

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA

Facultad de Ciencias

Escuela Profesional de Química



**Informe de Competencia Profesional para optar el
Título Profesional de Licenciado en QUIMICA**

Título del informe:

**Estudio de los componentes y formulación de
Pinturas en Base Alquídic**

Presentado por:

Gutiérrez Medina, José Luis

Titulación por Competencia Profesional

Dr. La Rosa Toro, Adolfo

Asesor

LIMA – PERÚ

2008

Este trabajo se lo dedico a mis Padres: José y Bárbara, mis hermanos

Christian y Jhonattan; quienes me apoyaron en todo.

A mis amigos, por sus ánimos en la realización de la misma.

A mi asesor por el apoyo brindado.

RESUMEN

Corporación Peruana de Productos Químicos producto de la fusión de Compañía Peruana de Pinturas y Uníquímica (1996), ha logrado consolidarse en una sola gran empresa que se beneficia de la sinergia de ambas empresas.

Un año más tarde, la Compañía Industrial Pólux representante de Ameron International Protective Coatings Group en el Perú pasa a ser parte del Grupo. En el año 2000 se compra la marca FAST; con lo cual CPPQ logra la importante participación en el mercado de pinturas y revestimiento industrial y marítimo que ostenta.

CPPQ cumple una misión muy importante: brindar soluciones integrales a las necesidades de protección, seguridad, decoración y valor agregado a través de la comercialización de productos de la más alta calidad y tecnología de punta lo cual permite ser una empresa líder en la fabricación y comercialización de Pinturas y sistemas de recubrimientos de protección y productos químicos.

Se me capacito prácticamente en todas las líneas que se maneja en esta empresa, así como la línea látex (pinturas base agua), la línea epóxica, alquídica, poliuretano, etc. (pinturas base solvente).

Mas adelante se me capacito para entrar a nuevas líneas de productos además de reforzar los conocimientos en pinturas; investigación de polímeros y en si un tema especial en que me dedique hasta ahora es en los poliésteres (resinas alquídicas), tanto en sus modificaciones y puras.

Se estudio mucho el tema de los aceites parte esencial de una resina alquidica, mecanismos de polimerización, tipos de polímeros, etc.

La línea de esmaltes económicos como el Esmalte Pato, Oleo Mate Pato, Esmalte Pato más económico, Lacas a la Piroxilina, fueron unas de los primeros desarrollos que se iniciaron.

El lanzamiento del esmalte Super Gloss con una resina alquidica modificada fue parte de mi experiencia tanto en la síntesis de esta resina así como la fabricación del esmalte.

Además de la capacitación en el 9ª Conferencia Andina Paint 2007:

“Dispersiones poliméricas base agua y formulación de pinturas”, dictada por la **ASOCIACION DE TECNICOS ANDINOS EN RECUBRIMIENTOS (STAR)**. y la teoría recibida en las aulas de la Facultad de Ciencias, Escuela Profesional de Química, hicieron que me desempeñara en esta área de pinturas y contribuyeron a la investigación de estos recubrimientos.

INDICE

INTRODUCCION.....	1
CAPITULO 1: CORROSION	
1.1 Corrosión y el Control de la Corrosión.....	3
1.1.1 El Mecanismo de la Corrosión en los Metales.....	3
1.1.2 Tipos Comunes de Corrosión.....	8
1.1.3 Métodos de Control de la Corrosión.....	14
CAPITULO 2: RECUBRIMIENTOS	
2.1 Los Recubrimientos.....	19
2.1.1 Componentes de los Recubrimientos y sus Funciones.	19
2.1.2 Mecanismos de la Formación de la Película de Recubrimiento.....	38
2.1.3 Tipos de Recubrimientos.....	43
CAPITULO 3: RECUBRIMIENTOS ALQUIDICOS	
3.1 Introducción.....	58
3.2 Materias Primas para los recubrimientos o pinturas alquidicas	60
3.2.1 Cargas y Pigmentos.....	60
3.2.2 Los Aditivos.....	64
3.2.3 Resinas Alquidicas.....	67
3.2.4 Solventes.....	79
3.3 Fabricación de Pinturas Alquidicas.....	83
3.3.1 Nuevos Desarrollos.....	88

CAPITULO 4: CONTROL DE CALIDAD DE LOS RECUBRIMIENTOS ALQUIDICOS

4.1 Evaluación de propiedades de los recubrimientos alquídicos.....	89
4.1.1 Porcentaje de sólidos.....	89
4.1.2 Viscosidad.....	89
4.1.3 Estabilidad en el envase.....	90
4.1.4 Brochabilidad.....	91
4.1.5 Tiempo de secado.....	91
4.1.6 Espesor de película seca.....	91
4.1.7 Brillo.....	92
4.1.8 Repintado.....	92

CAPITULO 5: RESULTADOS

5.1 Presentación, Discusión de Formulas y Resultados.....	93
5.1.1 Esmaltes Sintéticos – Formulas y Resultados.....	93
5.1.2 Esmaltes Sintéticos – Discusión de Resultados.....	96
5.1.3 Oleomates Sintéticos – Formulas y Resultados.....	99
5.1.4 Oleomates Sintéticos – Discusión de Resultados.....	101
5.1.5 Esmalte Super Gloss – Formulas y Resultados.....	102
5.1.6 Esmalte Super Gloss – Discusión de Resultados.....	104

CONCLUSIONES.....	106
--------------------------	------------

BIBLIOGRAFIA.....	107
--------------------------	------------

ANEXOS

INDICE DE FIGURAS

FIGURA 1 Corrosión del metal.....	3
FIGURA 2 Corrosión de hierro en contacto con agua.....	4
FIGURA 3 Corrosión Uniforme.....	8
FIGURA 4 Corrosión por Picadura.....	9
FIGURA 5 Celda Galvanica.....	10
FIGURA 6 Corrosión por corrientes perdidas.....	12
FIGURA 7 Corrosión por pérdida de aleacion.....	13
FIGURA 8 Control de corrosión por diseño.....	14
FIGURA 9 Ensayo de laboratorio para control de corrosión.....	18
FIGURA 10 Componentes de los recubrimientos polimericos.....	19
FIGURA 11 Descolgamiento.....	22
FIGURA 12 Piel de cocodrilo.....	23
FIGURA 13 Estallido de solvente.....	23
FIGURA 14 Estructura de un pigmento rojo toners.....	27
FIGURA 15 Estructura de un talco.....	28
FIGURA 16 Relación resina-pigmento.....	29
FIGURA 17 Relación PVC – CPVC.....	30
FIGURA 18 Polímero en emulsión.....	34
FIGURA 19 Algunos monómeros usados en emulsiones.....	34
FIGURA 20 Estructura de un grupo epoxico.....	35
FIGURA 21 Reacción de formación del Bisfenol A.....	35
FIGURA 22 Reacción de formación del Bisfenol F.....	35
FIGURA 23 Reacción de formación del Novolac.....	36

FIGURA 25 Reacción de una resina Alquil Silicato y Zn.....	37
FIGURA 26 Formación de película de un polímero termoplástico...	38
FIGURA 27 Representación de los cuatro estados de formación de un polímero látex.....	39
FIGURA 28 Esquema de formación de película de un recubrimiento no convertible.....	41
FIGURA 29 Reacción a temperatura ambiente entre epoxico y una amina.....	42
FIGURA 30 Disolventes orgánicos usados en látex.....	44
FIGURA 31 Antiespumantes siliconados.....	45
FIGURA 32 Biocida usada en pinturas látex.....	45
FIGURA 33 Dispersante usado en pinturas látex.....	46
FIGURA 34 Tensoactivo usado en pinturas látex.....	46
FIGURA 35 Equipo para la determinación del MFFT.....	47
FIGURA 36 El texanol, coalescente usado en látex.....	47
FIGURA 37 Esquma de acción de un coalescente en la formación de la película latex.....	48
FIGURA 38 Estructura de un catalizador poliamida.....	49
FIGURA 39 Esquema de reacción de un catalizador amina.....	50
FIGURA 40 Reacción de formación de un catalizador amino aducto.	51
FIGURA 41 Reacción de formación de un epoxi ketimina.....	51
FIGURA 42 Estructura de una Amina Ciclo alifática.....	52
FIGURA 43 Estructuras del TDI y del MDI.....	54
FIGURA 44 Estructuras del HDI y del IPDI.....	54
FIGURA 45 Reacción de formación de poliureas.....	55

FIGURA 46 Reacción de un poliuretano monocomponente.....	55
FIGURA 47 Calcita.....	60
FIGURA 48 Estructura del Propanotriol.....	67
FIGURA 49 Estructura del Ácido Oleico.....	68
FIGURA 50 Estructura del Ácido Linoleico.....	68
FIGURA 51 Estructura del Ácido Linolenico.....	69
FIGURA 52 Esquema de formación de resinas alquidicas puras.....	72
FIGURA 53 Esquema de formación de resinas alquidicas modificadas.....	73
FIGURA 54 Reacción de alcoholisis.....	74
FIGURA 55 Estructura del Anhídrido Maleico.....	76
FIGURA 56 Estructura del Ácido Benzoico.....	77
FIGURA 57 Representación esquemática de la Copolimerización por radicales de un prepolimero de poliéster con estireno iniciador acelerante.....	77
FIGURA 58 Estructura de un Tolueno di Isocianato.....	79
FIGURA 59 Estructura del Tolueno.....	80
FIGURA 60 Estructura de las cetonas.....	81
FIGURA 61 Estructura de los esterres.....	81
FIGURA 62 Estructura de los alcoholes.....	82
FIGURA 63 Dispersión de los pigmentos.....	83
FIGURA 64 Esquema de un molino de tres rodillos.....	84
FIGURA 65 Esquema de un molino de Perlas.....	85
FIGURA 66 Dispersador de alta velocidad.....	85
FIGURA 67 Diagrama del proceso de fabricación de pinturas.....	86

FIGURA 68 Subprocesos en la fabricación de pinturas.....	87
FIGURA 69 Viscosímetro Stormer Digital.....	90
FIGURA 70 Copa Ford IV.....	90
FIGURA 71 Medidor de Brillo Digital.....	92
FIGURA 72 Presentación de esmalte pato	95
FIGURA 73 Presentación de Oleomate Sintético.....	100

INDICE DE TABLAS

Tabla N° 1 Series Electroquímicas de los metales.....	7
Tabla N° 2 Grado de instauración de aceites.....	70
Tabla N° 3 Algunos componentes y valores de caracterización de los aceites.....	71
Tabla N° 4 Resinas Alquidicas: Tendencia según el tipo de aceite....	74
Tabla N° 5 Resinas Alquidicas: Tendencia según la cantidad de aceite.....	75
Tabla N° 6 Comparación entre formulas de esmalte.....	93
Tabla N° 7 Comparación entre formulas de esmalte emulsionados	94
Tabla N° 8 Comparación de Propiedades.....	95
Tabla N° 9 Comparación entre formulas de oleomate.....	99
Tabla N° 10 Comparación de Propiedades.....	100
Tabla N° 11 Formulación de la Base Metacril.....	102
Tabla N° 12 Formulación de la Resina Metacrilada.....	102
Tabla N° 13 Formulación de Esmalte Super Gloss.....	103
Tabla N° 14 Comparación de Propiedades.....	103

INTRODUCCION

La industria de pinturas elabora una amplia gama de productos, entre los que destacan las pinturas (base agua o solvente), barnices, lacas y esmaltes. Estos productos presentan una amplia clasificación de acuerdo a su uso, ya sea industrial (minería, industria pesada, construcción naval, industria en general) o decorativo (arquitectónico, uso doméstico).

También son clasificados según el vehículo o disolvente base (agua o solvente), que se evapora luego de la aplicación del producto. Existen también otros recubrimientos o pinturas especiales, de tipo no volátil, los que se clasifican de acuerdo al método de curado o endurecimiento.

El presente informe Técnico para la Titulación por Experiencia Laboral a lo largo de sus 5 capítulos, trata de relatar ampliamente el uso de estos recubrimientos como medios protectores de la corrosión y con fines estéticos:

En el Capítulo I se describe sobre los diversos mecanismos de corrosión de los metales, incluyendo las condiciones para que esta ocurra. Los tipos mas comunes de corrosión metálica y los métodos disponibles para el control de la corrosión y donde usarlos mejor.

En el Capítulo II trataremos acerca de los mecanismos básicos del control de la corrosión mediante recubrimientos, la composición de los mismos, los diferentes tipos de recubrimientos y los mecanismos de curado.

En el Capítulo III se tratara exclusivamente el tema de los recubrimientos Alquídicos, sus cuatro componentes básicos (cargas o pigmentos, aditivos, resina o aglutinante y solventes), algunas modificaciones en las resinas alquídicas, formulaciones y fabricación para resinas alquídicas y algunos nuevos desarrollos de estas.

En el Capítulo IV se describen algunos controles de calidad que se realizan a los recubrimientos alquídicos.

En el Capítulo V se presentara algunas formulas y resultados obtenidos en los nuevos desarrollos de las pinturas alquídicas y se analizaran dichos resultados.

CAPITULO 1: CORROSION

1.1 Corrosión y Control de la Corrosión

1.1.1. El Mecanismo de la Corrosión en los metales

a) El Proceso de Corrosión

La corrosión es la destrucción de un cuerpo sólido causada por un ataque no provocado, de naturaleza química o electroquímica que se inicia en la superficie [1, 2]. La corrosión puede ser general o localizada.

