

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y TEXTIL



**“USO DE EMULSION EPOXICA DE BASE AGUA COMO
ALTERNATIVA ECOLOGICA”**

INFORME DE SUFICIENCIA

PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE:

INGENIERO QUÍMICO

POR LA MODALIDAD DE ACTUALIZACIÓN DE CONOCIMIENTOS

PRESENTADO POR:

HUGO FERNANDO VÁSQUEZ CUESTAS

LIMA – PERÚ

2014

DEDICATORIA

El presente trabajo va dedicado:

A Dios, a mis padres Lucinda y Salomón

RESUMEN

La química de los epóxico-amina de base solvente ha sido durante mucho tiempo una opción principal para el uso en el mercado de imprimación anticorrosión y revestimientos de la industria en general, sobre todo cuando se necesita de endurecimiento por curado a temperatura ambiente. Estos sistemas epóxico-amina son elegidos por muchas razones, incluyendo la excelente resistencia química lograda a partir de una película de revestimiento reticulado y una excelente adhesión a diversos sustratos debido a la baja contracción del volumen durante el curado. La clave para el buen performance de los sistemas epóxico-amina está en las reacciones de reticulación que determinan propiedades especiales en el revestimiento.

El presente trabajo demuestra que es posible obtener epoxico de base agua con similares propiedades físico químicas, resistencia a la corrosión y acabado estético que su antecesor el epóxico de base solvente. Pero sobre todo por el bajo olor y contenido de VOC que lo convierte en una alternativa ecológica.

Como aporte importante se presentan los parámetros básicos a considerar, las principales pruebas según los estándares actuales para conseguir un recubrimiento de calidad y alto rendimiento.

Los limitantes que encontramos son principalmente: la variedad de parámetros en la formulación de la resina, los diferentes entornos y ambientes industriales que exigen pruebas reales en campo, con tiempos de exposición prolongados y la disponibilidad de equipos para las pruebas: Microscopía de fuerza atómica (AFM), Envejecimiento acelerado (Cámara de niebla salina), Espectroscopia (FTIR) y Cromatografía.

INDICE

	Página
I. INTRODUCCION	6
II. CONCEPTOS GENERALES	6
2.1. Pinturas	6
2.2 Polímeros termoestables	7
2.3. Tipos de pinturas	8
2.3.1. Acrílicas	8
2.3.2. Alquidicas	8
2.3.3. Epóxicas	9
2.3.4 Fenólicas	14
2.3.5 Poliuretanos	14
2.3.6 Ricas en zinc	14
2.3.7. Silicona alta temperatura	15
2.3.8. Vinilesteres	15
2.3.9. Poliureas	16
2.3.10 Polixiloxanos	16
2.4 Legislación nacional y estándares de calidad ambiental	17
2.5 Revisión de antecedentes y pruebas realizadas	19
2.6 Normas, métodos de control de calidad y análisis de datos	24

III.	DESARROLLO DE UNA EMULSION EPOXICA DE BASE AGUA	29
3.1	Formulación de recubrimiento	30
3.2	Análisis de las propiedades fisicoquímicas	31
3.3	Ensayos de envejecimiento acelerado	32
IV.	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	36
4.1	Conclusiones	36
4.2	Recomendaciones	37
V.	REFERENCIAS	38
VI.	ANEXOS	39
	Artículo científico	
	Estándar de Calidad Ambiental DS N° 003 -2008- MINAM	
	Hojas técnicas de proveedores de insumos	

I. INTRODUCCION

Los problemas derivados de la competencia a la que se enfrentan las empresas dedicadas a la elaboración de recubrimientos emulsionados en las diferentes industrias debido básicamente a la globalización de las economías, así como al constante aumento en el costo de los insumos para la elaboración de tales productos, obligan a dichas empresas a buscar alternativas que incrementen tanto la calidad como el buen desempeño de las formulaciones emulsionadas. Hoy en día es necesario contar con productos ecológicos que disminuyan el impacto ambiental, daños a la salud y que al mismo tiempo no afecten de manera significativa los costos de producción, de tal manera que los consumidores encuentren productos diferenciados de muy buena performance que por su aceptación sean capaces de captar mayores segmentos de este competido mercado.

El trabajo consistió en evaluar parámetros fundamentales y propiedades físico químicas en muestras aplicadas sobre placas de acero con la emulsión epoxico – poliamida base agua y con un epóxico poliamida base solvente, el objetivo fue demostrar que la pintura de emulsión epóxica base agua tiene propiedades equivalentes cuando es sometida a los mismos ensayos que el epóxico poliamida convencional, pero a diferencia de este último no emplea solventes orgánicos por lo cual constituye una alternativa ecológica.

II. CONCEPTOS GENERALES

2.1. Pinturas

Las pinturas consideradas desde un punto de vista físico químico, son un sistema disperso. Están constituidas por sólidos o mezcla de sólidos disueltos finamente divididos, dispersos en un medio líquido. Este sistema líquido aplicado en capas delgadas sobre una superficie, forma por secado una película sólida, adherente y continua. El sólido de una pintura está compuesto por resina y pigmento. La resina puede ser líquida (pinturas 100% sólidos) o sólida disuelta en un solvente. A la resina se le denomina vehículo no volátil y aporta las características de resistencia química, mecánica y física de la pintura. Al solvente se le denomina

vehículo volátil y debe ser capaz de disolver en todas proporciones a la resina o vehículo no volátil. En su composición, las pinturas llevan incorporados aditivos que son elementos que se agregan en pequeña cantidad y entregan propiedades específicas en cuanto a reología, tensión superficial, secado, resistencia a la radiación UV, estabilidad al almacenamiento, etc. Parte importante del know-how del fabricante de pintura viene dado precisamente en el manejo y conocimiento de estos aditivos. La figura 1 muestra la composición general de una pintura.

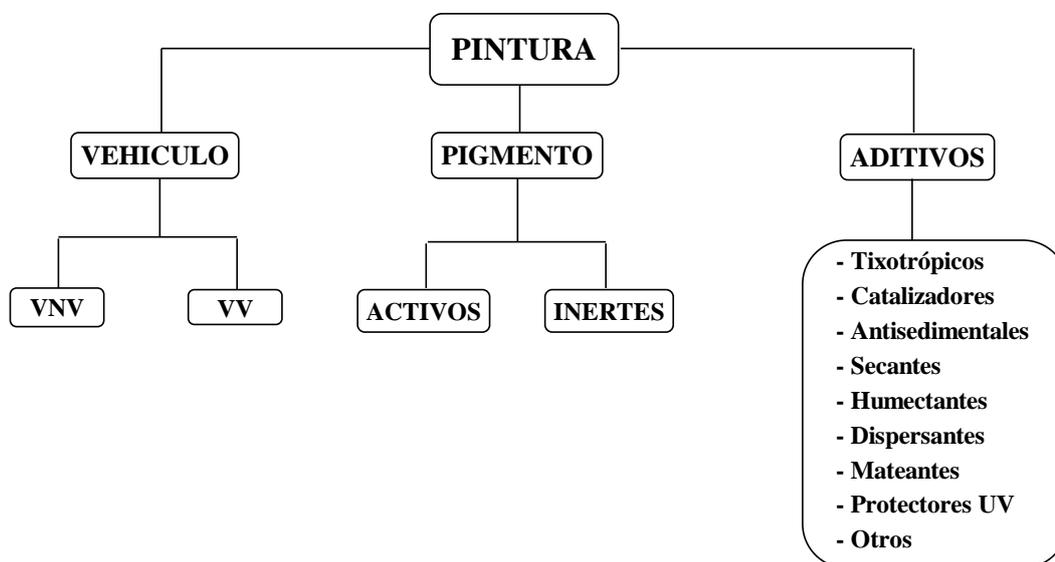


Figura 1. Composición general de una pintura.

Nota. Fuente: Sidgman, R. (2010). Seminario de pinturas y revestimientos (p. 99). Codelco Chile

2.2. Polímeros termoestables

La característica común de los termoestables es que las moléculas contienen un resto químico que es capaz de experimentar una reacción química para formar un tipo específico de enlace denominado reticulación. Dependiendo de cómo muchos de estos grupos funcionales están en un monómero, la química se puede adaptar para conseguir propiedades físicas totalmente específicas luego del curado final. El epóxico es un termoestable muy común que se utiliza en una variedad de aplicaciones como pinturas industriales, adhesivos de bajo costo simple, alta

ingeniería de adhesivos eléctricamente conductores, y a los materiales compuestos estructurales con muy alta resistencia. Los tipos más comunes de polímeros termoestables son:

- Epóxico
- Poliéster insaturado
- Esteres de vinilo
- Fenólicos
- Poliuretanos

2.3. Tipos de pinturas

La diversa cantidad de componentes da lugar a la creación de un extenso mercado de recubrimientos orgánicos enfocados para su uso en ambientes marinos, industriales y rurales, presentando características especiales para cada uno de estos ambientes ver tabla 1. Es por eso que existen pinturas de tipo alquídicas, epóxicas, fenólicas, etc., las cuales brindan una protección contra todo este tipo de condiciones. Este tipo de pinturas están referidas al tipo de resina utilizada en ellas, la cual define sus propiedades.

2.3.1 Acrílicas

Pueden formularse a partir de resinas termoplásticas. Las resinas están formadas de polímeros de acrilato, predominando el polimetil metacrilato y polietil acrilato. Son excepcionalmente estables al deterioro causado por el oxígeno y la luz ultravioleta. Las resinas acrílicas, particularmente los metacrilatos son un poco resistentes a bases y ácidos, y moderadamente resistentes a los agentes corrosivos, gases y humos industriales.