El metal se encuentra en la naturaleza en su forma combinada, que es, molecularmente, la más estable. Pero para extraerlo y transformarlo en un producto útil se le debe adicionar energía termoquímica y mecánica. Sin embargo, el metal libre es inestable debido a los altos niveles de energía que tiene por lo que busca llegar a un estado estable y reacciona con el medio formando un óxido o compuesto análogo al elemento original (Figura 1)



Figura 1 Corrosión del metal

b) Mecanismo de Reacción

La corrosión es un proceso esencialmente electroquímico. Se trata de una corriente que circula a través de una solución conductora, entre las zonas anódicas y catódicas del metal. La oxidación ocurre cuando un átomo, ion o molécula pierde electrones y por lo tanto adquiere una carga positiva. La reducción es el proceso inverso, es decir, la ganancia de electrones y por lo tanto la adquisición de una carga mas negativa. Es en la zona anódica en donde ocurre el ataque del metal y en la zona catódica la reducción.

En la figura 2 se muestra el mecanismo de reacción provocado por una gota de agua en contacto con la superficie de hierro. Como puede observarse los electrones producidos por la oxidación migran a través del metal a otra parte de la superficie que actúa como cátodo y es ahí donde se reduce el oxígeno con H^+ , en un paso siguiente el Fe^{+2} forma el óxido de hierro (III) hidratado, tal como se muestra en la siguiente ecuación:

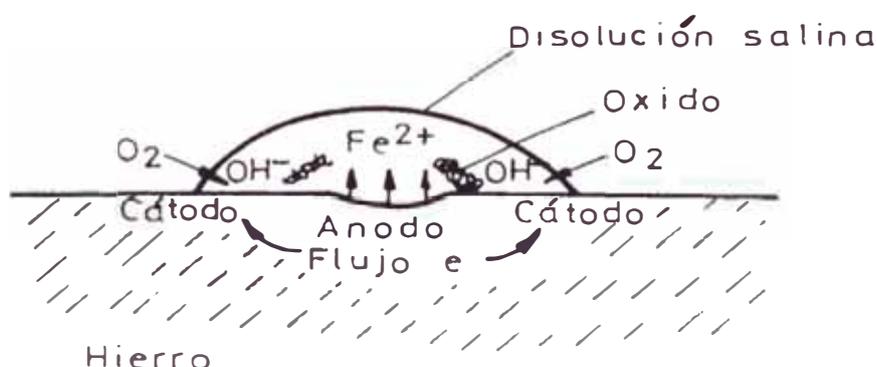
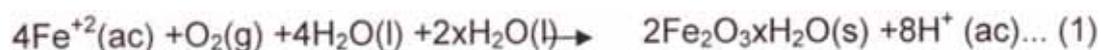
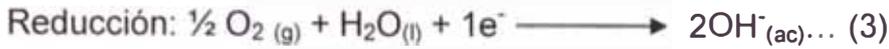


Figura 2 Corrosión de hierro en contacto con agua

Las reacciones parciales se muestran en las siguientes ecuaciones:

Reacción Electroquímica:



Reacción Química:



c) Factores que afectan la corrosión

Los principales factores que influyen en la velocidad de corrosión son:

Temperatura. La corrosión tiende a aumentar con la temperatura por el efecto que tiene sobre la solubilidad del aire y por tanto del oxígeno; sin embargo, a altas temperaturas este efecto disminuye. Esto es sustentado por la ecuación de Arrhenius, la cual establece que la velocidad de reacción tiende a aumentar con la temperatura como se aprecia en la ecuación $k=Ae^{-E/RgT}$.

Además cuando disminuye en medios húmedos la humedad se condensa en la superficie de los materiales, esto acelera la corrosión de los metales. De igual forma, el cambio de la temperatura acelera el proceso si la diferencia es grande.

pH. Algunos materiales como el aluminio se disuelven rápidamente en soluciones ácidas o básicas, sin embargo, a los metales nobles no les afecta.

Aeración. Al presentarse un flujo continuo en el medio en el que se encuentra el metal, la cantidad de oxígeno en el medio es constante lo que causa una reacción de oxidación permanente.

Impurezas. Al exponer un metal a un medio corrosivo con contaminantes como el azufre alta salinidad u otros, la reacción ocurre más fácilmente que en condiciones normales. Las impurezas o contaminantes en el metal como el azufre en el acero, hacen mas susceptible al metal a corroerse.

Humedad del ambiente. En presencia de humedad mayor al 80 % la reacción de corrosión sucede con mayor facilidad, si es menor al 40% la velocidad de corrosión disminuye.

Historia mecánica y térmica del metal. Los componentes expuestos a esfuerzos cíclicos de flexión, torsión, compresión o la combinación de ellos son más susceptibles a corroerse.

d) Tendencias Relativas de la Corrosión en los Metales: Series Galvanicas

Teniendo en cuenta la Serie Electroquímica de los metales, un metal tendrá carácter anódico con relación a otro, si se encuentra por encima de el en esta serie. Así por ejemplo, el hierro será anódico respecto al cobre y catódico respecto al zinc (Véase Tabla N° 1).

El metal que actúa como ánodo se sacrifica a favor del que actúa como cátodo, por eso a este sistema se le conoce como protección catódica por ánodos de sacrificio. Aunque la mayoría de los ánodos se fabrican por colada continua o extrusión.

El método de colada produce la apariencia y estructura física del ánodo y, por tanto, su comercialización y desempeño. Desde el punto de vista del desempeño, el ánodo debe ser colado para que el metal solidifique sin segregaciones de constituyentes de aleación. Tampoco no debe tener inclusiones de materia extraña, sopladuras ni rechupes. Si esto ultimo ocurre, entonces aumentara el riesgo de que el ánodo tienda a pasivarse o desintegrase físicamente.

Tabla N° 1 Serie electroquímica de los metales (Electrodo de referencia el de Hidrogeno normal).

Iones en solución	Potencial (voltios)	Iones en solución	Potencial (voltios)
Li ⁺	-3,05	Co ⁺²	-0,28
Rb ⁺	-2,92	Ni ⁺²	-0,25
K ⁺	-2,93	Sn ⁺²	-0,14
Ca ⁺²	-2,87	Pb ⁺²	-0,13
Na ⁺	-2,71	H ⁺	0,00
Mg ⁺²	-2,37	Bi ⁺³	+0,23
Al ⁺³	-1,66	Cu ⁺²	+0,34
Zn ⁺²	-0,76	Te ⁺⁴	+0,56
Cr ⁺³	-0,74	Hg ⁺²	+0,79
Fe ⁺²	-0,44	Ag ⁺	+0,80
Cd ⁺²	-0,40	Pt ⁺²	+1,2
Ti ⁺	-0,34	Au ⁺³	+1,50

1.1.2. Tipos comunes de Corrosión

a) Corrosión Uniforme

La corrosión uniforme es una forma de corrosión en la cual un metal es atacado a la misma tasa sobre la totalidad de su superficie (Figura 3). Las áreas de ánodos y cátodos en un pedazo de metal corroído suelen cambiar con el tiempo, de forma que aquellas áreas que alguna vez fueron ánodos se convierten en cátodos y viceversa.

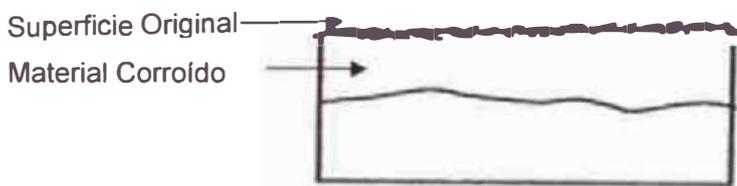


Figura 3 Pérdida regular de la superficie del metal que se corroe.

Algunas de las recomendaciones para prevenir este tipo de corrosión son: utilizar recubrimientos protectivos, además de poder usar protección catódica.

b) Corrosión por Picadura

La corrosión por picadura ocurre en un metal cuando la cantidad de corrosión en uno o más puntos es mucho mayor que la corrosión promedio (Figura 4). Hay varias razones de porque el cambio de áreas anódicas y catódicas puede no ocurrir para producir una corrosión uniforme. Esto incluye la ausencia de homogeneidad en el metal (esto es, inclusiones en el metal) y la caída de las películas pasivas.

Para prevenir este tipo de corrosión se recomienda usar recubrimientos además de utilizar materiales más resistentes a la corrosión.

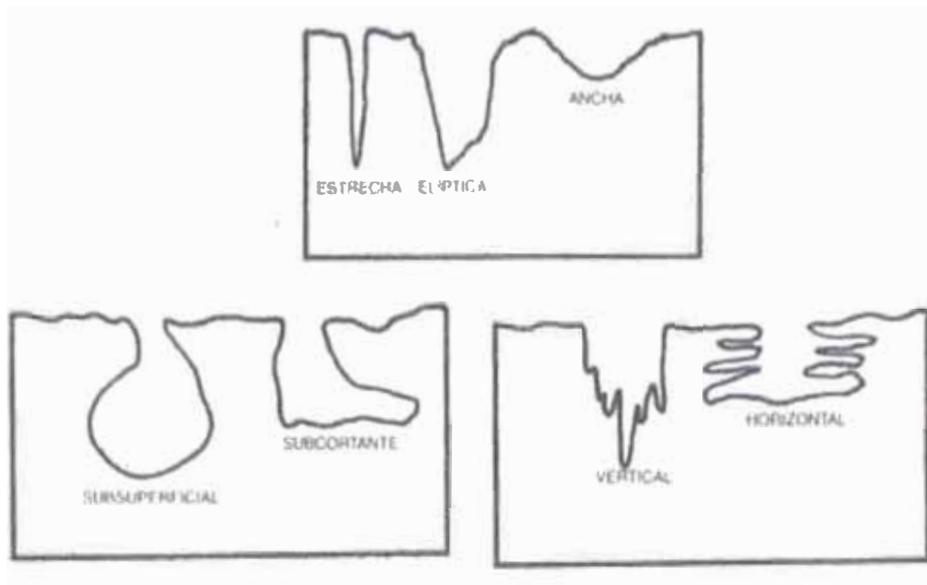


Figura 4 Ataque localizado, que se concentra en zonas muy pequeñas de la superficie.

c) Corrosión Galvanica

Esta corrosión se presenta debido a que dos metales en contacto (Figura 5) con diferente potencial electroquímico son expuestos a un medio ambiente corrosivo. Esto se debe principalmente a la relación entre el área del ánodo y del cátodo (Ánodo: Es aquel electrodo que en una celda electrolítica se disuelve en forma de iones y genera electrones en un circuito externo. Cátodo: Es aquel electrodo que en una celda electrolítica reduce especies electroactivas). Si la relación del área del ánodo es muy grande en relación al área del cátodo, se presenta un ataque corrosivo rápidamente, por lo contrario si la relación del área del ánodo es pequeña en relación al área del cátodo, el ataque corrosivo se presentara de forma lenta.

Una de las formas más sencillas de prevenir este tipo de corrosión es utilizando aislantes entre las superficies de los metales que se encuentran en contacto.

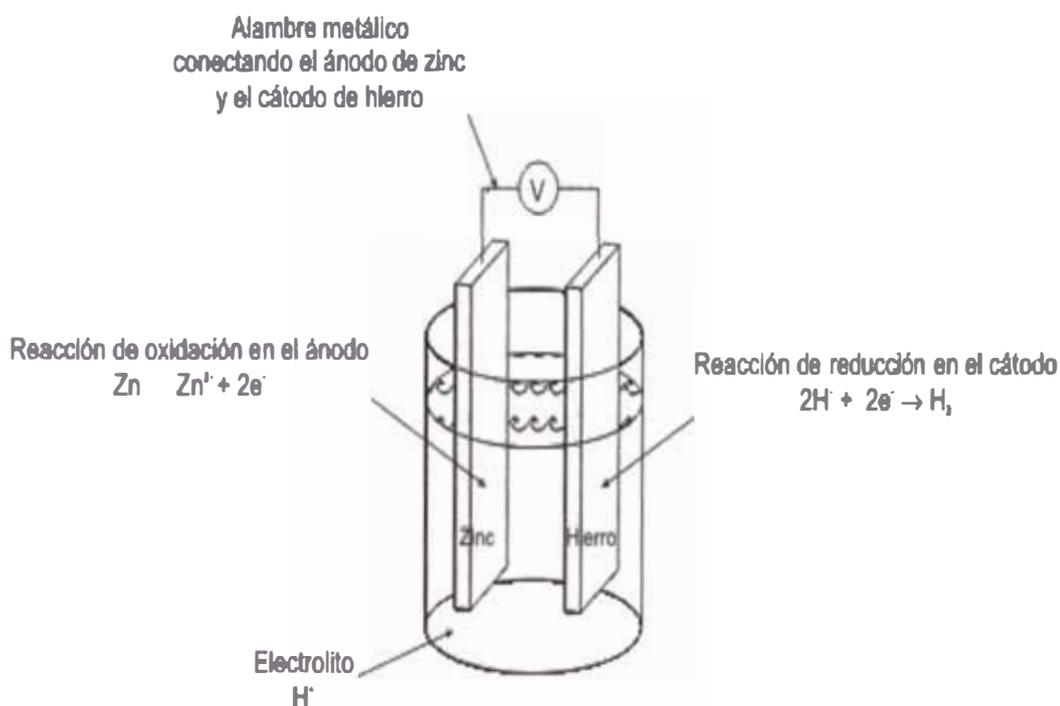


Figura 5 Celda Galvanica

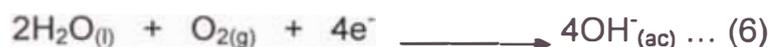
La diferencia de potencial existente en piezas del mismo metal o de metales similares, puede también causar una corrosión galvánica. Dicha diferencia se puede originar de las siguientes maneras:

- El acero nuevo resulta anódico frente al acero viejo.
- El acero es anódico a las escamas de laminación de su superficie.
- Las superficies pulidas (por ejemplo, las estrías de las tuberías) son anódicas con respecto a las superficies no pulidas.
- Las áreas trabajadas en frío (por ejemplo, los codos de los tubos) son anódicos con respecto a las áreas menos tensadas.

d) Corrosión de Celda de Concentración

La corrosión de celda de concentración es llamada a menudo corrosión de ranura, porque las diferencias en el ambiente que conducen a este tipo de corrosión se localizan generalmente en o cerca de dichas ranuras. Estas ranuras pueden ser contactos metal-metal o metal-no metal.