2.3.2 Alquídicas

Son tal vez las resinas sintéticas más importantes. Los recubrimientos fabricados a partir de resinas alquídicas poseen buena fluidez y homogeneidad. Se emplean mucho en acabados de calidad superior en casi todas las clasificaciones de recubrimientos industriales, de superficie y conservación. Se componen de poliésteres y ácidos, combinados químicamente con aceites en distintas proporciones. El anhídrido ftálico es el principal ácido policarboxílico usado en

este tipo de resinas, aunque se encuentran otros como el ácido maleico, succínico, isoftálico, tereftálico, por mencionar algunos.

Tabla 1

Características presentadas por los recubrimientos orgánicos

Propiedades fisicoquímicas	Especificaciones técnicas
Resistencia a la corrosión	Densidad
Resistencia a la luz	Viscosidad
Resistencia a la abrasión	Sólidos en peso
Resistencia a la temperatura	Sólidos en volumen
Flexibilidad	Rendimiento teórico
Adherencia	Espesor recomendado
Dureza	VOC
Brillo	Métodos de aplicación
Resistencia a los ácidos	Tiempo de secado
Resistencia al agua	
Resistencia a los álcalis	
Resistencia a los disolventes	
Resistencia a la gasolina	
Resistencia a la humedad	

Nota. Fuente: Sidgman, R. (2010). Seminario de pinturas y revestimientos (p. 18). Codelco Chile

Entre los aceites utilizados en diversas proporciones para poder producir las resinas se encuentran el de linaza, soja, ricino y algodón.

Los compuestos alquídicos de ftalato de glicérido con aceites oxidantes puros constituyen el grupo más importante y el más utilizado de todas las resinas alquídicas debido a su notable y excepcional combinación de propiedades, además que con frecuencia se mezclan con otros productos tales como las amino resinas para mejorar su velocidad de curado o secado, dureza y duración.

2.3.3 Epóxicas

Con este tipo de resinas es posible elaborar recubrimientos que al aplicarlos presentan buena adherencia, flexibilidad, tenacidad, dureza, brillo y resistencia a

la abrasión. La mayoría se fabrican a partir de bisfenol A y epíclorhidrina en proporciones variables, dependiendo del producto deseado. No polimerizan por sí solas, por lo que necesitan catalizadores, tales como aminas en pequeños porcentajes u otros materiales reactivos en porcentajes mayores, tales como poliaminas o poliamidas.

- Poliaminas: Estas resinas son más duras y menos flexibles que otras, sin embargo sus propiedades disminuyen al aplicarse en condiciones de humedad elevada. Requieren siete días de secado para poder obtener todas sus propiedades.
- Aminas: Son parcialmente resistentes a sales, ácidos y solventes orgánicos.

La formación de la capa presenta gran permeabilidad en comparación con otros epóxicos.

- Poliamidas: Presentan cierta resistencia a sales, ácidos, álcalis y solventes orgánicos, sin embargo presentan mejor resistencia al agua, excelente adherencia, brillo, dureza y resistencia a la abrasión.

2.3.3.1 Reacción de adición nucleófila en los epóxicos:

- Los epóxidos son mucho más reactivos que los éteres simples debido a la tensión del anillo.
- Los nucleófilos atacan el electrófilo C del enlace CO haciendo que se rompa, lo que resulta en la apertura del anillo.
- Apertura del anillo alivia la tensión del anillo.
- Los productos son típicamente dos alcoholes sustituidos.
- Los epóxidos pueden reaccionar con una amplia gama de nucleófilos

Nucleófilos reactivos se fijan en el extremo menos impedido estéricamente del epóxido en una reacción de tipo SN₂ que resulta en la formación del alcohol más sustituido. Otra forma de pensar acerca de esto es que un nucleófilo está en busca de un "carbono solo". El nucleófilo amina tiene una alta densidad de electrones del par de electrones solitario en el nitrógeno y el carbono sin obstáculos sobre el epoxi anillo tiene la densidad de electrones baja (el oxígeno tiene una estructura incompleta, le faltan dos electrones para completar el octeto, es por ello que puede

adquirir dos electrones del carbono, transformándose en un carbono electrofílico). Echemos un vistazo más de cerca en cómo epoxi se reticula por una diamina. Electrones de la diamina atacan el carbono electrofílico junto al oxígeno de epóxido, dando como resultado una carga negativa en el oxígeno y una carga positiva en el nitrógeno ver figura 2.

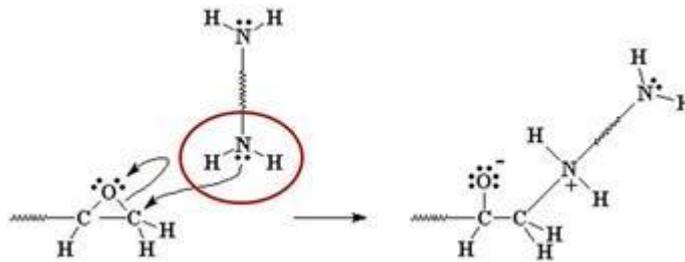


Figura 2. Ataque del nucleófilo

Nota. Fuente: Gotro, J. (2014). Química del curado epoxico: Nucleófilos en acción. Recuperado de <http://polymerinnovationblog.com/epoxy-cure-chemistry-part-4-nucleophiles-action/>

El par de electrones del oxígeno abstrae un átomo de hidrógeno del nitrógeno amoniacal, obteniendo un grupo alcohol y un grupo amina ver figura 3 (reforma el nucleófilo que puede reaccionar con otro grupo epoxi).

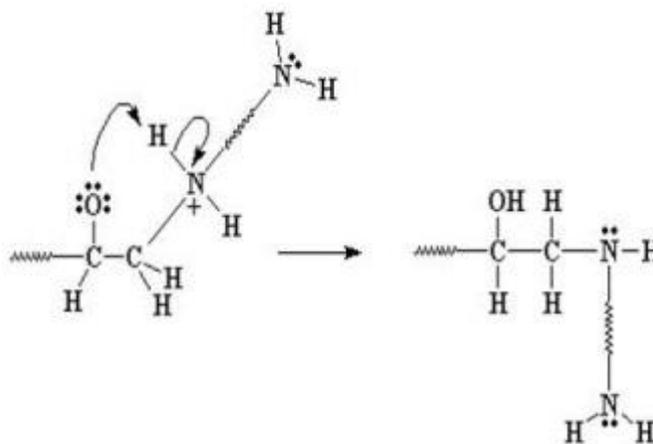


Figura 3. Obtención de alcohol y amina secundaria

Nota. Fuente: Gotro, J. (2014). Química del curado epoxico: Nucleófilos en acción. Recuperado de <http://polymerinnovationblog.com/epoxy-cure-chemistry-part-4-nucleophiles-action/>

Otra amina (nucleófilo) añade a otro grupo epoxi formando una amina terciaria, ver figura 4 (que ya no reactiva, ya que no tiene un hidrógeno activo).

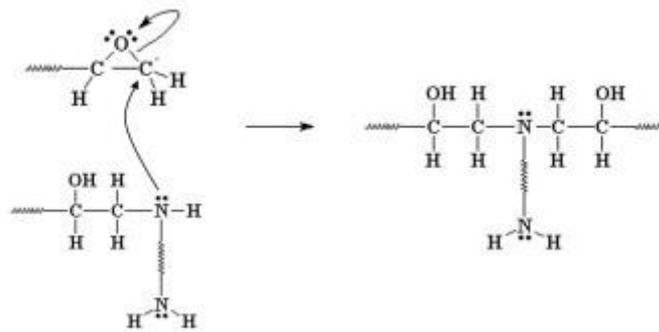


Figura 4. Formación de amina terciaria

Nota. Fuente: Gotro, J. (2014). Química del curado epoxico: Nucleófilos en acción. Recuperado de <http://polymerinnovationblog.com/epoxy-cure-chemistry-part-4-nucleophiles-action/>

Dos más grupos epóxido añadir a la amina en el otro extremo de la diamina, atando juntos dos cadenas epoxi crecimiento y la formación de una reticulación, ver la figura 5 (óvalo rojo).



Figura 5. Formación de reticulación

Nota. Fuente: Gotro, J. (2014). Química del curado epoxico: Nucleófilos en acción. Recuperado de <http://polymerinnovationblog.com/epoxy-cure-chemistry-part-4-nucleophiles-action/>

Las diaminas pueden formar cuatro enlaces ($f = 4$ para la mayoría de diaminas) para que puedan construir una red de forma rápida. Con la reacción continua de aminas y resinas epoxi, el peso molecular aumenta dramáticamente junto con las reacciones de reticulación da como resultado una red altamente reticulada como se puede ver en la figura 6.

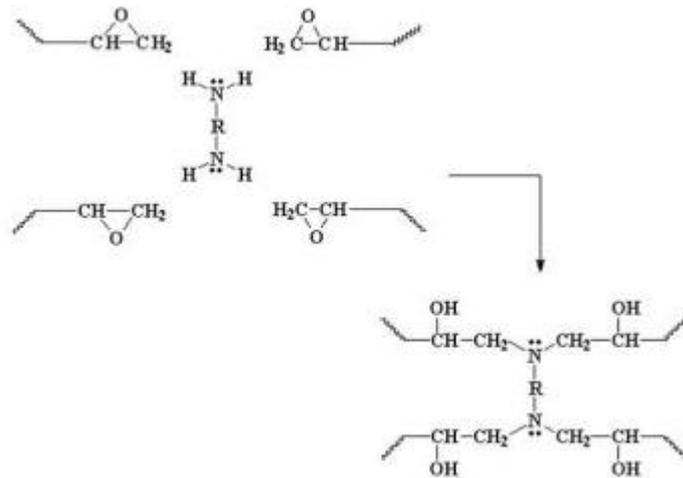


Figura 6. Enlaces de la diamina

Nota. Fuente: Gotro, J. (2014). Química del curado epoxico: Nucleófilos en acción. Recuperado de <http://polymerinnovationblog.com/epoxy-cure-chemistry-part-4-nucleophiles-action/>

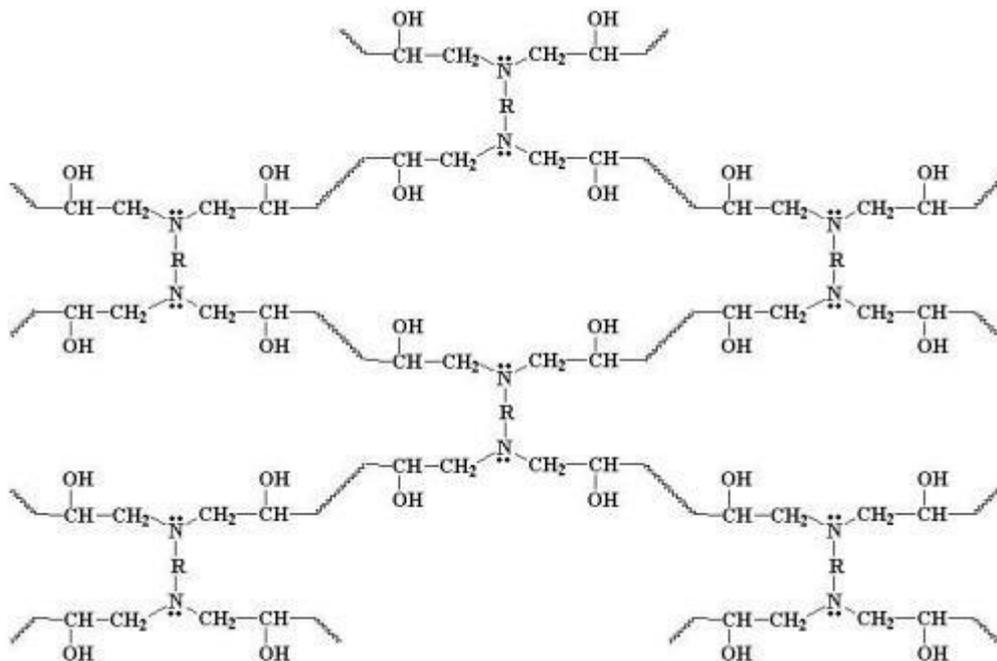


Figura 7. Red altamente reticulada

Nota. Fuente: Gotro, J. (2014). Química del curado epoxico: Nucleófilos en acción. Recuperado de <http://polymerinnovationblog.com/epoxy-cure-chemistry-part-4-nucleophiles-action/>

En la figura 7 la R en la diamina puede ser una variedad de estructuras químicas de cadenas alifáticas a cadenas altamente aromáticas como 4,4 diaminodifenilsulfona (DDS) utilizado en materiales compuestos estructurales. Como se discutió previamente, también hay una amplia gama de resinas epoxi (alifáticos y aromáticos), que también se puede utilizar para adaptar la estructura y propiedades de red.

2.3.4 Fenólicas

Son obtenidas a partir del fenol que reacciona con el formaldehído, esto en esencia, ya que se pueden formar distintos tipos de resinas como, fenólicas termoplásticas y fenólicas termoestables, modificando la cantidad de fenol y formaldehído, además de emplear distintos catalizadores. Presentan un secado rápido, buen aspecto, resistencia a la humedad y agentes químicos, sus inconvenientes son la pérdida de color o tendencia a amarillear después de ser aplicadas.

2.3.5 Poliuretano

Con este tipo de pinturas es posible fabricar acabados con un alto grado de tenacidad y resistencia a los agentes atmosféricos, a la corrosión, abrasión y agentes químicos. Se fabrican a partir de isocianatos, principalmente diisocianato de tolueno (DIT), mejorando las propiedades de los aceites secantes. La introducción de enlaces de uretano en las moléculas del aceite secante aumenta la dureza y resistencia a la abrasión y forma una nueva clase de vehículos conocidos como aceites de uretano, estos forman buenos barnices de exteriores e interiores, pinturas de mantenimiento y acabados marinos.

2.3.6 Ricas en zinc

Fueron diseñadas inicialmente para proporcionar protección galvánica al acero, pero se ha observado que proveen excelente protección catódica a estructuras de acero después de ser fabricadas.

El metal se encuentra protegido de dos formas contra la corrosión, la primera consiste en una protección preventiva de tipo barrera contra el oxígeno y el agua. El segundo caso se presenta con el zinc, ya que éste al ser un material más noble que el acero se comporta como un ánodo de sacrificio, por lo que el zinc se corroe

pero no el metal al estar en contacto con el medio ambiente, existiendo una formación de hidróxido de zinc y carbonato.

El recubrimiento orgánico de zinc tiene un menor tiempo de vida que los recubrimientos inorgánicos de zinc, aunque es más fácil su aplicación y preparación superficial.

Entre las principales características ofrecidas por los recubrimientos orgánicos se tiene por supuesto la resistencia a la corrosión, a la luz, etcétera.

2.3.7. Silicona alta temperatura.

Son resinas que poseen gran resistencia a la oxidación y baja tensión superficial. Su alta resistencia a la oxidación le confiere excelentes propiedades de resistencia al exterior y a exposición a altas temperaturas.

Algunas curan con la humedad y otras requieren temperatura de curado entre 200 y 250°C antes de colocarse en operación.

2.3.8. Vinilesteres

Se obtienen por reacción entre resinas epóxicas y ácido metacrílico, formando los polímeros vinilésteres, de alta resistencia química y mecánica.

Estas resinas curan vía radicales libres mediante el empleo de un agente iniciador de tipo peróxido (peróxido de metil etil cetona o de benzoilo) y un agente catalizador en base a naftenato u octoato de cobalto. Pueden fabricarse FRP; morteros; pinturas; revestimientos y sellantes.

Presentan mayor resistencia química que los poliésteres. Contienen solvente reactivo que polimeriza y queda formando parte del revestimiento. Cuando se aplica como pintura y se extiende sobre la superficie, parte de este solvente reactivo se evapora por lo que no se les debe catalogar como 100% sólidos.

El solvente reactivo empleado es el estireno, que es un solvente de alta toxicidad por lo que el producto debe aplicarse con protectores adecuados.

Los vinilésteres son una familia de productos, existen resinas de mayor flexibilidad; otras más reticuladas y de mayor resistencia química y a la temperatura; etc.

A la capa de terminación del sistema vinilester debe incorporarse ceras parafínicas para disminuir la evaporación del estireno y minimizar el contacto del oxígeno

con el iniciador peróxido por cuanto inhibe la acción de estos, quedando el revestimiento con tack y un grado de cura no adecuado. Debido a esto, en trabajos de mantención la adherencia de las pinturas sobre vinilésteres curados es deficiente y requiere un lijado energético previo hasta eliminar completamente la cera parafínica que se encuentre en la superficie.

2.3.9 Poliureas

Productos de dos componentes, de secado en segundos por lo que requieren el empleo de equipos pluricomponentes. Estos equipos permiten el ingreso de los componentes en forma separada, juntándose ambos en la boquilla de la pistola.

El ideal es que la relación de mezcla de los productos sea 1:1 para evitar problemas de desbalance estequiométrico por concepto de pequeñas diferencias de flujo. El nombre poliurea se debe al producto de reacción entre un isocianato y una amina. Al igual que el caso de los poliuretanos, la poliurea puede ser de tipo aromática o alifática. Las alifáticas presentan gran resistencia a la radiación UV en cambio las aromáticas amarillean y pierden brillo. Como contraparte, las poliureas aromáticas presentan mayor resistencia química e impermeabilidad.

Las poliureas aromáticas presentan mucha mayor reactividad que las alifáticas. Es un excelente producto impermeabilizante de losas, techos y pisos.

Son productos que se aplican a muy alto espesor y requieren preparar la superficie mediante chorro abrasivo a metal casi blanco, rugosidad entre 70 y 90 micrones, con perfil de terminación del tipo anguloso y dentado. Ambas requieren la aplicación de un imprimante epóxico especialmente formulado para estos productos.

2.3.10. Polixiloxanos

Al contrario del común de las resinas que se emplean en pinturas que son de tipo orgánicas, los polisiloxanos presentan una cadena principal formada por un polímero inorgánico en base a enlaces silicio-oxígeno, sin presencia de átomos de carbono. Este enlace es altamente estable y permite obtener productos de mayor resistencia a la oxidación y a la temperatura. Los polisiloxanos reúnen propiedades de resistencia a la radiación uv, retención de brillo y color así como resistencia química superior al poliuretano pero es menos flexible. Existen

polisiloxanos epóxicos, acrílicos e híbridos entre estos. También existen de tipo uretano pero no tienen mayor aplicación. Para mejorar las características de flexibilidad, los polisiloxanos epóxicos se pueden formular con un elastómero en base a un caucho especial. El tipo de polisiloxano para un determinado proyecto se debe definir de acuerdo al tipo de exigencia y condición de aplicación. No debe emplearse en inmersión permanente. Pueden emplear un imprimante epóxico o bien puede aplicarse directamente sobre el sustrato. Requieren una preparación de superficies mínima en base a chorro abrasivo a metal casi blanco.