La forma prevaleciente de corrosión de celda de concentración ocurre con diferentes concentraciones de oxígeno. Las áreas al interior de una ranura son relativamente deficientes en oxígeno y por ello devienen anódicas, porque el oxígeno acelera la reacción catódica.



La corrosión acelerada ocurre aquí.

Tres ejemplos comunes de ranuras en componentes metálicos son soldaduras espaciadas, ángulos opuestos y las áreas debajo de las cabezas de los pernos.

Otra forma de corrosión de celda de concentración, aunque por lo general menos severa, sucede con diferentes concentraciones de iones metálicos. Una acumulación de iones metálicos en las ranuras las tomara catódicas con respecto al resto del metal de fuera de la ranura ($\text{M} \longrightarrow \text{M}^{2+} + 2e^-$). Así, tal acumulación causa corrosión en el metal fuera de la ranura. Las tasas en ambos tipos de corrosión de celda de concentración son afectadas por los tamaños relativos de las áreas anódicas y catódicas.

e) Corrosión por Corriente Perdida

La corrosión ocurre en superficies metálicas cuando una corriente continua pasa de dichas superficies a un electrolito. La corrosión acelerada por corriente perdida ocurre mas frecuentemente en estructuras metálicas enterradas cerca de ferrocarriles eléctricos (figura 6) y grúas, aparatos de soldadura incorrectamente emplazados y sistemas de protección catódica adyacentes.

La corrosión por corriente perdida debe considerarse sospechosa siempre que se observe una corrosión acelerada en estructuras enterradas cerca de sistemas de corriente eléctrica. Dichas sospechas pueden ser verificadas mediante la medición de las diferencias de voltaje entre diferentes puntos de la estructura.

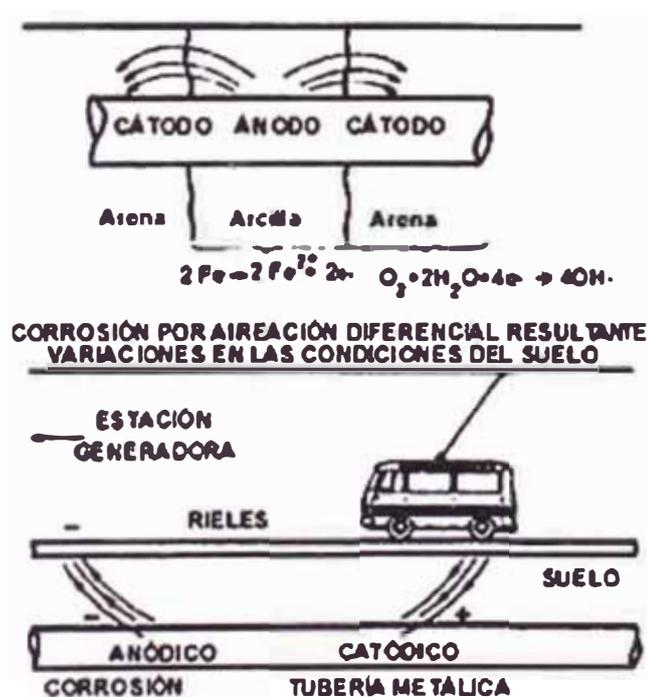


Figura 6 Corrosión de una tubería enterrada causada por corrientes perdidas producidas por un tranvía.

Si es detectada una fuga de corriente, esta puede ser reducida así:

- Reduciendo el flujo de corriente en el suelo modificando su fuente.
- Modificando el flujo de corriente eléctrica mediante empalmes.
- Aplicando una protección catódica para restablecer el balance.

f) Pérdida de Aleación

La pérdida de la aleación es causada por la corrosión selectiva (pérdida) de un componente metálico de una aleación, como por ejemplo en accesorios de grifería (figura 7). El material puede estar conformado por aluminio, níquel, molibdeno o zinc. Un ejemplo de pérdida de la aleación es la pérdida de zinc en el latón. Otro ejemplo es la grafitización, la cual consiste en la corrosión de hierro colado cuando los componentes metálicos se convierten en productos de la corrosión dejando el grafito intacto.



Figura 7 Accesorios de grifería, uno de los principales puntos de ataque de una corrosión por pérdida de la aleación.

1.1.3. Métodos de Control de la corrosión

Hay varios métodos de control de la corrosión, cada uno con sus ventajas y limitaciones, de las cuales sería bueno usarlos juntos, cuando sea conveniente, en el marco de un programa de control total de la corrosión.

a) Control de la corrosión por Diseño

Ejemplos de un mal diseño son:

- Contacto de metales disímiles.
- Trampas de agua
- Ranuras
- Superficies ásperas y puntiagudas (soldaduras)

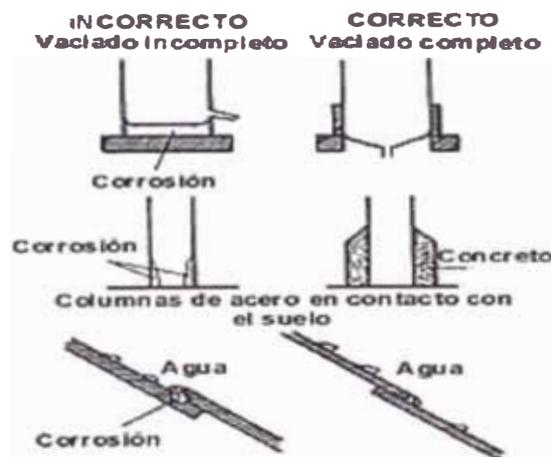


Figura 8 Diseños geométricos que pueden contribuir a evitar la corrosión

Un buen diseño estructural puede controlar la corrosión al eliminar uno o más de los componentes que podrían generarla o al permitir una aplicación más sencilla de otros métodos de control de la corrosión (Figura 8).

b) Control de la corrosión mediante metales resistentes y aleaciones

Algunos metales o aleaciones son esencialmente inmunes a la corrosión, mientras que otros con un mayor potencial de electronegatividad que el acero estructural forman capas anti óxido para otorgar resistencia contra la corrosión. Cuando estas capas protectoras se rompen en ciertas áreas, deben ser reparadas para dar protección continua.

c) Control de la corrosión mediante inhibidores

Los inhibidores son sustancias que modifican el medio corrosivo para polarizar uno de los electrodos, por lo que disminuye la corrosión. Este método se clasifica en dos y si se utilizan ambos se obtiene una mejor protección.

- Inhibidores anódicos. Forman un compuesto insoluble en el ánodo para pasivar el metal. Se utilizan para evitar la disolución del metal provocada por defectos en el recubrimiento aislante. Deben aplicarse en cantidades suficientes, de lo contrario se producirán picaduras. Ejemplos de estos inhibidores son: Carbono, silicato y borato de Sodio, hidróxido sodico, nitrito y benzoato de sodio entre otros.
- Inhibidores Catódicos. Son sustancias como el bicarbonato de calcio, sulfato de zinc y el sulfato de magnesio que crean una capa de materia orgánica resistente a la corriente eléctrica, se forma sobre toda la superficie metálica.

d) Control de la corrosión mediante recubrimientos

Las pinturas anticorrosivas son reconocidas como el método más conveniente, desde el punto de vista técnico – económico, para controlar el deterioro por corrosión del hierro y del acero expuesto en ambientes de alta agresividad tales como suelos, medios acuosos y atmosfera.

El uso de pinturas, lacas, barnices y muchos materiales orgánicos poliméricos han dado muy buen resultado como protección contra la corrosión. Estos materiales proveen barreras finas, tenaces y duraderas para proteger el sustrato metálico de medios corrosivos. El uso de capas orgánicas protege mas el metal de la corrosión que muchos otros métodos, aunque deben escogerse muy, ya que hay procesos que incluyen tratamientos con alcoholes que en algún momento pueden disolver los materiales orgánicos (este tema se tratara con mayor detalle en el capítulo 2 del presente informe).

Establecida la naturaleza electroquímica de la mayoría de los procesos de corrosión, la tecnología de las pinturas anticorrosivas se orienta en el sentido de formular productos destinados ya sea a controlar el desarrollo de las reacciones eletródicas o bien aislar la superficie metálica mediante la aplicación de películas de muy baja permeabilidad.

De este modo, las pinturas ricas en zinc y aquellas modificadas con extendedores y/o pigmentos inhibidores de la corrosión metálica, presentan una mayor eficiencia con relación a otros tipos de recubrimientos.

e) Ensayo de Laboratorio para el control de la corrosión

De todos los materiales existentes, el que posee mayor susceptibilidad a ser protegido es el acero; el acero es imprescindible para la realización de grandes estructuras que deban soportar elevadas cargas, aunque estas hayan de ser instaladas en el mar, como es el caso de puentes, etc. Bajo esta premisa, no queda otra alternativa que la aplicación de recubrimientos eficaces y duraderos, como es el caso de las pinturas anticorrosivas.

El único procedimiento para formular los productos mas adecuados, es la realización de ensayos de laboratorio con el fin de determinar la resistencia a la corrosión de los metales recubiertos, mediante cámaras de corrosión acelerada por niebla salina.

El Laboratorio de Investigación de Corporación Peruana de Productos Químicos (CPPQ) viene desarrollando cámaras de simulación climática, entre las que se encuentra la cámara de ensayos de corrosión acelerada capaces de reproducir cualquier ambiente marino que pueda encontrarse en nuestros mares y acelerarlo a requerimiento.

El procedimiento de prueba requiere seguir ciertas especificaciones (B117 ASTM.1); cada tipo de prueba cumple con alguna norma en la que se indican condiciones de operación, tal es el caso de la composición de la solución a usar, la temperatura a la que debe estar el interior del equipo, preparación y colocación de las muestras así como el aire comprimido (Ver ANEXO A).

En la figura 9 se muestra la imagen de una muestra después de estar expuesta a 240 horas de niebla salina.

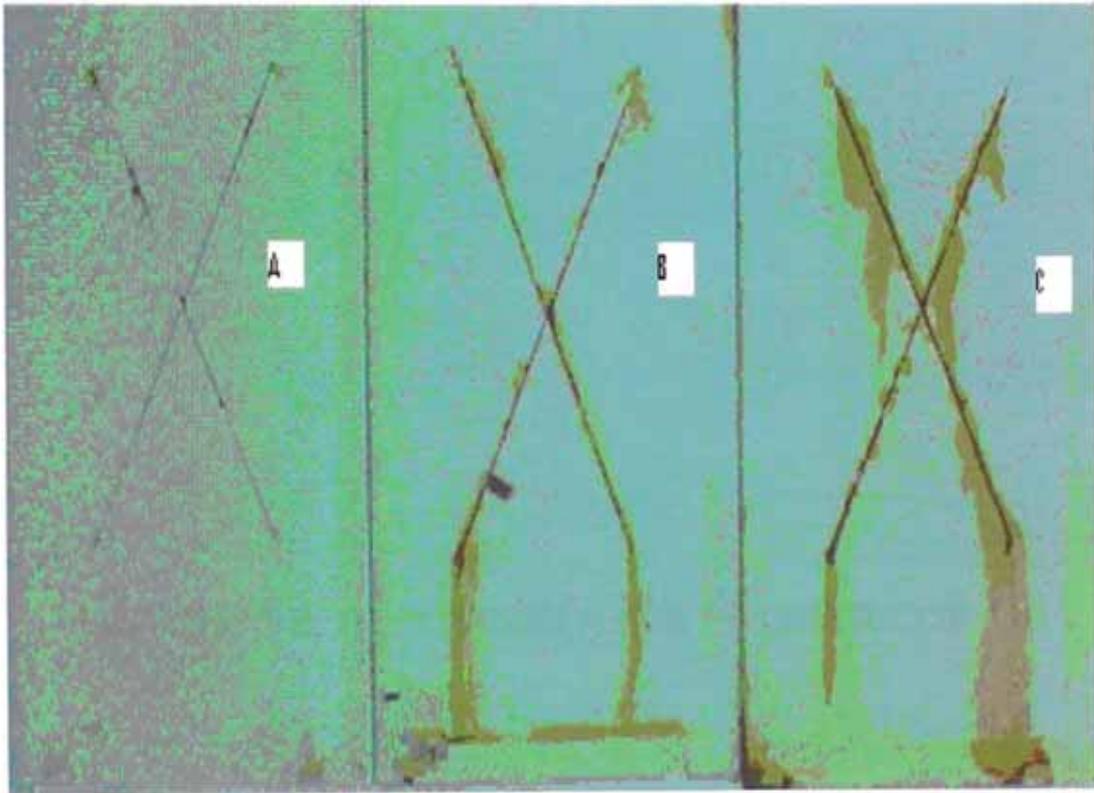


Figura 9 Pintura anticorrosiva expuesta a 240 horas de niebla salina; a) pintura anticorrosiva patrón, b) con 50% de fosfato de zinc, c) con 25% de fosfato de zinc.

CAPITULO 2: RECUBRIMIENTOS POLIMERICOS

2.1 Los Recubrimientos

2.1.1. Recubrimientos Poliméricos y sus Funciones

Los recubrimientos poliméricos poseen cuatro componentes básicos: el solvente, la resina, los aditivos y el pigmento o algunas cargas (figura 10). No todos los recubrimientos contienen los cuatro componentes. Hay recubrimientos libres de pigmento y de solvente muy claros (100% sólidos) pero nunca los hay libre de resina.