2.4. Legislación nacional y estándares de calidad ambiental

La Ley General del Ambiente, establece que toda persona persona tiene el derecho irrenunciable a vivir en un ambiente saludable, equilibrado y adecuado para el pleno desarrollo de la vida, y el deber de contribuir a una efectiva gestión ambiental y de proteger el ambiente, asegurando la salud de las peronas, la conservación de la biodiversidad y aprovechamiento de los recursos par el desarrollo del país. Para ello se establecen estándares o parámetros de control y protección ambiental. A continuación los principales reglamentos:

- Ley N° 28611 - Ley General del Ambiente, publicada el 15 de octubre de 2005
- Ley N° 27446 - Ley del Sistema Nacional de Evaluación del Impacto Ambiental Publicada el 23 de abril de 2001
- Decreto Supremo N° 074-2001-PCM - Reglamento de Estándares Nacionales de Calidad Ambiental del Aire, publicado el 24 de junio de 2001
- Decreto Supremo N° 003-2008-MINAM - Aprueban Estándares Nacionales de Calidad Ambiental para Aire, publicado el 22 de agosto de 2008

Insumos químicos y productos fiscalizados

- Ley N° 28305 – Ley de control de Insumos Químicos y Productos Fiscalizados Publicada el 29 de julio de 2004

- Decreto Supremo N° 053-2005-PCM - Aprueban Reglamento a la Ley N° 28305 que regula el control de Insumos Químicos y Productos Fiscalizados Publicada el 28 de julio de 2005

Normativas internacionales para compuestos orgánicos volátiles

La Unión Europea define el termino COV como "Cualquier compuesto orgánico con un punto de ebullición menor a 250 °C y presión de vapor mayor que 0.01 kPa a 20 °C. Esta definición solamente considera la volatilidad del disolvente en la clasificación. También, la UE requiere que un compuesto se encuentre en la lista EINECS (European Inventory of Existing Commercial Substances) que incluye los compuestos registrados como materiales industriales de composición peligrosa y conocidos efectos nocivos sobre la salud. Como la UE, EE.UU. tienen una definición de no volatilidad, pero en este último es más restrictiva. La regla que determina la clasificación de un COV en EE.UU. es la regla 24 de la EPA (Environmental Protection Agency): "El porcentaje de material que no se evapora después de una hora a una temperatura de 110 °C no es volátil" y considera COV < 100 g/L; 0.83 lb/gal. Sumado a la volatilidad de un compuesto, las leyes de EE.UU. permiten considerar la contribución de un material a la contaminación del aire. Como se sabe, la generación de ozono troposférico requiere la presencia de COV y óxidos de nitrógeno (NOx) en el aire, en la presencia de luz solar y calor. Es así como EE.UU. tiene una segunda definición de COV: "Cualquier componente orgánico que participa en las reacciones fotoquímicas atmosféricas, excepto aquellos designados por la EPA que poseen una reactividad fotoquímica despreciable".

3.1.1. Performance de adhesión y protección de la corrosión

Se han comparado varios sistemas epoxi/amina a base agua con equivalentes en base solvente. El tipo de endurecedor de amina ha sido considerado por su contribución a la adhesión en diferentes sustratos metálicos.

La cantidad de endurecedor y el tipo de pigmentos anticorrosión también fueron evaluados por su efecto en el rendimiento en un sistema epoxi amina de base agua.

2.5 Revisión de antecedentes y pruebas realizadas

2.5.1 Formulación del recubrimiento

Se ha presentado una resina epóxica con fosfato de zinc como pigmento inhibidor de corrosión y el correspondiente endurecedor amina, la emulsión es usada como imprimante anticorrosivo tiene protección inhibidora y barrera a la vez como se puede ver en la tabla 2.

En la tabla 3 se presenta una resina epóxica con polvo de zinc, la emulsión al formar la película seca actuará como una protección catódica debido al potencial de oxidación del zinc.

2.5.2 Pruebas para comprobar el performance del sistema empleado

Sorprendentemente, los epóxicos en base agua (principalmente los basados en dispersiones de resinas sólidas) parecen tener un mejor nivel de adherencia en comparación con los productos a base de disolventes, ver figura 8.

Un método crítico para verificar el comportamiento de la anticorrosión es emplear una prueba de corte después de la niebla salina o exposición cámara de humedad. Con este método de ensayo se encontró que sobre sustratos críticos, como el acero galvanizado o de aluminio, el nivel de adhesión es significativamente influenciado por la cantidad de endurecedor usado en la formulación, ver figura 9.

La razón principal de este hallazgo es probablemente debido al hecho de que las reacciones de reticulación entre los grupos epoxi de las dispersiones y los hidrógenos activos del endurecedor de amina, en los sistemas a base de agua, no están alcanzando el mismo nivel que en los sistemas libres de disolventes o de disolvente ver figura 10. En este escenario seguirán existiendo un nivel de no reaccionado (hidrofílicos) endurecedor amina que queda en la película dando como resultado el aumento de la polaridad de la película de recubrimiento. Estos sitios polares permitirían la interacción con los iones y agua. Parece razonable, que los mejores resultados con un sistema de amina epoxi a base de agua específico en niebla salina o exposición cámara de humedad se obtiene con un menor nivel de endurecedor de amina que sugieren solo estequiometría ver figura 11.

Tabla 2***Formulación de imprimante anticorrosivo base agua***

Parte A	kg
Propilenglicol monometileter	12.0
Propilenglicol n-butileter	12.0
Pigmento Dispersante	9.0
Siloxano antiespumante	1.0
Resina base agua 3	205.0
Óxido de hierro	36.0
Mica	5.0
Sulfato de bario	36.0
Micro esferas cerámicas	36.0
Wollastonita	54.0
Fosfato de zinc	49.0
Resina epóxica 3	25.0
Agua	22.0
Total	502.0

Parte B	kg.
Endurecedor Amina 2	50
Agua	14
Total	64

Nota. Fuente: Gummerson, J., & Gerlitz, A. (Febrero, 2004). Avances en epóxicos base agua 2k. Simposio Internacional de recubrimientos base agua 2004, Nueva Orleans, USA.

Tabla 3***Formulación de epóxico base agua con Zinc***

Parte A	kg.
Propilenglicol monometileter	37.0
Agente dispersante	4.0
Sílica espesante	5.0
Polvo de zinc super fino	900.0
Tamiz molecular	3.0
Resina epóxica base agua 4	100.0
Total	1049.0

Parte B	kg.
Endurecedor poliamina base agua 3	16.0
Goma xantana	2550.0
Ácido acético	0.25
Agua	85.0
Total	2651.25

Nota. Fuente: Gummerson, J., & Gerlitz, A. (Febrero, 2004). Avances en epóxicos base agua 2k. Simposio Internacional de recubrimientos base agua 2004, Nueva Orleans, USA.

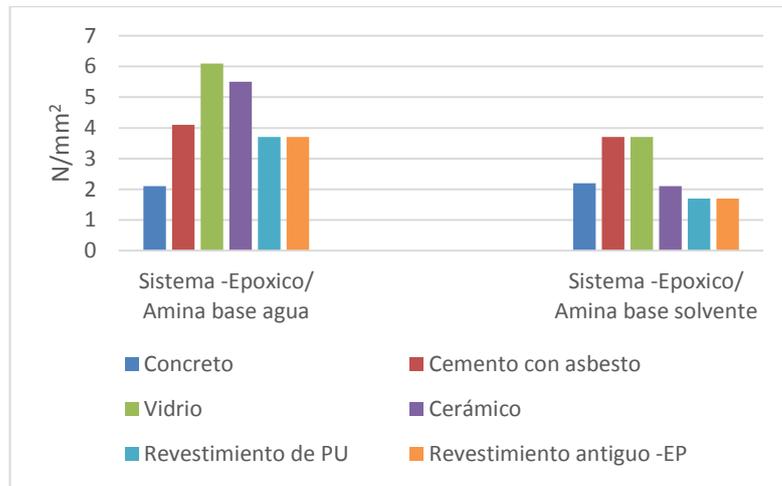


Figura 8. Comparación de adhesión de sistemas epóxico / amina de base agua y base solvente sobre varios sustratos.

Nota. Fuente: Gummerson, J., & Gerlitz, A. (Febrero, 2004). Avances en Epóxicos Base Agua 2k para Servicio Pesado. Simposio Internacional de Recubrimientos Base Agua 2004, Nueva Orleans, USA.

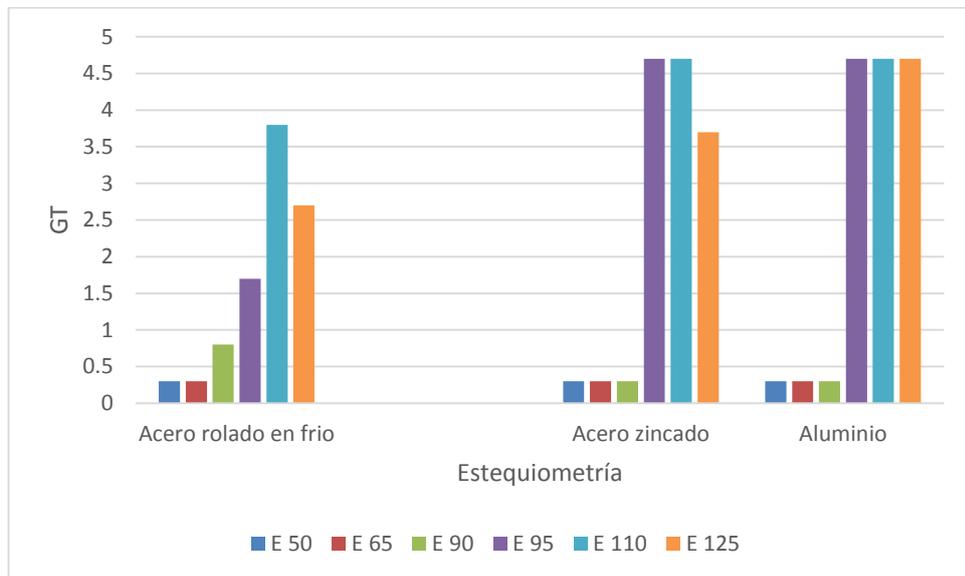


Figura 9. Adhesión con Prueba Gardner (Epóxico/ Amina Sistema 1 para diferentes sustratos)

Nota. Fuente: Gummerson, J., & Gerlitz, A. (Febrero, 2004). Avances en Epóxicos Base Agua 2k para Servicio Pesado. Simposio Internacional de Recubrimientos Base Agua 2004, Nueva Orleans, USA.

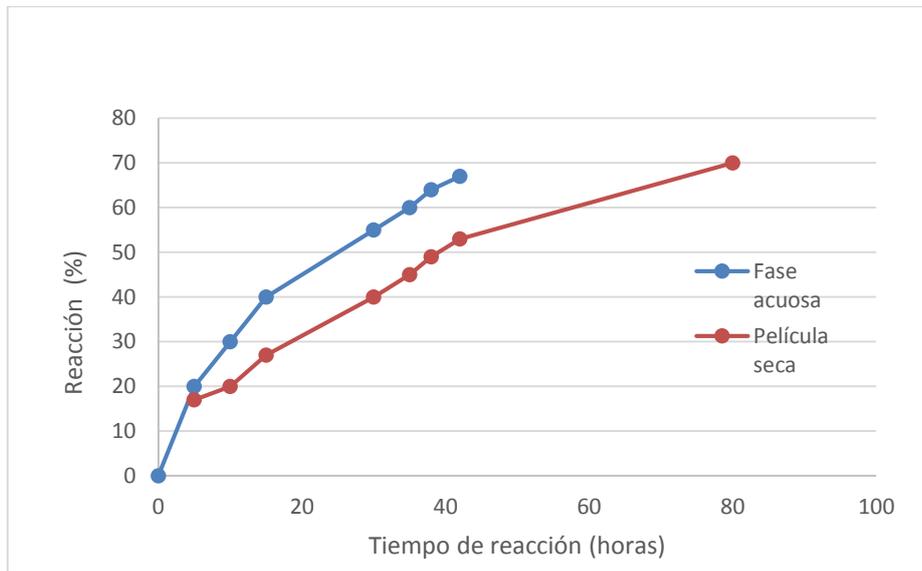


Figura 10. Tasa de reacción de Dispersión Epóxica con Endurecedor Amina (Sistema 1 base agua) en fase acuosa y película seca

Nota. Fuente: Gummerson, J., & Gerlitz, A. (Febrero, 2004). Avances en Epóxicos Base Agua 2k para Servicio Pesado. Simposio Internacional de Recubrimientos Base Agua 2004, Nueva Orleans, USA.

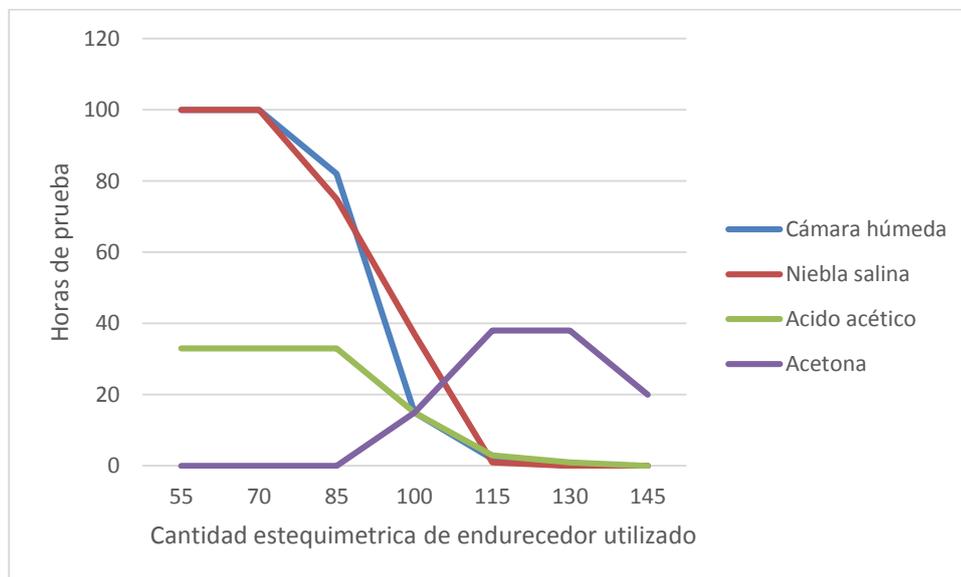


Figura 11. Performance del Sistema 1 Epóxico / Amina como función de la cantidad de Endurecedor Amina

Nota. Fuente: Gummerson, J., & Gerlitz, A. (Febrero, 2004). Avances en Epóxicos Base Agua 2k para Servicio Pesado. Simposio Internacional de Recubrimientos Base Agua 2004, Nueva Orleans, USA.

2.6. Normas y métodos de control de calidad

A continuación se describen las normas y métodos empleados en el control de calidad de las pinturas. Las pruebas realizadas para el presente estudio se efectuaron en instalaciones de la empresa Revesquim S.R.L.

La descripción de cada método abajo indicado corresponde a un resumen general de las respectivas normas.

a) Sólidos en volumen (ASTM D-2697).

Se pesa y determina el volumen de un disco de acero inoxidable. Se reviste con la muestra de pintura y una vez seca se pesa en aire y en un líquido de densidad conocida, el volumen es igual a la razón entre la diferencia de peso entre los dos medios dividido por la densidad del líquido desplazado. La selección del líquido depende del tipo de pintura a ensayar. De las mediciones de peso y volumen del disco antes y después de pintado es posible calcular el peso y volumen del film de pintura seca. Con la densidad y sólidos en peso de la pintura líquida se calcula el volumen de pintura líquida depositada en el disco. Los sólidos por volumen se determinan dividiendo el volumen de pintura seca por el volumen de pintura líquida y multiplicando por 100. Como método rápido e indicativo del rango de sólidos en volumen de la pintura, se recomienda aplicarla sobre una plancha de acero lisa, mediante aplicador de 100 micrones húmedo (comprobar espesor húmedo), dejar secar y medir espesor seco. Los sólidos en volumen se calculan por la siguiente relación:

$$S_v = \frac{\text{Espeso seco}}{\text{Espeso húmedo}} \times 100$$

b) Determinación de brillo (ASTM C-584).

Este método establece el brillo de una pintura o barniz mediante un instrumento normalizado, empleando un haz luminoso que incide sobre la muestra patrón a un

ángulo de 60°. Para productos de bajo brillo debe emplearse el instrumento a un ángulo de 20°.

c) Determinación del poder cubriente (ASTM D-344).

Este método consiste en aplicar la pintura sobre una tarjeta de contrastes en colores blanco y negro. La aplicación se efectúa a diferentes espesores húmedo y se determina el espesor húmedo necesario que requiere la pintura para cubrir en seco los contrastes de la tarjeta.

d) Determinación del descuelgue (ASTM D-4400).

El descuelgue corresponde al espesor húmedo máximo que puede ser aplicada la pintura en una superficie vertical sin mostrar signos de chorreo o formación de cortina. La norma ASTM D-4400 especifica el método para evaluar esta propiedad e indica lo siguiente: Homogenizar la pintura y estabilizar en 23°C. Verter parte de ésta sobre un extremo de una placa de vidrio y arrastrarla hacia el otro extremo mediante un extensor graduado para diferentes espesores húmedo. Poner la placa de vidrio en posición vertical y mantenerla hasta observar en qué punto comienza a descolgar. Reportar el espesor húmedo en el cual se inicia el descuelgue.

e) Determinación de densidad (ASTM D-1475).

Se emplea un picnómetro de capacidad estándar ambientado a 25° C. Se llena con la pintura debidamente ambientada a 25° C, cuidando haber evacuado totalmente el aire que pueda traer la pintura. Se pesa su contenido, se le resta el peso del picnómetro y se divide por el volumen del picnómetro. La densidad se obtiene por la razón entre el peso y el volumen de pintura contenida en el picnómetro.

f) Determinación de la adherencia (ASTM D-4541).

Consiste en aplicar la pintura sobre un sustrato de acero carbono preparado con chorro abrasivo a metal casi blanco. Una vez seca la pintura se pega sobre esta un

dolly de tamaño estandarizado. Curado el adhesivo se tracciona el dolly en forma normal a la superficie y se mide la carga necesaria hasta soltarlo.

La adherencia corresponde a la fuerza necesaria para despegar el dolly.

En este ensayo es fundamental indicar la forma como se despegó el dolly. Si es a la base completa, entre capas de pintura, parte de la pintura y parte al metal o cedió el adhesivo.

g) Determinación de la adherencia (ASTM D-3359).

La norma establece 2 métodos, método A y método B.

El método A especifica un corte en X sobre la pintura, que debe penetrar hasta la base metálica. Los ángulos de encuentro de la X deben ser entre 30 y 45°. Se adhiere una cinta normalizada en torno a la cruz, la cual se tira abruptamente. Se analiza el área de la cruz y la cinta. Una adherencia óptima se obtiene cuando no existe traspaso de pintura a la cinta.

El método B consiste en un reticulador de seis cuchillas, separadas en forma equidistante entre ellas, a una distancia que depende del espesor. Espesores hasta 2 mils emplean 1 mm de separación entre cuchillas, espesores entre 2 y 5 mils emplean 2 mm de separación entre cuchillas y para espesores mayores a 5 mils se emplea el método A.

El reticulador se hace incidir 2 veces sobre la pintura, una perpendicular a la otra, generando 25 cuadrados idénticos. Finalmente se adhiere una cinta normalizada sobre el cuadriculado y se tira abruptamente. Informar la adherencia según lo que establece la norma.

h) Determinación de la dureza (ASTM D-3363).

Sobre una probeta de acero, pintada con la pintura a analizar, seca y dura, se hace incidir lápices de diferente dureza, a un ángulo de 45°. El lápiz debe moverse alejándose del operador, hacia delante los grados son los siguientes:

6B - 5B - 4B - 3B - 2B - B - HB - F - H - 2H - 3H - 4H - 5H - 6H

Menor Dureza

Mayor Dureza

i) Determinación del tiempo de secado (ASTM D-1640).