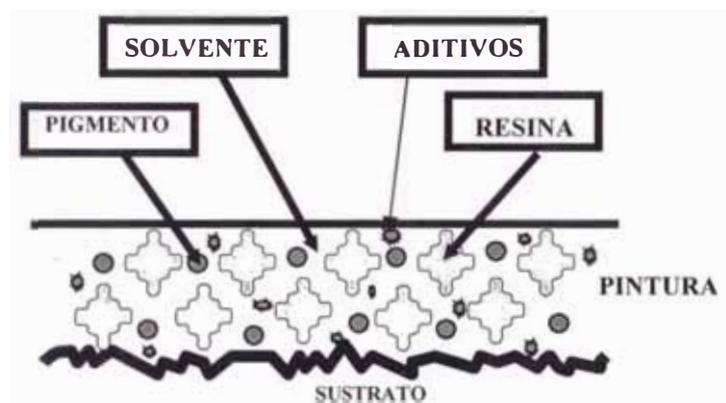


Figura 10 Componentes de los Recubrimientos

Algunas veces los recubrimientos son separados en dos componentes, al combinar el solvente y la resina disuelta en lo que se llama el vehículo, o componente líquido. El solvente es llamado vehículo volátil, y la resina, vehículo no volátil. El pigmento o carga insoluble es la porción más pesada y sólida que tiende a asentarse en el fondo del recipiente.

Dado que solo el solvente del recubrimiento se consume durante el curado, la resina y el pigmento o carga remanentes son llamados a veces sólidos (del recubrimiento). Estos afectan directamente el espesor de la película del recubrimiento.

a) El solvente

Llamado a todo aquello que tienen capacidad de disolver un soluto, es un ingrediente transitorio en los recubrimientos, afecta significativamente la integridad, apariencia y aplicación de la película, por esto, el solvente juega un papel importante en la formación y durabilidad de la misma, aunque no sea un componente permanente.

Para seleccionar un solvente, existen dos propiedades importantes que hay que tener en cuenta:

- Solvencia y Solubilidad
- Velocidad de evaporación

Dos funciones primordiales ejercen la solvencia y la solubilidad, la primera es disolver la resina y la segunda es brindar una viscosidad adecuada al recubrimiento.

El parámetro de solubilidad es una medida de las fuerzas totales de atracción entre las moléculas de la sustancia. Estas fuerzas son de tres tipos:

- De dispersión
- De Polaridad
- De enlaces de Hidrogeno

Antes que una sustancia se pueda mezclar libremente con otra debe vencer estas fuerzas de atracción. Esto se lleva a cabo frecuentemente cuando los parámetros de solubilidad del solvente y del soluto son iguales

En un recubrimiento es muy importante la velocidad en la cual sale el solvente mediante el proceso de evaporación, debido a que puede tener un gran impacto en la calidad del recubrimiento. Durante el proceso, la función del solvente es controlar las características del flujo mientras se forma la película. Si el solvente se evapora demasiado rápido, la película no se nivelara ni mojara la sustancia al sustrato lo suficiente para obtener una buena adhesión. Si la evaporación es demasiado lenta, la película se escurrirá y tal vez se vuelva demasiado delgada. La resina puede tender a precipitarse si la composición de las mezclas de solventes cambia bruscamente. El factor que más afecta la evaporación de un solvente es un soluto-resina.

Hansen [8] describe eficientemente el fenómeno de evaporación en dos etapas: volatilidad y difusión, al plastificar una resina aumenta la difusión del solvente, la difusión se vuelve mas lenta cerca del final del proceso de evaporación, algunas veces se retienen pequeñas cantidades de solvente por periodos largos, esto ocurre principalmente en recubrimientos termoplásticos. Las resinas vinílicas o acrílicas, al secarse pueden retener 5-15% de solvente por muchas semanas. Las resinas duras retienen solventes por más tiempo que las fluidas y la plastificación de las resinas reduce la retención del solvente.

Entre otras propiedades de los solventes tenemos, **la tensión superficial**; propiedad importante para un formulador de recubrimientos, debido a la humectación y dispersión de los pigmentos.

Lo anterior puede afectar en las características de humectación en la superficie y por último influenciar en el acabado del recubrimiento al ser aplicado.

La ***resistencia eléctrica***; es la propiedad de oponerse al paso de la corriente eléctrica, causando que la energía eléctrica se transforme en calor. Todos los ingredientes en un recubrimiento afectan la resistencia eléctrica, pero usualmente solo se utilizan los solventes para realizar ajustes de resistencia. La resistencia depende de la polaridad, los solventes altamente polares tienen bajas resistencias y los no polares tienen resistencias muy altas.

El ***olor***, la mayoría de los solventes tienen aroma inherente que se detecta cuando se evaporan, el olor tiene características identificables como intensidad, calidad, etc. Los solventes se clasifican generalmente por su composición química es decir aquellos que presentan grupos de hidrocarburos y grupos de no hidrocarburos.

Un inadecuado solvente en la formulación de un recubrimiento puede afectar las siguientes propiedades:

- Viscosidad, sagging (descolgamiento – figura 11)



Figura 11 Descolgamiento de un recubrimiento por uso inadecuado de solventes

- Secado y repintado
- Brillo
- Nivelación, remoción de la película, piel de naranja (también llamado piel de cocodrilo – figura 12)
- Humectación del Sustrato – Tensión Superficial
- Velamiento
- Blushing (Ruborizado), estallido de solvente (evaporación rápida del solvente –figura 13).

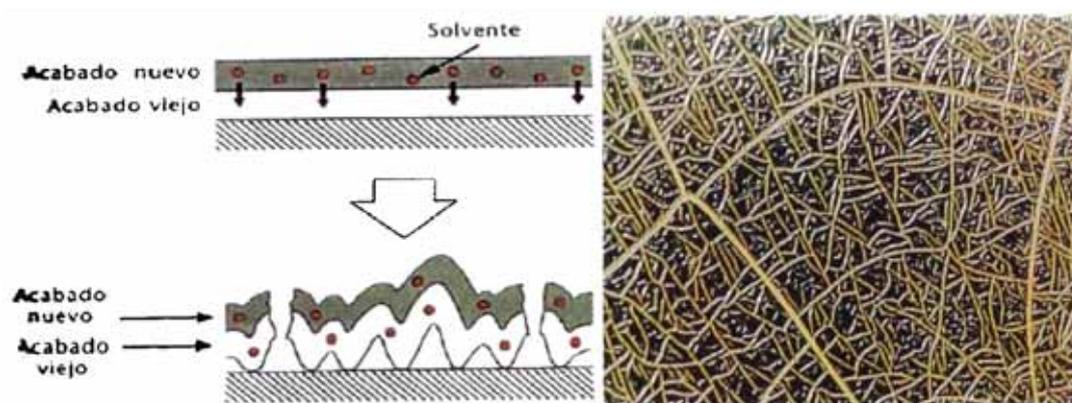


Figura 12 Los solventes penetran causando un levantamiento del acabado que no esta bien seco o curado.



Figura 13 Evaporación muy rápida de los solventes usados.

Entre los solventes normalmente utilizados en la fabricación de los recubrimientos tenemos:

Los **Hidrocarburos aromáticos**, son derivados del benceno. El benceno se caracteriza por una inusual estabilidad, que le viene dada por la particular disposición de los dobles enlaces conjugados.

Los Hidrocarburos aromáticos son más fuertes que los alifáticos y también disolverán una variedad más amplia de resinas. Entre estos tipos de solventes tenemos: el tolueno, el xilol y las naftas aromáticas, las cuales serán descritas con más detalle en el capítulo 3 del presente informe.

Los **Hidrocarburos alifáticos**, estos pueden ser saturados (Parafinas) y no saturados (Olefinas y alquinos). Los primeros poseen enlaces covalentes simples lo cual les confiere bioquímicamente y químicamente cierta inercia. Los hidrocarburos alifáticos son compuestos frecuentemente utilizados como disolventes de aceites, grasa, resinas, etc.; en las industrias de obtención y recuperación de aceites, fabricación de pinturas, tintas, colas, adhesivos. Los solventes más utilizados son: el aguarrás, la bencina y el kerosene; los cuales serán tratados con más detalle en el capítulo 3 del presente informe.

Los **solventes oxigenados**, son por definición aquellas moléculas que contiene oxígeno, son un grupo importante de solventes ya que ofrecen una amplia variedad de solvencias y volatilidades. Sus solvencias disminuyen con el aumento del peso molecular y con el aumento en la ramificación de la molécula.

Sus velocidades de evaporación también disminuyen con el aumento del peso molecular y con el aumento de la ramificación, muchas resinas que no son solubles en solventes hidrocarbonados se disuelven en solventes oxigenados. Existen cuatro tipos de solventes oxigenados utilizados en los recubrimientos: las cetonas, los ésteres, los alcoholes y los glicol éteres; entre las cuales destacan los siguientes:

Metil Etil Cetona (MEK), se usa en muchos recubrimientos, tintas, adhesivos, thinners y como intermediarios químicos en la producción de antioxidantes y catalizadores. Tiene solvencia similar a la acetona, pero es menos miscible en agua y es más lenta al evaporarse.

Metil Amil Cetona (MAK), es un solvente de cadena recta y de evaporación lenta. Se utiliza ampliamente como un solvente retardador de lacas basadas en resinas de aceto-butirato, acetato de celulosa, nitrocelulosa, acrílico y esmaltes epóxicos.

Solvente Cellosolve, es un monoetil éter de Etilenglicol; tiene una gran tolerancia para los demás diluyentes aromáticos, pero una tolerancia moderada para los alifáticos. Tiene una deficiente resistencia al velado al compararlo con otros disolventes de la misma velocidad de evaporación.

Dietilenglicol, es un solvente de evaporación lenta que se utiliza en esmalte para horneado para mejorar flujo y brillo. Se puede utilizar como coalescente así como dispersante.

b) Cargas y Pigmentos

El pigmento es la porción sólida mas pesada del recubrimiento. Los pigmentos naturales (arcilla de caolín, silicato de magnesio, carbonato de calcio) tienden a ser más resistentes a la luz solar ultravioleta que los más recientes pigmentos orgánicos artificiales.

Los pigmentos pueden brindar las siguientes características:

- Opacidad (ocultamiento), color
- Resistencia a la corrosión
- Propiedades de la pintura húmeda
- Resistencia climática y a la humedad
- Nivel de brillo, propiedades de reforzamiento

La Opacidad, la función principal del pigmento es proporcionar opacidad (ocultamiento) para oscurecer al sustrato protegiendo al aglutinante o resina orgánica del deterioro causado por la radiación ultravioleta del sol. El dióxido de titanio (TiO_2), Extensamente usado, no es toxico y es muy estable. Se usa para pinturas protectivas y decorativas.

Existen dos formas cristalográficas los cuales son rutilo y anatasa.

El TiO_2 rutilo es fotoquímicamente inerte [7] y el pigmento protege a la película de la pintura de la degradación por disipamiento de la luz absorbida. En cambio el TiO_2 anatasa es fotoquímicamente activo y las formulaciones con este pigmento están sujetas a fuertes atizamientos.

El Color, los pigmentos pueden proporcionar una variedad de tonos de colores para una gran variedad de propósitos (ejemplo pigmento rojo toner – figura 14).

Los pigmentos naturales minerales son usualmente los más estables cromáticamente frente a la luz solar que los pigmentos orgánicos sintéticos.

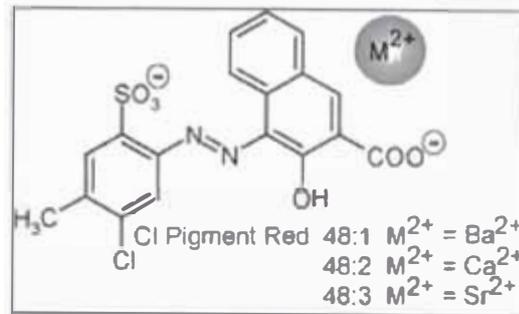


Figura 14 Estructura química de un pigmento rojo toner

Resistencia a la corrosión, los pigmentos de plomo y de cromato fueron empleados muy ampliamente como pigmentos en recubrimientos inhibidores. Hoy son escasamente usados debido a consideraciones de salud y ambientales que se vuelven cruciales al momento de retirarlos durante labores de mantenimiento. Los pigmentos inhibidores de plomo y cromato, muy extensivamente usados en el pasado, incluyen:

- Plomo Rojo; $PbO_2 \cdot 2PbO$
- Plomo Blanco; $PbCO_3$
- Cromato de zinc; $ZnCrO_4$

Los pigmentos alternativos usados hoy son:

- Oxido de zinc; ZnO
- Fosfato de zinc; $Zn_3(PO_4)_2$
- Molibdato de zinc; $ZnMoO_4$
- Meta borato de bario; $Ba_3(BO_3)_2$

Los recubrimientos ricos en zinc poseen una carga pesada de partículas finas de pigmento de zinc que brindan protección catódica al acero.

Propiedades de la pintura húmeda, los pigmentos secundarios o de relleno como los talcos (figura 15), silicatos, etc.; son empleados para controlar la viscosidad, la nivelación de la capa húmeda y el asentamiento. Estos pigmentos pocos costosos brindan relativamente poco ocultamiento.



Figura 15 Estructura cristalina de un talco.

Resistencia climática y a la humedad, además de proteger a la resina o aglutinante de acabado de los efectos destructivos de la luz solar, los pigmentos otorgan espesor a la barrera y fuerzan a la humedad que penetra a detenerse en aquella. Esto es especialmente cierto en pigmentos que tienden a sobreponerse unos sobre otros, como las tejas de un tejado (como el óxido de hierro micáceo).

Estos pueden incrementar en gran medida la vía que los electrolitos deben atravesar para alcanzar el sustrato (protegiéndolo de su acción corrosiva).