Los ensayos de tiempos de secado deben efectuarse a una temperatura ambiente de 23 ± 2 °C y una humedad relativa de $50 \pm 5\%$, con las probetas en posición horizontal. A menos que se exija otro espesor, el espesor húmedo de ensayo será 60 micrones. El tiempo de secado al tacto es el tiempo en que al hacer incidir un dedo sobre la pintura fresca no se observe traspaso de pintura al dedo, aun cuando se encuentre con tacky. El tiempo de secado duro es el tiempo que al presionar con el dedo pulgar sobre la pintura y girarlo en 90° no se observa remoción de esta.

j) Determinación del grado de molienda (ASTM D-1210).

Este ensayo establece el tamaño de las partículas de pigmento que forma parte de la pintura.

El procedimiento indica que la pintura bien homogenizada, es vertida sobre el extremo más profundo de un grindómetro estandarizado desde 100 a 0 micrones. La pintura depositada es arrastrada mediante una cuña terminada en punta, hasta el otro extremo del grindómetro y se observa la zona del grindómetro en que se comienza a notar los primeros puntos en cierta concentración.

El grado de molienda se expresa en una escala de 0 a 8, donde el 0 corresponde a una molienda de 100 micrones y 8 a una de 0 micrones.

k) Determinación de la flexibilidad (ASTM D-522).

La pintura debe ser aplicada sobre una probeta metálica de 0.8 mm de espesor.

Dejar secar y curar durante al menos 3 días a temperatura de 23 ± 2 °C y se dobla la probeta metálica en un mandril cónico.

Al momento de colocar la probeta en el mandril, debe envolverse en un papel lubricado con talco.

Se observa la presencia de información de grietas desde el sector más curvado al menos curvado. El resultado se entrega en términos de porcentaje de elongación.

l) Ensayos de envejecimiento acelerado.

Para corroborar la capacidad de resistencia de una pintura o esquema de pintura o en caso de falla de la pintura, se puede someter a uno o más de los siguientes ensayos de envejecimiento acelerado:

Resistencia a la niebla salina (ASTM B-117): Este ensayo permite evaluar la capacidad que ofrece una pintura o sistema de pintura a retardar el avance de la corrosión. Se utiliza una cámara hermética conteniendo una solución acuosa de cloruro de sodio al 5%, que se calienta manteniendo un ambiente temperado a 35°C.

Resistencia a la condensación de humedad (ASTM D-1735): Este ensayo es uno de los métodos descritos por la ASTM, que permite evaluar la resistencia a la absorción de humedad que presenta una pintura o esquema de pintura.

Puede utilizarse la misma cámara que el ensayo de niebla salina, pero en lugar de una solución salina se emplea agua potable a una temperatura de 35°C.

Resistencia a la radiación uv (ASTM D-4587): Este ensayo consiste en exponer la pintura a una lámpara que emite radiación a longitudes de ondas en la región uv del espectro, en un ambiente saturado de humedad. Permite evaluar la capacidad que posee una pintura para mantener el brillo y color durante su vida en servicio al estar expuesta al sol.

Se determina la degradación del color, pérdida de brillo y alteración de otras propiedades respecto de la misma pintura no expuesta.

Resistencia química (ASTM D-3912): Este ensayo permite evaluar en forma acelerada la resistencia de la pintura a un determinado agente químico. Existen ensayos de corto plazo (5 días) y largo plazo (180 días).

III. DESARROLLO DE UNA EMULSION EPOXICA DE BASE AGUA

Para la realización de las muestras se prepararon planchas de acero de 2 mm de espesor con dimensiones de 3" de ancho x 6" de largo, estas planchas fueron sometidas a una limpieza abrasiva al metal blanco para eliminar contaminantes y óxido.

La resina preparada para la emulsión fue hecha según la composición que muestra la tabla 3.1. Se prepararon muestras de emulsión epoxico amida base agua de 200 ml con relación de mezcla en volumen de 2:1 y otra de 3:1.

Para el contraste también se preparó 200 ml de una emulsión epóxica amida base solvente con relación de mezcla en volumen de 3:1.

La aplicación se realizó usando rodillo de velour y pelaje 4mm y pistola con equipo de aspersion. Las cantidades de dilución fueron aprox. 10% en volumen tanto de agua como de diluyente orgánico.

El espesor del recubrimiento fue de dos capas de 4mils en seco, con lo cual se consiguió un acabado uniforme de buen color y brillo.

El análisis físico químico donde muestra resultados de la medición del peso específico, viscosidad, SNV, fineza, secado, vida útil, brillo y descolgamiento, estos ensayos se hacen mientras la pintura se encuentra líquida.

Las pruebas de desempeño se hicieron con ensayos destructivos luego de que la película cumplió con el tiempo de curado de 7 días, las pruebas realizadas son: dureza, flexibilidad, impacto, abrasión y envejecimiento acelerado basado en ASTM B-117 para 76, 96, y 475 horas.

Tanto el análisis fisicoquímico como las pruebas de desempeño fueron proporcionados por la empresa Revesquim S.R.L y se muestran en la tabla 5.

3.1. Formulación del recubrimiento

Las formulaciones son propiedad intelectual de los fabricantes de pintura, pero hoy en día muchos proveedores de materias primas e insumos proveen formulaciones básicas para desarrollar las pinturas y recubrimientos.

Tabla 4
Insumos de Componentes epoxico de base agua

Parte A		Kg
Resina epóxica líquida (Bisfenol A, Epiclorhidrina)		140.0
Aditivo		9.5
Dispersante acuoso		3.0
Dispersante de pigmentos		2.0
Pigmento blanco		150.0
Agua		40.0
Espesante		6.0
Biocidas		1.0
Coalescente		8.0
Agua		152.0
	Total	511.5
Parte B		kg
Endurecedor Amina		380

Nota. Fuente: Revesquim SRL (Junio 2014). Callao, Perú.

3.2. Análisis de propiedades fisicoquímicas

Las fórmulas elaboradas de los diferentes epóxicos pasan muchas pruebas en laboratorio para medir las propiedades fundamentales que posteriormente serán incorporadas en las hojas técnicas del producto.

Tabla 5

Pruebas realizadas en laboratorio

Propiedades Físicas	Fórmula 1 de epóxico base agua	Fórmula 2 de epóxico base agua	Fórmula 3 de epóxico base solvente
Peso específico (Kg/gl)	5.199	4.026	5.347
Viscosidad Stormer (Ku)	124.2	>140	80
SNV (%)	60.25	49.63	53.45
Fineza (H)	7	7	7
Relación de mezcla resina y endurecedor	2:1	3:1	3:1
Secado (ASTM D1640)			
Tacto	1h 05'	1h 20'	1h 30'
Tacto Libre	3h 30'	3h 40'	4h 40'
Tacto duro	>6h	>6h	7h
Dureza (ASTM D 4366-95 Método B)			
1 día	45	21	45
2 días	68	27	50
3 días	83	32	56
4 días	100	35	65
5 días	106	39	80
6 días	111	43	97
7 días	120	50	101
15 días	145	65	125
30 días	187	146	180
PotLife (Vida útil)	1h	1h	8h
Brillo 60° s/ dilución	90.9 °	84.7°	91.5°
Brillo 60° c/ dilución 10%	67.8 °	67.2°	85.2°
Sagging (Descolgamiento)	8 mils	10 mils	6 mils
Flexibilidad Mandril Cónico ASTM D522			
Método A (%)	Pasa	Pasa	Pasa
Impacto(lb/in ²) (ASTM D2794)	80	-	60
Abrasión Taber1000 ciclos, rueda CS-17,1 Kg de peso (ASTM D4060-95)	59 mg de pérdida	-	50 mg de pérdida
Niebla Salina	En evaluación	En evaluación	En Evaluación

Nota. Fuente: Revesquim SRL. (Junio 2014). Callao, Perú.

3.3. Ensayos de envejecimiento acelerado

Estos ensayos se hicieron para comparar el grado de corrosión que alcanzarían elementos de acero recubiertos con dos tipos de epóxicos simulando una atmosfera agresiva para diferentes intervalos de tiempo.

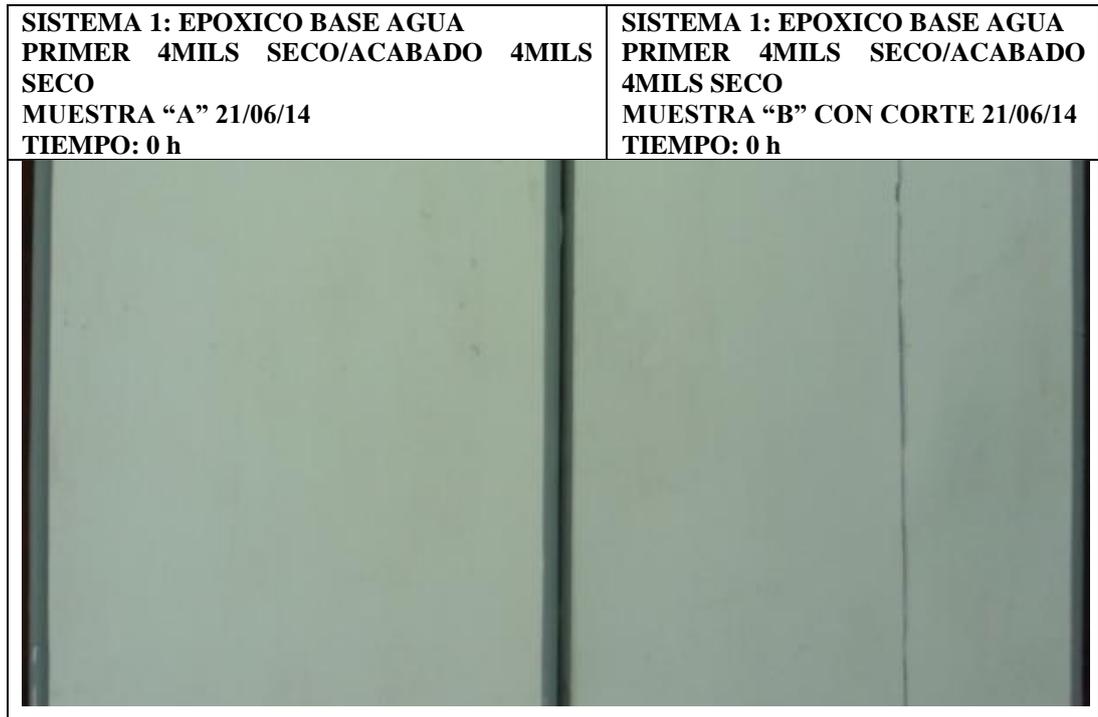


Figura 12. Pruebas en Cámara de Niebla Salina: Estado inicial

Nota. Fuente: Revesquim SRL. (Junio 2014). Callao, Perú.

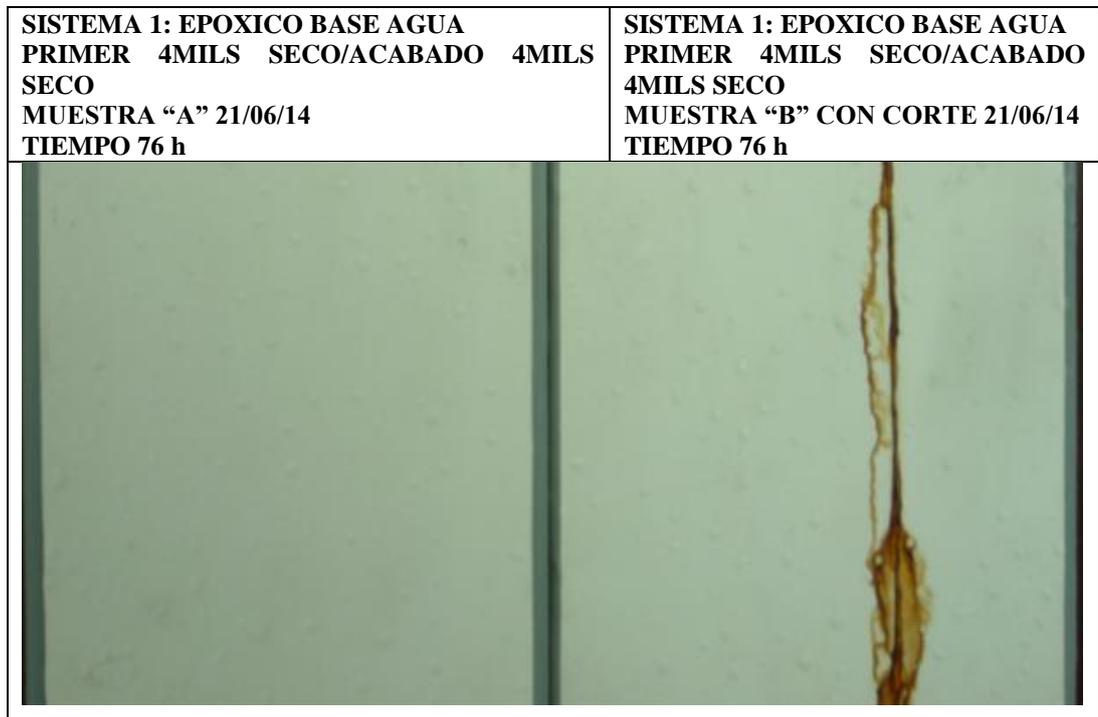


Figura 13. Pruebas en Cámara de Niebla Salina: 76 horas de exposición

Nota. Fuente: Revesquim SRL. (Junio 2014). Callao, Perú.

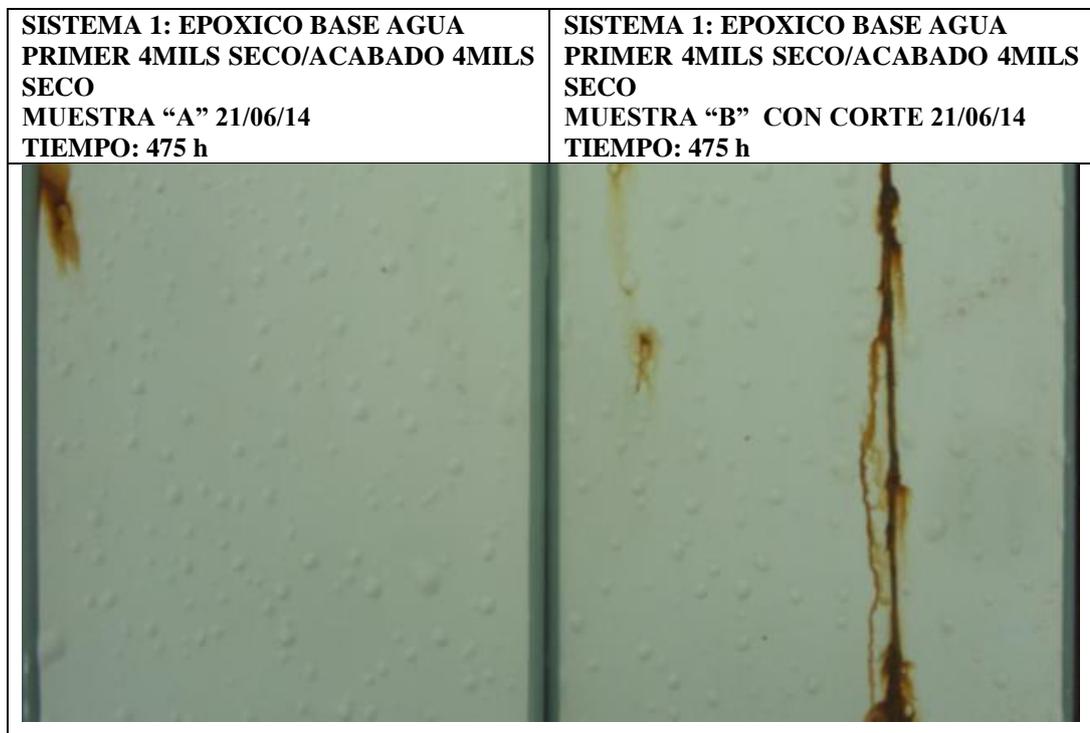


Figura 14. Pruebas en Cámara de Niebla Salina: 475 horas de exposición

Nota. Fuente: Revesquim SRL. (Junio 2014). Callao, Perú.

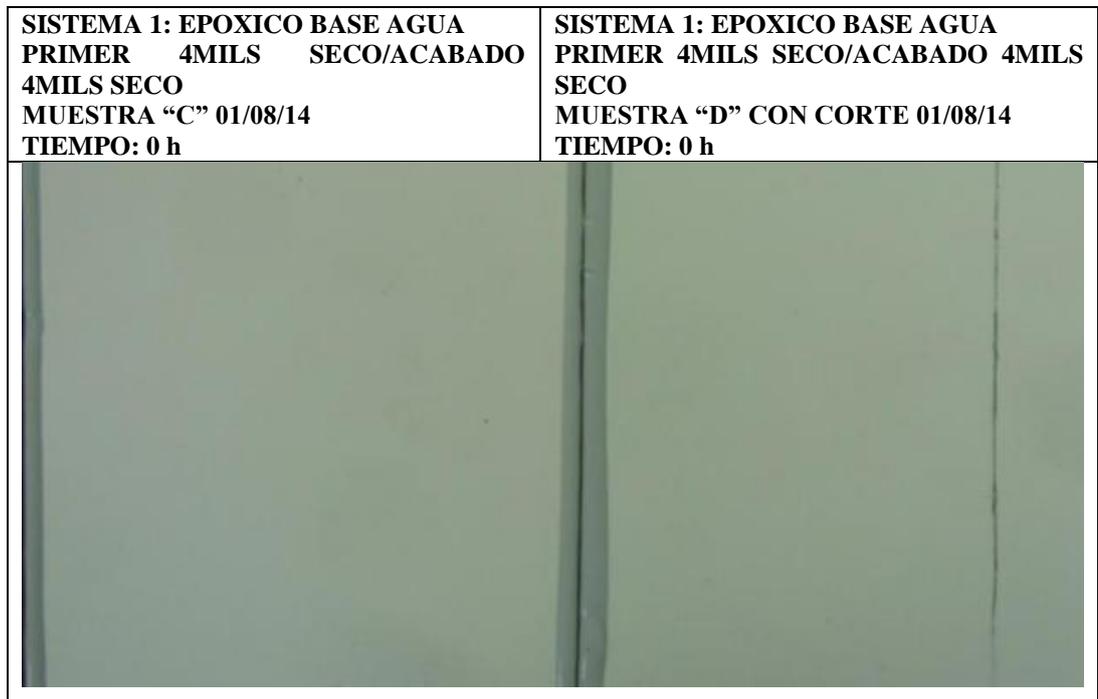


Figura 15. Pruebas en Cámara de Niebla Salina: Estado inicial

Nota. Fuente: Revesquim SRL. (Junio 2014). Callao, Perú.