Nivel de Brillo, la relación pigmento-resina (Figura 16), generalmente expresada en concentración de volumen del pigmento (PVC) puede variar ampliamente. Puede haber poco pigmento o no haberlo, o el PVC puede aproximarse a un valor denominado concentración crítica de volumen de pigmento (CPVC).

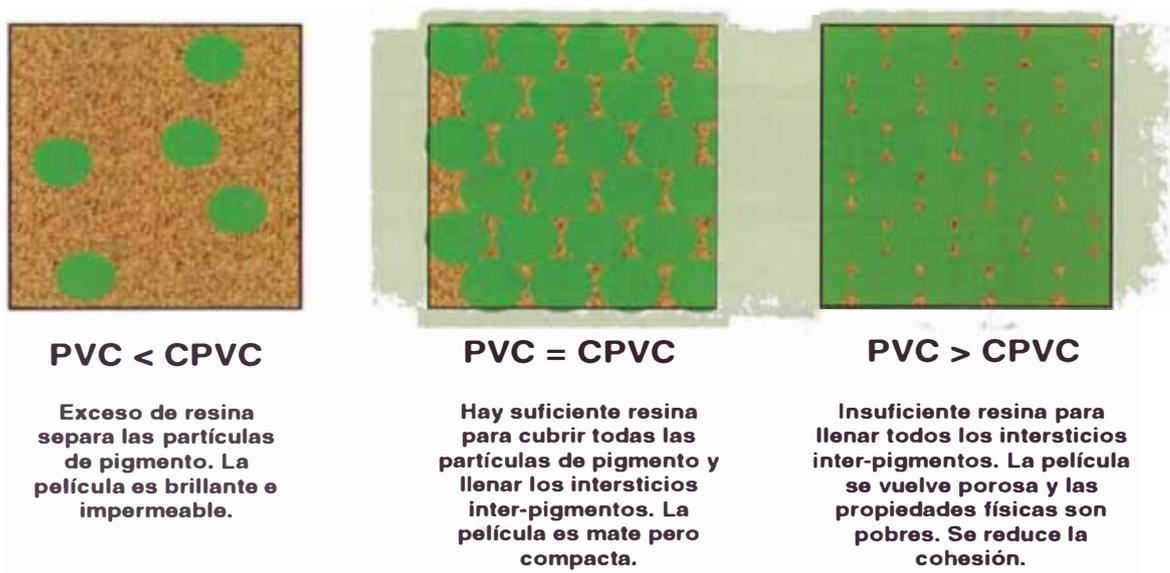


Figura 16 Relación Resina – Pigmento

La Figura 17 presenta la relación PVC – CPVC para los recubrimientos. Así un recubrimiento que alcance el CPVC o que esté ligeramente por debajo de el, usualmente poseerá una menor impermeabilidad pero una mayor resistencia a los burbujeos o a las ampollas. Sin embargo, si se excede el CPVC hay insuficiente aglutinante como para humedecer las partículas de pigmento completamente y aglutinarlas al sustrato.

Manteniéndose otras cosas iguales, mientras menor sea el PVC (mientras mayor sea el contenido de aglutinante), mayor será el brillo. Así, las áreas ricas en resina de los recubrimientos de acabado suelen presentar “puntos calientes” (zona más brillante). Asimismo, mientras mas fina sea la dispersión del pigmento en el vehiculo (antiguamente llanada la “finura del grano”), mayor será el brillo.

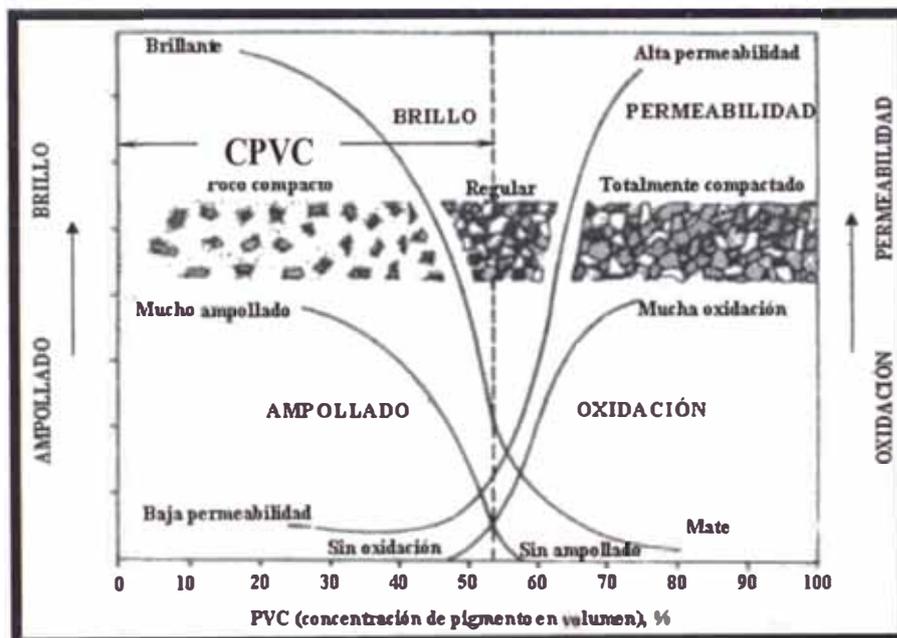


Figura 17 Relación entre el PVC –CPVC en los recubrimientos

c) Los Aditivos

Se pueden añadir aditivos a los recubrimientos para darles propiedades especiales. Se les considera parte integrante, ya sea de la resina o aglutinante y del pigmento, dependiendo de si se los encuentra presentes en la fase líquida o en la fase sólida.

Ejemplos de aditivos incorporados a la fase líquida son:

- Agentes humedecedores que ayudan en la dispersión de los componentes en recubrimientos al agua. Así por ejemplo tenemos el HYDROPALAT 3275 (proveedor COGNIS), copolímero en bloque hidrofílico en agua; es un agente tensoactivo y dispersante para pastas pigmentarias y sistemas de pinturas a base de agua.

EMUCRYL D (proveedor CLARIANT), es una preparación de un copolímero acrílico metacrílico, solvente en aditivos especiales indicados como agente dispersante para pigmentos y cargas en general.

- Aditivos que previenen el asentamiento, la formación de escamas u otros deterioros de la pintura húmeda durante su almacenamiento. En este tipo de aditivos destaca el TEXAPHOR (proveedor COGNIS), es una mezcla de alcoholes grasos sulfatados. Agente antisedimentador para sistemas de pinturas no acuosas.
- Agentes antibióticos para conservar la estabilidad del envase.

- Secadores para acelerar el proceso de curado de recubrimientos óleo, se trata con mayor detalle en el capítulo 3 del presente informe.
- Plastificadores para darle flexibilidad a la película curada, en este tipo destacan los tipo di octilftalato (DOP) y di isoctilftalato (DIP), pero debido al tema de protección del medio ambiente estos se están cambiando con otros aditivos como por ejemplo el DEHYSOL 3205 (proveedor COGNIS), el cual es un epoxi alquil estearato; es un plastificante primario para nitrocelulosa y PVC.
- Anti moho que previenen la formación de moho en la película seca.

Ejemplos de aditivos que pueden ser incorporados a la fase sólida o incluso aplicada o rociada a la película aun húmeda y ya aplicada son:

- Agregados finos para proporcionar una superficie antideslizante, como por ejemplo el estearato de zinc, el cual es utilizado como un agente de lijado en las lacas.
- Limaduras finas de vidrio para reflejar la luz, acá tenemos los tipos GLASS FLAKE, lentejuelas de vidrio las cuales están disponibles en 3 tamaños de partículas diferentes: laminadas, sin laminar y micronizadas. Utilizada normalmente en los recubrimientos para pisos por su alta resistencia química y corrosión.

d) La Resina o Aglutinante

El aglutinante, a menudo llamado resina, es el componente formador de la película en los recubrimientos. Es por lo general un polímero sólido de alto peso molecular (una gran molécula con unidades repetitivas) en la película curada.

Entre los diferentes tipos de resinas tenemos: las resinas látex o emulsiones, las resinas Alquídicas (que se tratarán posteriormente), las resinas epoxicas, las resinas poliuretano y las resinas a base de silicato.

El aglutinante humedece las partículas de pigmento y las aglutina unas con otras y a estas con el sustrato. El aglutinante es el responsable de la mayoría de las propiedades del recubrimiento. Así, los tipos genéricos de recubrimientos son generalmente clasificados según sus aglutinantes o resinas.

Las propiedades más importantes aportadas por el aglutinante incluyen:

- Mecanismos y tiempo de curado
- Desempeño en diferentes ambientes
- Desempeño en diferentes sustratos
- Compatibilidad con otros recubrimientos
- Flexibilidad y fortaleza
- Tolerancia climática
- Adherencia
- Facilidad de aplicación y mantenimiento

Las resinas látex, son polímeros en emulsión. Estos polímeros en emulsión representados en la figura 18, son sistemas de 2 fases en el cual las gotas de polímero son dispersadas en un medio externo como el agua).

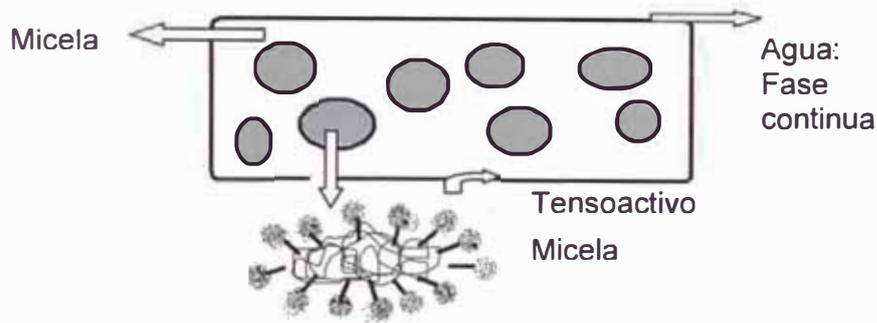


Figura 18 Polímero en Emulsión

En la figura 19 se presentan algunos monómeros utilizados para la fabricación de las resinas látex o emulsiones. Entre las resinas comúnmente usadas en látex tenemos: Homopolímeros vinílicos, Copolímeros vinílicos, Vinilacrilicos, Acrílicos estirenados, Acrílicos puros.

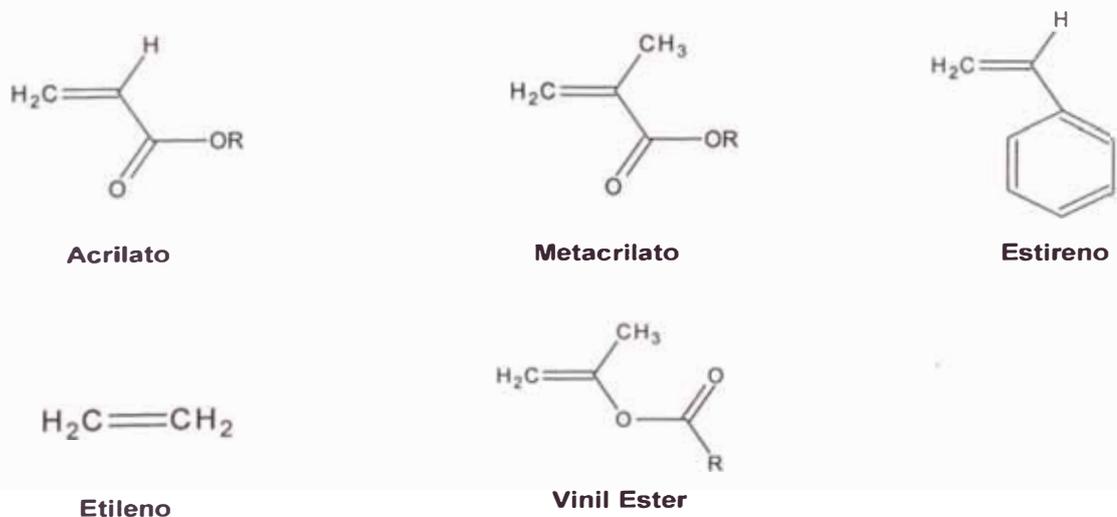


Figura 19 Monómeros utilizados en las emulsiones

Las resinas epoxicas, son polímeros que contienen al menos dos grupos oxirenos (figura 20), estos polímeros pueden ser líquidos o sólidos.

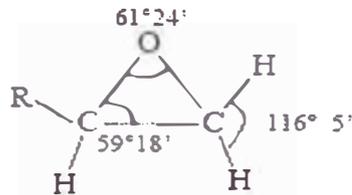


Figura 20 Estructura de un grupo epoxico u oxireno

Las resinas epoxicas se clasifican en tres grandes grupos:

- Bis fenol A (líquidas y sólidas)
- Bis fenol F (líquidas y sólidas)
- Las Novolac

La figura 21 muestra la reacción entre el fenol y la acetona para dar lugar a la formación de las resinas epoxicas Bis fenol A.

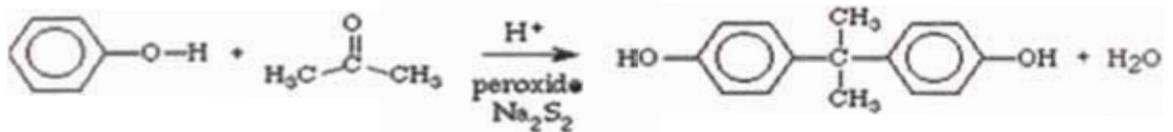


Figura 21 Reacción de formación del Bisfenol A.

La figura 22 muestra la reacción entre un fenol y un formaldehído para la formación de las resinas epoxicas Bis fenol F.

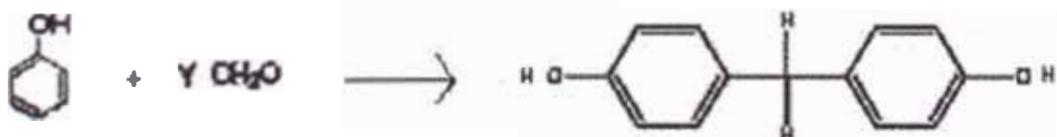


Figura 22 Reacción de formación del Bisfenol F.

Las resinas epoxicas Novolac, se forman por la reacción entre las resinas fenol (líquidos muy viscosos) o resinas cresol (sólidas) y el epiclorhidrina (Figura 23).

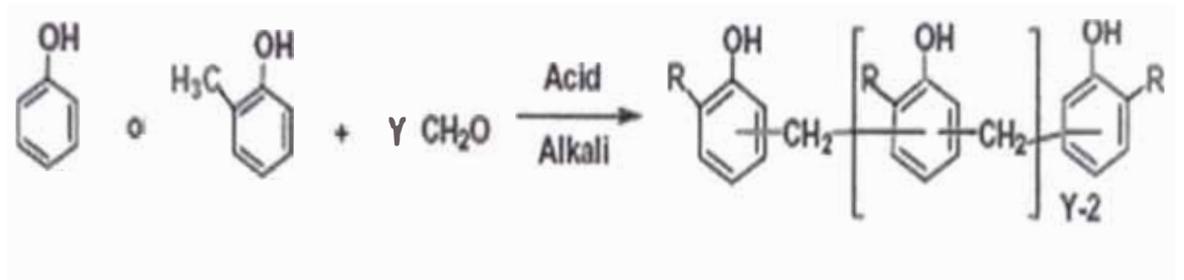


Figura 23 Reacción de formación de las resinas epoxi novolac

Las resinas poliuretano, son polímeros que se caracterizan por su extremada reactividad, la cual es debida a la reacción del grupo $-N=C=O$ (polyisocianato) con polioles (materiales que contienen grupos hidroxilos). La figura 24 muestra un uretano, componente principal de la cadena de los poliuretanos.

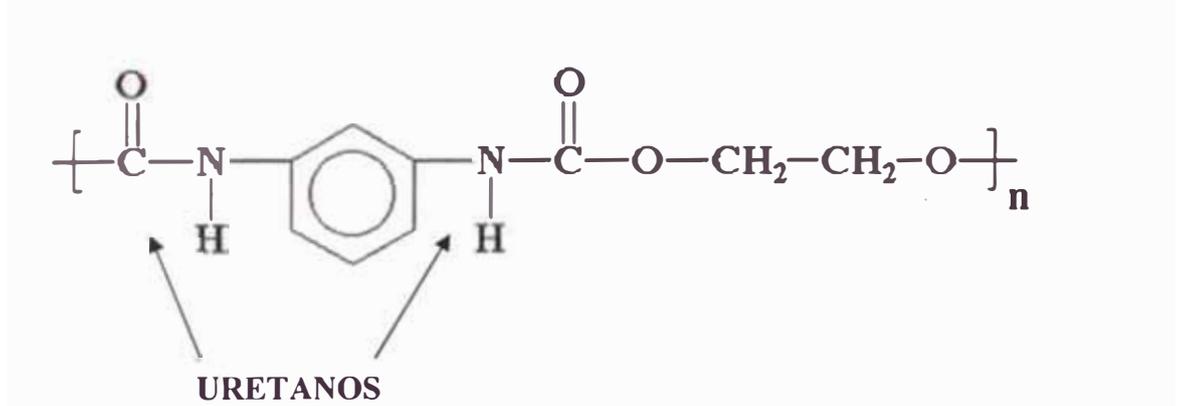


Figura 24 Uretano, componente esencial en la cadena principal de los poliuretanos

Las resinas de silicato, resinas inorgánicas, es decir no contienen átomos de carbono en su estructura (como resina o una vez curados), en vez de átomos de carbono tienen átomos de silicio.

Estas se clasifican en: resinas de silicatos, resinas basadas en cemento Pórtland y resinas de siliconas. La de mayor uso es la resina de silicato, la cual a su vez se clasifica en: Alcali de silicatos los cuales son completamente inorgánicos, silicatos solubles en agua de metales alcalinos (sodio, potasio y litio); su uso más importante es como resina soluble en agua para pinturas inorgánicas ricas en zinc, estas forman películas por un proceso que envuelve la pérdida de agua (deshidratación) que ocurre predominantemente por evaporación, en cambio cuando son usados en pinturas para concreto y otras superficies porosas pierden agua por absorción en la superficie.

La figura 25 muestra la reacción explicada anteriormente.

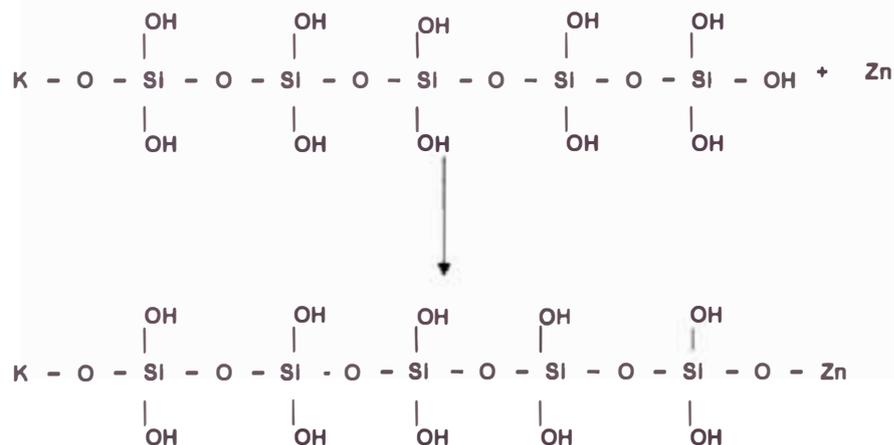


Figura 25 Reacción de formación de película de un recubrimiento de alquid silicato y zinc.

2.1.2 Mecanismos de la Formación de la Película de Recubrimiento

a) Recubrimientos termoplásticos/termo configurados

Dos términos comúnmente empleados para describir la formación de la película protectora son termoplástico y termo configurado. Estos vocablos fueron originalmente usados en la industria de los plásticos. Los materiales termoplásticos pueden ser reversiblemente ablandados y endurecidos mediante el calor y el enfriamiento respectivamente (Figura 26).

Los materiales termo configurados atraviesan un proceso de cambio químico durante la formación de la película protectora, de forma que no pueden ser ablandados por el calor.

Estos términos son ahora también empleados en la industria de los recubrimientos para clasificar tipos de recubrimientos de acuerdo con la naturaleza de sus resinas en películas secas o curadas, aunque sus significados originales han cambiado un tanto. Un recubrimiento termoplástico forma una película a partir de la evaporación del solvente orgánico y permanece químicamente inalterado y, de este modo, es soluble en su solvente original.

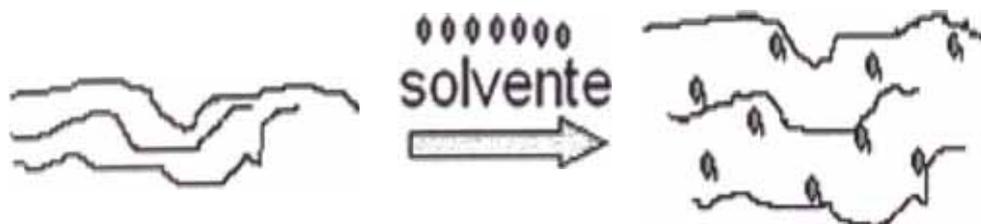


Figura 26 Formación de película de un polímero termoplástico.

Un recubrimiento termo configurado sufre una reacción química para formar una película que es insoluble en solventes comúnmente usados. La figura 27 presenta la formación de película de un recubrimiento látex que comúnmente son termoplásticos, ya que permanecen químicamente inalterados durante la formación de la película, así en el Estado I se produce evaporación del agua de la película aplicada, a continuación en el Estado II las partículas látex se aproximan unas a otras, en el cual hay la suficiente cantidad de agua para llenar los intersticios entre cada partícula, en el Estado III la fuerza de capilaridad mantiene unidad a las partículas adyacentes y finalmente en el Estado IV se produce la formación del film látex.

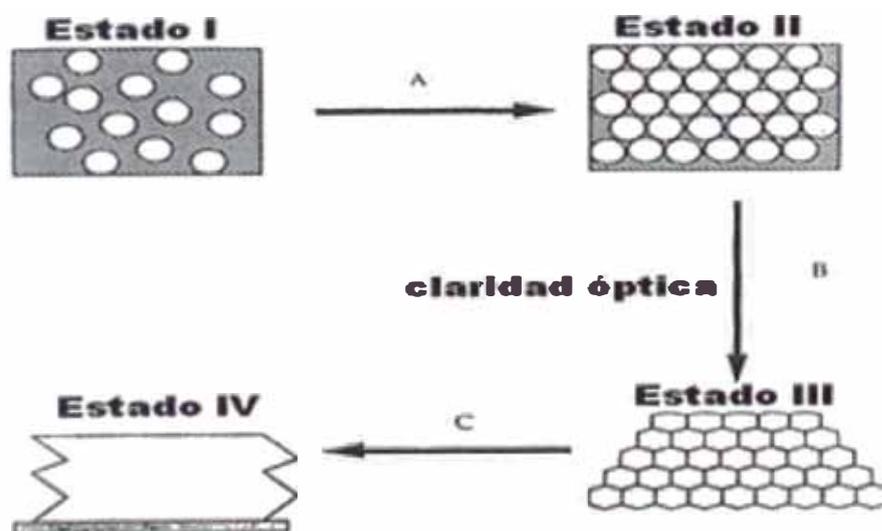


Figura 27 Mecanismo de formación de la película látex.

Los términos “termoplástico” y “termo configurado” son mas exactamente aplicados a recubrimientos que usan calor en la fase de formación de la película protectora.

El alquitrán de carbón y los esmaltes asfálticos son termoplásticos, en el sentido que deben ser derretidos para ser aplicados, mientras que los recubrimientos de epoxi agregado mediante calor son termo configurados, en el sentido de que son curados mediante una reacción química que se produce a partir de la fusión por calor.

b) Mecanismos de Formación de la Película

Los recubrimientos son convertidos en películas protectoras sólidas mediante un proceso generalmente llamado formación de la película o curado.

El curado es definido como “el proceso por el que se cambian las propiedades de una pintura, de su estado líquido a una película seca, sólida y estable por una reacción química con el oxígeno, la humedad o aditivos químicos, o por la aplicación de calor o radiación”. De acuerdo con esta definición estricta, los recubrimientos que forman películas protectoras sin pasar por una reacción química no curan, sino que simplemente se secan para formar la película. No se debe confundir las palabras “secado” y “curado”. El primero consiste en la pérdida de solvente y/o agua, lo cual puede o no producir una película protectora, mientras que el “curado” siempre produce dicha película.

La mayoría de recubrimientos orgánicos son mejor clasificados bajo las categorías de no-convertibles y convertibles. Los no-convertibles son los que contienen una resina que no cambia durante la formación de la película.

Los recubrimientos convertibles contienen una resina, o un componente que produce una resina, que sufre un cambio químico durante la formación de la película.

Los recubrimientos que curan bajo el mismo mecanismo básico tienden a ser compatibles unos con otros, pero no los son con otros recubrimientos que curan por otros mecanismos.

La mayoría de los recubrimientos son convertidos en películas protectoras sólidas por uno de los siguientes tres mecanismos básicos: evaporación del solvente o el agua, reacción del aceite secante en el aglutinante con el oxígeno del aire, o reacción química de sus componentes.

c) Recubrimientos No convertibles

Evaporación del solvente. Los recubrimientos que forman películas protectoras por la simple evaporación de solventes orgánicos son llamados a veces lacas (figura 28). Son producidos al disolverse las resinas sólidas en un solvente apropiado. Después de su aplicación, el solvente se evapora depositando la resina en una delgada capa. No ocurre cambio químico en el aglutinante o resina.



Figura 28 Formación de película de un recubrimiento no convertible.

d) Recubrimientos Convertibles

Los recubrimientos convertibles curan vía un amplio rango de mecanismos que incluyen calor, oxígeno, catalizadores (caso de los epoxicos – Figura 29), agua o dióxido de carbono. Por reacción química, los recubrimientos que curan por este medio son generalmente los más durables pero tienen mayores requerimientos para la preparación y aplicación en superficies exigentes que otros tipos de recubrimientos.

Generalmente vienen empacados en dos contenedores distintos cuyos contenidos deben ser mezclados exactamente en las proporciones y en el modo especificados por el proveedor para obtener una película con las propiedades óptimas. Algunas veces se requiere un “tiempo de inducción” (a menudo denominado “tiempo de reposo”) después de efectuado la mezcla y antes de la aplicación, a fin de que pueda iniciarse la reacción. Después del mezclado hay siempre un “tiempo de vida útil de la mezcla” durante el cual el recubrimiento debe ser aplicado antes de que la reacción haya avanzado demasiado como para poder aplicar la mezcla.

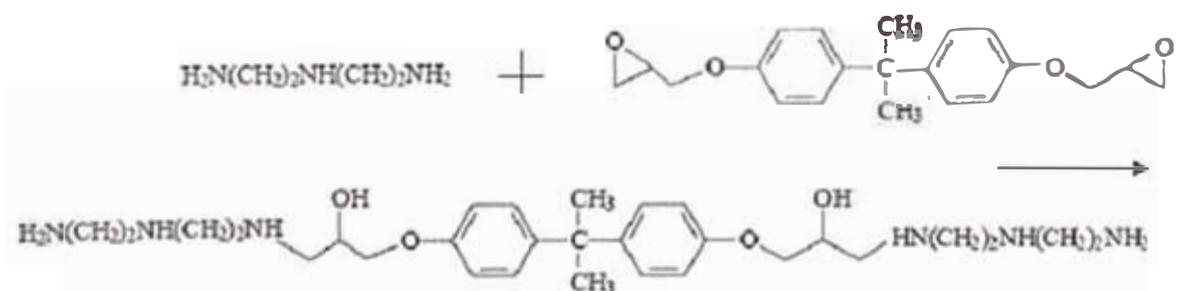


Figura 29 Reacción a temperatura ambiente entre epoxicos (bisfenol A) y amina.