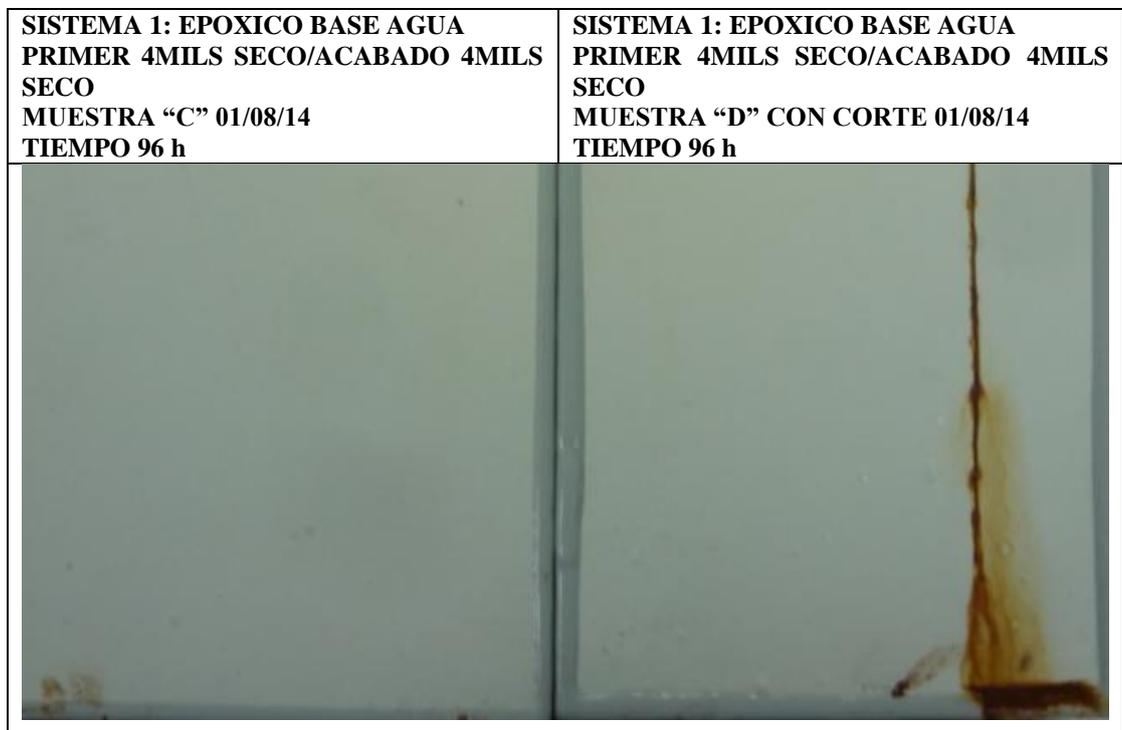


Figura 16. Pruebas en Cámara de Niebla Salina: 96 horas de exposición

Nota. Fuente: Revesquim SRL. (Junio 2014). Callao, Perú.

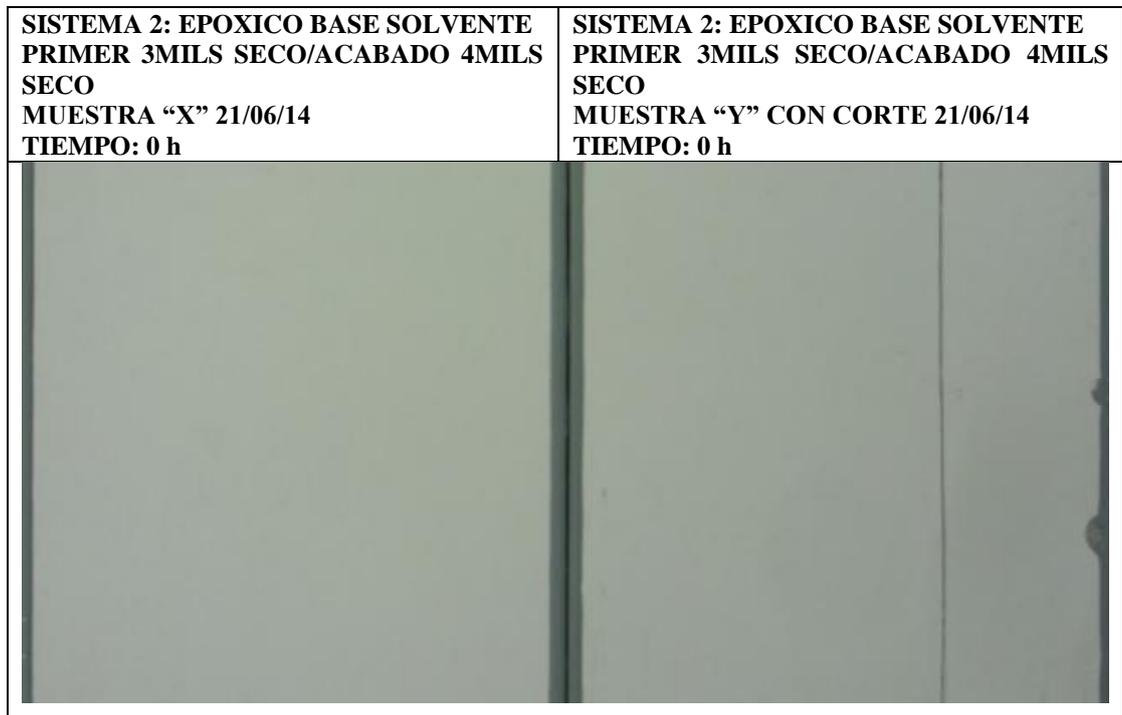


Figura 17. Pruebas en Cámara de Niebla Salina: Estado inicial

Nota. Fuente: Revesquim SRL. (Junio 2014). Callao, Perú.



Figura 18. Pruebas en Cámara de Niebla Salina: 76 horas de exposición

Nota. Fuente: Revesquim SRL. (Junio 2014). Callao, Perú.

IV. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

4.1. Conclusiones

- 4.1.1 Los resultados obtenidos de la investigación y evaluación realizada en las muestras permiten profundizar acerca de su calidad, características y comportamiento con la intención de ofrecer información y correlacionar lo obtenido, destacando las siguientes conclusiones luego del análisis físico químico de las propiedades:
- 4.1.2 Se descartó la proporción 3:1 para la emulsión epóxica base agua debido a que luego del proceso de curado tiene principalmente una baja dureza y un bajo brillo.
- 4.1.3 Se trabajó en la proporción 2:1 obteniendo en comparación con el epóxico base solvente un mejor acabado más nivelado, asimismo se verifica similar brillo, dureza y menor tiempo de secado.
- 4.1.4 Luego del ensayo de envejecimiento acelerado por evaluación de resistencia a niebla salina, se concluye que el grado de corrosión tanto para el sistema base solvente como el sistema base agua dieron resultados muy similares al cabo de las 76 horas.
- 4.1.5 Se deben realizar también pruebas de exposición en diferentes zonas para someter el nuevo sistema de recubrimiento a condiciones ambientales reales. Los periodos de exposición puede ser 2 años para espesor de 4mils en película seca y de 5 años para 8 mils en película seca.
- 4.1.6 Revisar las formulaciones y calidad de los insumos ya que la elección del mejor pigmento, el agente dispersante, la carga, el inhibidor de corrosión, la resina epóxica, el endurecedor amina de la mano con la estequiometría de la reacción epóxico /amina son las principales variables para la optimización de un sistema epóxico base agua.

- 4.1.7 Existen diversos parámetros por los que un recubrimiento muestra una deficiente protección, sin embargo por la experiencia vista en los trabajos de aplicación de recubrimiento en talleres y en las obras los de mayor importancia se relacionan al empleo de mano de obra no calificada una mala aplicación y preparación del recubrimiento, además de una deficiente preparación de la superficie a revestir, los cuales disminuyen significativamente sus propiedades.
- 4.1.8 La investigación, diseño y desarrollo para la formulación de recubrimientos en los últimos años, así como los futuros estudios, tienen en cuenta ante todo la exigencia de respetar al máximo la conservación del medio ambiente, esto significa principalmente, reducción, eliminación o sustitución parcial o completa de los disolventes orgánicos.

4.2. Recomendaciones

- 4.2.1 Seguir las especificaciones del fabricante a fin de conseguir resultados satisfactorios, teniendo cuidado en el secado del recubrimiento, por lo que se cree necesario esperar el doble de tiempo recomendado por el fabricante antes de almacenar las muestras y con esto asegurar que la capa se encuentre totalmente seca, evitando con esto dañar la superficie del recubrimiento.
- 4.2.2 Aumentar los ciclos programados en la evaluación a fin de observar alguna degradación de los recubrimientos, con la finalidad de comparar los resultados obtenidos con otros ensayos.
- 4.2.3 Difundir el uso de recubrimientos con emulsiones base agua y ventajas competitivas en el ámbito industrial, salud y medio ambiente.

V. REFERENCIAS

1. López T., Rodrigo. (2010). *Evaluación de Recubrimientos Orgánicos por Métodos Potenciostáticos* (Tesis de Ingeniería). Universidad Nacional Autónoma de México, México DF.
2. Tianyi Chemical Engineering Material Co. (2014). *Materias Primas Químicas para Pinturas y Aplicaciones de Resinas*. Recuperado de <http://www.tianyichemical.es/13-2-waterborne-epoxy-resin.html>
3. Zavaleta B. Héctor. (2007). *Solución de Problemas Técnicos en Recubrimientos Industriales para Protección de Embarcaciones e Instalaciones Marítimas* (Memoria Experiencia Profesional) Instituto Politécnico Nacional ESIQIE, México DF.
4. Gummeson, J., & Gerlitz, M. (February 2004). *Advances in Waterborne 2k Epoxy /Amine Primers for Heavy Duty Applications*. International Waterborne, High – Solids, and Powder Coatings Symposium, New Orleans, USA.
5. Gotro, J. (2014). *Química del curado epóxico: Nucleófilos en acción*. Recuperado de <http://polymerinnovationblog.com/epoxy-cure-chemistry-part-4-nucleophiles-action/>
6. Sidgman, R. (2010). *La corrosión y tipos de revestimiento*. Seminario de pinturas y revestimientos, Codelco Calama, Chile.
7. Presidencia de la Republica (2008). Decreto Supremo N° 003-2008-MINAM: Estándares Nacionales de Calidad Ambiental para Aire. Publicado en el Diario El Peruano, del 22 de agosto de 2008, Perú.
8. Restrepo, J. (2007). *Compuestos Orgánicos Volátiles*. Recuperado de <http://www.inpralatina.com/20071013116/articulos/pinturas-y-recubrimientos/compuestos-organicos-volaticos.html>