2.1.3 Tipos de Recubrimientos [5, 6]

a) Recubrimientos o pinturas Látex

Los recubrimientos de emulsión al agua (látex) son utilizados para revestir madera y estructuras de mampostería. La naturaleza porosa de sus películas protectoras permite que el vapor de agua pase a través de ellos (o sea, permite que “respiren”).

Los recientes avances de los recubrimientos látex acrílicos permiten su uso directo en superficies de acero. Para usar recubrimientos de látex sobre acero, debe seleccionarse resinas especiales.

Los recubrimientos látex tienen una excelente flexibilidad, son de bajo costo, y fáciles de recubrir y reparar. Sus desventajas son una pobre resistencia a los solventes y al calor (como sucede con todos los termoplásticos), pobre tolerancia a la inmersión y dificultad para adherirse a superficies lisas debido a su bajo contenido de solventes orgánicos. Dada su limitada capacidad de adherencia, es necesario lijar las superficies esmaltadas y/o usar un acondicionador de superficies u otro recubrimiento de secado al óleo, antes de recubrir con látex.

Los recubrimientos de látex no curan bien a temperatura por debajo de los 10 °C (50°F), ya que las partículas dispersadas no se aglomeran para conformar una buena película.

Para los recubrimientos o pinturas látex los cuatro componentes básicos son los siguientes:

Resinas: Pueden ser emulsiones acrílicas, emulsiones vinil acrílicas, emulsión acrílica estirenada y otras emulsiones.

Cargas y pigmentos: Las cargas más usadas en los recubrimientos látex se dividen en cargas naturales (carbonato de calcio o calcita, carbonato de calcio y magnesio o dolomita, silicato de magnesio o talco) y cargas sintéticas usadas como entendedores (silicato de aluminio calcinado o caolín y el silicoaluminato de sodio). Entre los pigmentos usados en látex tenemos los que se dispersan durante la fabricación de pinturas (dióxido de titanio, óxido de hierro micronizado, azul ultramar) y los pigmentos pre-dispersos usados como pastas (rojo, azul, violeta, verde amarillo, negro).

Disolventes: El agua como componente principal y disolventes orgánicos como el etilenglicol y el propilenglicol (figura 30) las cuales poseen un carácter hidrofílico, un rate de evaporación lento, evita el hielo y el deshielo, controla la evaporación del agua de abajo hacia arriba, ayuda a la penetración sobre poros del concreto, nivelación y mejora el brillo.

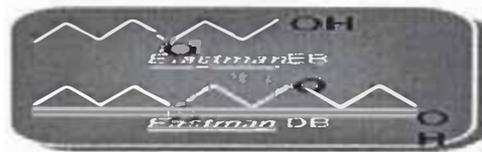


Figura 30 Disolventes orgánico utilizados en látex.

Aditivos: *Antiespumantes*, que pueden ser aceites minerales o siliconados, evitan la formación de espuma y destruyen espumas.

Los menos efectivos son los antiespumantes de aceites minerales en comparación con los que contienen silicona (por ejemplo el polidimetilsiloxano – figura 31) debido a que estos poseen una tensión superficial baja. No son miscibles con agua.

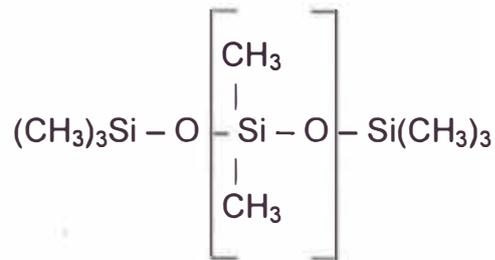
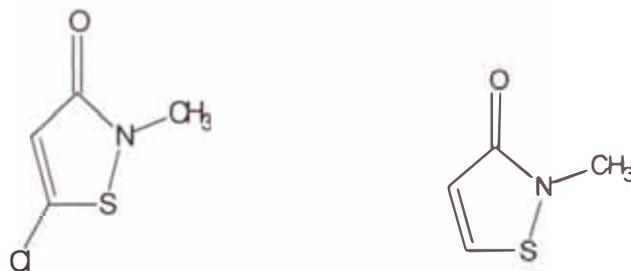


Figura 31 Las siliconas según su estructura química pueden modificar mucho la tensión superficial de una pintura.

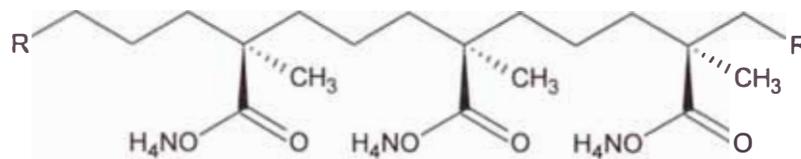
Biocidas, protege y controla la contaminación y deterioro provocado por microorganismos, entre los efectos de una inadecuada protección tenemos: pérdida de viscosidad, cambio de pH, formación de malos olores, decoloración, crecimiento visible en la superficie de algas, hongos, mohos, etc. La figura 32 muestra los dos tipos de biocidas que pueden ser usados en látex: los bactericidas que dan protección en envase (in can) y los Fungicidas/Alguicidas que dan protección en la película (film).



5-Chloro Metilistiazolinona, CMIT Metilistiazolinona, MIT

Figura 32 Izquierda: bactericida usado en látex, derecha: alguicida común en látex.

Humectantes y dispersantes, normalmente sales de poli acrilatos (figura 33) y fosfatos, optimizan la dispersión, estabilidad y facilitan la desaglomeración de las partículas del pigmento, además evitan la reaglomeración del pigmento a través de repulsión electrostática y/o impedimento estérico. Estas no deben tener influencia en la tensión superficial del sistema.



•**UNISOL® 3D: Polimetacrilato de Amonio**

Figura 33 Dispersante tipo Poliacrilato usado en látex.

Tensoactivos, se usan en pequeñas cantidades para ayudar en la humectación del pigmento y del sustrato, estas tienden a la formación de espuma durante el proceso de producción y durante la aplicación.



• **Unexol NC Conc., Regitol 360: Nofil Fenol 10 EO**

Figura 34 Tensoactivo del tipo nonil fenol de 10 moles

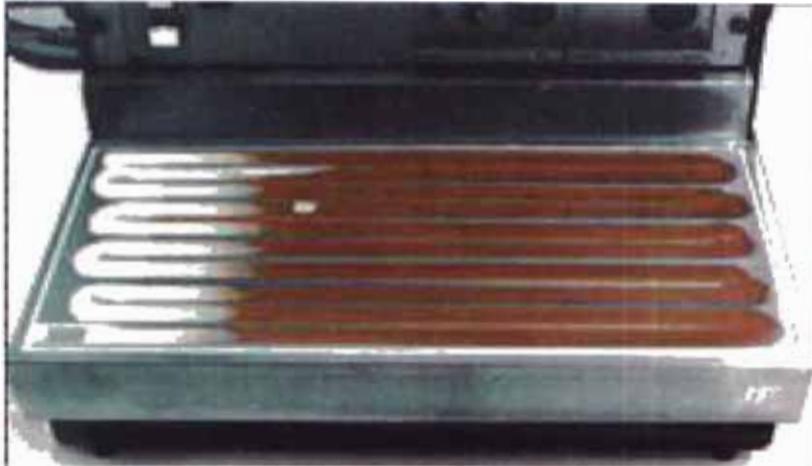


Figura 35 Equipo usado para la determinación del MFFT.

Son disolventes orgánicos más o menos hidrofóbicos que separa la fase acuosa de la fase orgánica del polímero plantificándolo parcialmente (Figura 36).

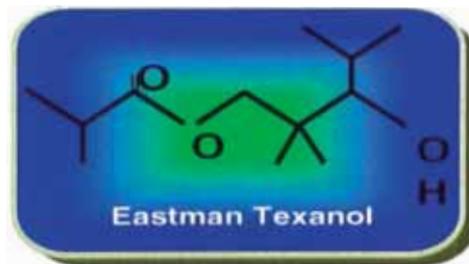


Figura 36 Texanol, coalescente comúnmente usado en la fabricación de pinturas látex.

El esquema presentado en la figura 37, muestra la acción del coalescente en la formación de la película del recubrimiento látex aplicada sobre un sustrato poroso.

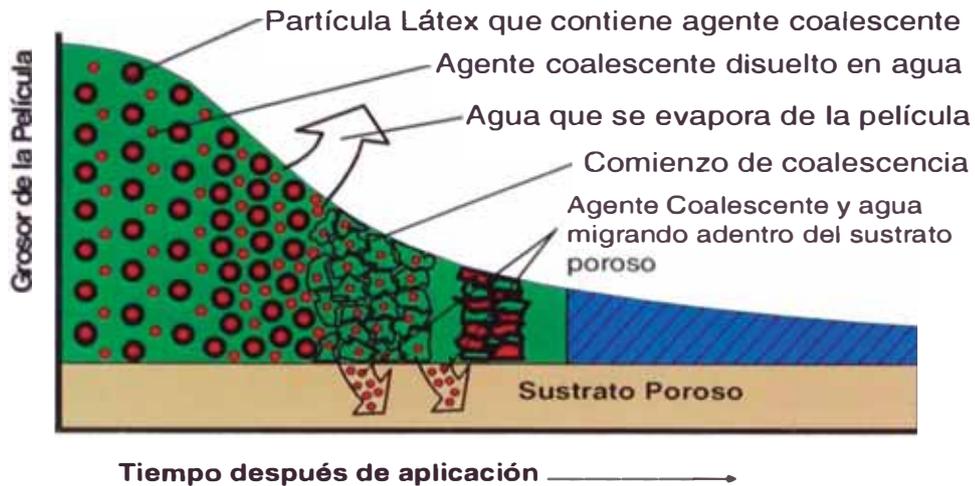


Figura 37 Acción del coalescente en la formación de película de una pintura látex.

b) Recubrimientos o Pinturas epoxicas

Los recubrimientos epoxicos son los productos más comúnmente termo configurados a partir de dos componentes. Uno de ellos es usualmente llamado base y el otro, agente curante (figura 38), aunque ambos se describen mejor como co-reactivos (los agentes curantes son llamados a veces “catalizadores”, pero en realidad no son verdaderos catalizadores). Los recubrimientos epoxicos se unen bien con superficies de acero limpiadas por abrasión y al concreto limpio y son muy durables en la mayoría de los ambientes. Sus películas son duras y relativamente inflexibles; así, no pueden expandirse o contraerse mucho sin quebrarse.

Expuestos a la luz solar tienden atizarse, algunas veces perdiendo mas de un mil (25,4 micrones) de espesor en un año. Frecuentemente se les aplica un acabado poliuretano alifático para darles resistencia a la luz ultravioleta (tanto por apariencia como para evitar perdida del material).

Expuestos a la luz solar tienden atizarse, algunas veces perdiendo más de un mil (25,4 micrones) de espesor en un año. Frecuentemente se les aplica un acabado poliuretano alifático para darles resistencia a la luz ultravioleta (tanto por apariencia como para evitar pérdida del material). Los recubrimientos epoxi poliamidas son probablemente los recubrimientos tipo epoxi más usados, debido a una buena resistencia al agua y a la corrosión y su relativa tolerancia a la humedad y a superficies no completamente limpias.

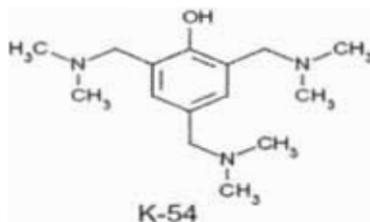


Figura 38 Agente de cura o catalizador del tipo poliamida.

El componente poliamida es en realidad un producto resinoso con grupos de aminas anexados. Esto hace a las películas curadas una tanto más suaves y más resilientes y flexibles que los epoxi aminocurados, pero poseen una menor resistencia química, en particular a los ácidos. Son empleados principalmente donde su buena resistencia al agua puede ser utilizada, como en cascos de barcos y recubrimientos de tanques para agua.

Los recubrimientos epoxi aminas son productos duros, firmemente aglutinados y químicamente resistentes.

Son a menudo empleados para recubrir tanques de almacenamiento químico y en otros ambientes exigentes, la figura 39 presenta el esquema de reacción de un recubrimiento epoxi – amina. Una película aceitosa y amino alifática de color ámbar puede subir a la superficie del recubrimiento, especialmente si es aplicado en un clima frío y húmedo. Este “amino rubor” debe ser retirado antes de dar acabado con un revestimiento. Los agentes amino-curadores generalmente son tóxicos y pueden causar irritación en la piel. Por ello se debe tomar medidas de seguridad durante su empleo.

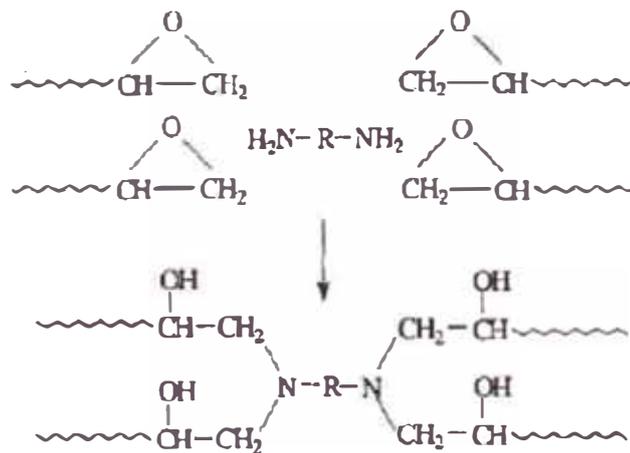


Figura 39 Reacción entre un epoxico (bisfenol A) y una amina.

El esquema de la figura 40 muestra la reacción de los recubrimientos epoxi amina con aducto, en estos productos en las cuales el amino ha reaccionado parcialmente con una resina epoxi de peso molecular relativamente bajo. Esto reduce los riesgos de salud, la tendencia al “rubor” y hace que las proporciones de mezcla sean menos importantes, dado que se usa en mayor volumen de agente curante.

Las características de los productos curados son similares a las de los epoxis aminos.

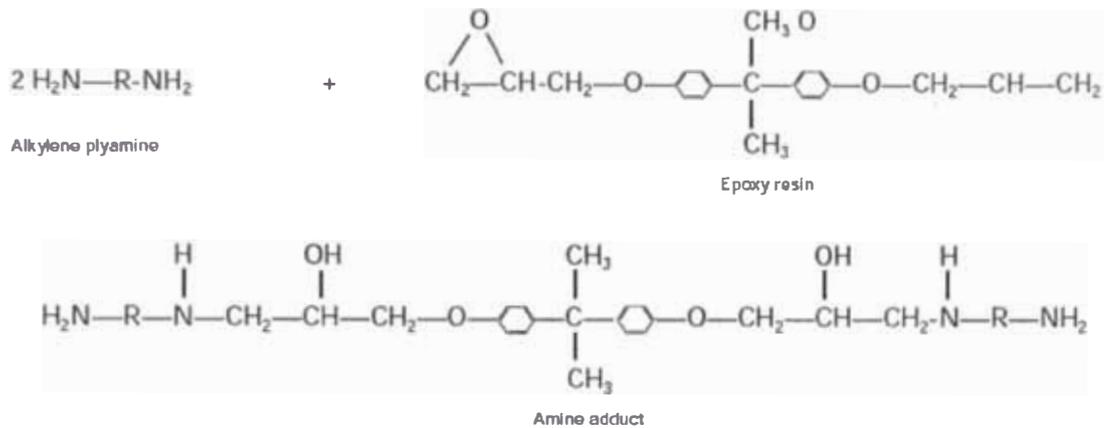


Figura 40 Reacción entre un epoxico (bisfenol A) con un aducto de amna.

Los recubrimientos epoxi ketimina usan un agente curante ketimina “bloqueado” formado químicamente por pérdida de agua entre un amino esencial y una ketona (figura 41).

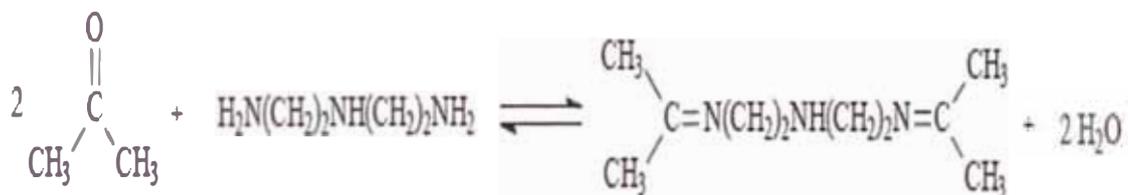


Figura 41 Reacción de formación de un agente curante tipo Ketimina.

Una vez que los componentes están mezclados y el recubrimiento aplicado, la humedad atmosférica reacciona con la ketimina para regenerar el amino y la ketona. La ketona se pierde por evaporación pero el amino reacciona con el componente epoxi, como normalmente ocurre con los epoxis aminos.

La baja viscosidad del agente amino permite la formulación de productos con alto volumen de sólidos, así como productos de curado mas lento con un “tiempo de vida útil de mezcla” mas largo.

Los recubrimientos ciclo alifáticos de epoxi amina son innovaciones relativamente recientes. Son muy altos en sólidos con una alta capacidad de formar películas protectoras, corta vida útil de mezcla, curado rápido y una buena aplicación en bajas temperaturas y buenas cualidades de curado, la figura 42 muestra la estructura de una de estas aminas.

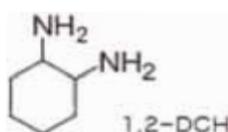


Figura 42 Estructura de una amina ciclo alifática.

Los recubrimientos epoxi fenolicos poseen resinas fenólicas que reaccionan con epoxi para producir una película dura, densa y químicamente resistente. Estos productos son usados primordialmente como recubrimientos para superficies sometidas al agua debido a su mejor resistencia acuosa y química.

Los recubrimientos epoxi novolac tienen la mejor combinación de resistencia química, a los solventes y al calor entre todos los epoxi.

Estos productos de moléculas de alto peso y muy entrelazados son, sin embargo, muy duros, densos y quebradizos. Sus requerimientos de aplicación son los más delicados de entre todos los epoxis. Pueden ser curados a temperatura ambiente o alta.

Los recubrimientos epoxi mastic son productos curados con poliamidas, aminas o ketimina, a los que se ha añadido pigmento y relativamente poco solvente. Debido a sus buenas propiedades de impregnación son tolerantes a las superficies y pueden ser aplicados sobre acero no totalmente limpiado. Asimismo son compatibles con la mayoría de los demás recubrimientos, y su rendimiento es altamente variable dependiendo de la formación particular.

c) Recubrimientos o pinturas de Poliuretano

Los recubrimientos de poliuretano (también llamados “uretano”) son generalmente sistemas de dos componentes consistentes en un componente isocianato y componente de polioli. Dada la capacidad reactiva del isocianato, los poliuretanos son sensibles a la humedad y su brillantez puede decaer si se expone la capa fresca a una alta humedad. Existe gran preocupación por la toxicidad del componente con isocianato y debe usarse protección personal (incluyendo respiradores) durante la aplicación de esta clase de recubrimientos. Los polímeros de poliuretano son productos reactivos de los isocianatos y polioles.

Mediante el uso juicioso de reactivos, los recubrimientos de poliuretano están disponibles en diferentes variaciones para una gran variedad de servicios.

Los isocianatos pueden ser aromáticos como el tolueno di-isocianato (TDI) o el difenilmetano (MDI) mostrados en la figura 43, o pueden ser alifáticos, como el hexametileno di-isocianato (HDI) o es isofofo di-isocianato (IPDI) mostrados en la figura 44.

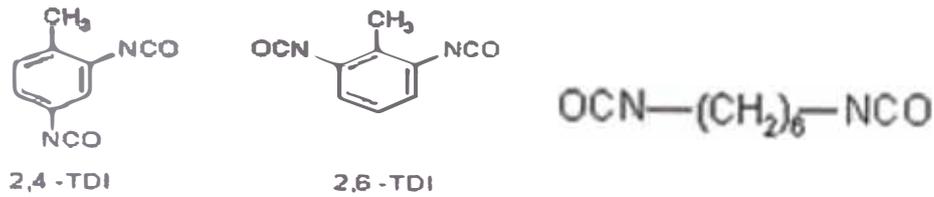


Figura 43 Izquierda: TDI, Derecha: MDI

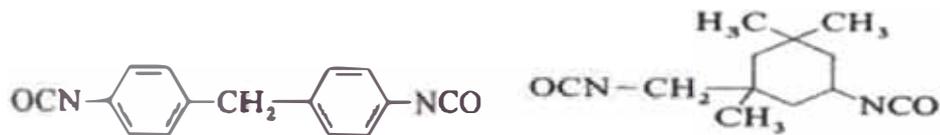


Figura 44 Izquierda: HDI, Derecha: IPDI

Los productos de reacción alifática poseen mejor resistencia a la luz ultravioleta, mientras que los aromáticos tienen mejor resistencia química.

La selección del polioliol (compuestos orgánicos con dos o más átomos de hidrogeno reactivos) es importante para determinar las propiedades del recubrimiento curado. Un mayor entrelazado resultara en un producto más duro y químicamente más resistente. Los poliuretanos también pueden ser formulados para ser elastomericos, pero en ese caso tendrán una menor resistencia química.

Los recubrimientos de poliurea de dos componentes son productos de la reacción de isocianatos y aminas (Figura 45). Sus propiedades son un tanto similares a los productos de poliuretano de dos componentes y a los productos híbridos de poliuretano/poliurea están a menudo formados por la combinación de una mezcla de polioliol y amina con en isocianato.

Al variar la proporción de poliol y amina se obtienen productos con distintas propiedades. Son usados en recubrimientos para pisos de concreto y en estructuras de contención secundaria.

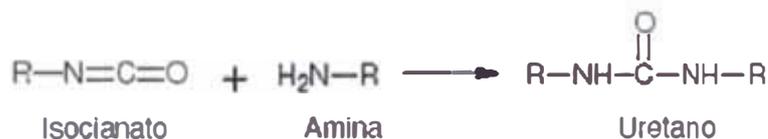


Figura 45 Reacción de formación de poliureas.

La figura 46 muestra como los poliuretanos que curan con humedad son productos de un solo componente en las cuales los grupos de isocianato reaccionan con la humedad del aire para polimerizarse, mientras liberan dióxido de carbono como subproducto.



Figura 46 Reacción de un poliuretano monocomponente.

Debido a esta reacción, estos productos son más tolerantes a la humedad de las superficies que otros tipos de poliuretano. Sin embargo, por lo general se requiere una humedad relativa de 30 y 80% para su completo curado.

d) Recubrimientos Inorgánicos ricos en Zinc

Los recubrimientos inorgánicos ricos en zinc usualmente tienen resinas de silicato que pueden ser en base al agua o en solvente. Estos recubrimientos forman una película que da protección galvanica al acero. Como se explico anteriormente el zinc es corroído preferencialmente en la película para proteger al hierro y al acero porque se encuentra mas alto en la tabla de series galvanicas. Una alta concentración de partículas de zinc en la película suministrara la necesaria conductividad para protección galvanica. Esta alta carga de zinc contribuye a la porosidad de la película y a su baja cohesión interna. Algunos recubrimientos inorgánicos de zinc basados en agua son curados después de la aplicación por calor o un agente curador acido. Sin embargo la mayoría de ellos son auto-curantes. Simplemente reaccionan con el dióxido de carbono del aire.

Los recubrimientos ricos en zinc con alquid-silicato en base a solvente son auto curado y dependen de la humedad del aire para completar la reacción hidrolítica. Cuando el clima es calido y seco podría ser necesario rociar agua sobre estos recubrimientos para completar el curado.

Sus películas son quebradizas y se pueden rajar si se les aplica muy gruesamente; así, se les aplica generalmente a un grosor de película seca de menos de 5 mils (125 μm), aunque algunos productos suelen ser exitosamente aplicados en un mayor grosor.

Proporcionan protección catódica al acero, pero en la medida en que los residuos de la corrosión del zinc llenen los espacios originados por la natural porosidad de la película, empiezan a proporcionar protección de barrera. Si esta barrera se quiebra por un impacto, la protección catódica asumirá otra vez su papel protector hasta que la ruptura sea nuevamente llenada por los residuos de la corrosión del zinc.

Con el tiempo un recubrimiento inorgánico rico en zinc proporcionara una mayor protección de barrera mientras se reduce la acción galvanica a medida que se consume el zinc. Los recubrimientos inorgánicos ricos en zinc requieren una mayor limpieza en las superficies de acero que otros tipos de recubrimientos. Deben ser aplicados por operarios capacitados con un recipiente constantemente agitado para mantener las pesadas partículas de zinc en suspensión.

Los recubrimientos inorgánicos de silicato ricos en zinc frecuentemente no se adhieren muy bien unos con otros y es mas seguro repararlos usando un recubrimiento orgánico rico en zinc. Cuando se recubren capas de zinc inorgánico, pueden formarse pequeñas burbujas sobre el recubrimiento aun húmedo producidas por el escape de aire o de vapores del solvente atrapados en el aglutinante poroso. Muchos pintores intentan minimizar este problema aplicando una capa vaporizada y dejándola secar antes de aplicar un recubrimiento completo.

CAPITULO 3: RECUBRIMIENTOS ALQUIDICOS

3.1 Introducción

Los recubrimientos de secado aceitoso no modificados inicialmente desarrollados, se aplicaban muy fácilmente, no requerían un alto grado de preparación de las superficies y poseían buena flexibilidad, de modo que podían expandirse y contraerse prestamente junto con el sustrato.

Debido a que estos recubrimientos que curan mediante la oxidación de aceites secadores (usualmente de origen vegetal) contienen ácidos grasos no saturados en sus aceites secadores que reaccionan con el oxígeno del aire. Se suelen también incorporar secadores metálicos en las formulaciones de los aceites secadores de los recubrimientos para acelerar esta reacción que es normalmente lenta, de ahí una grave desventaja.

Además, producían irregularidades residuales y proporcionaban un tiempo de protección limitado. El uso de secadores metálicos y modificaciones resinosas mejoraron significativamente estas cualidades.

Los recubrimientos alquídicos preparados mediante la modificación de las formulaciones de sus aceites secantes curaban mucho más rápidamente que los no modificados y no producían irregularidades residuales.

Conservaban sus buenas cualidades de aplicación, pero sufrían cierta pérdida de flexibilidad. Se desarrollaron los alquídicos siliconados incorporando silicona en las resinas para darles mayor retención de brillo y resistencia climática.

Los epoxi esterres conformaron otra de las modificaciones a los aceites secantes que mejoraron su desempeño, en especial su resistencia química, pero a costa de su capacidad para retener brillo.

Los uralquídicos (alquídicos modificados con isocianatos) son similares a los alquídicos pero forman películas más duras, de modo que pueden ser usados en pisos o mobiliario de madera.

Aun así, ninguno de ellos era recomendable para ambientes exigentes, como el agua de mar. Otro desarrollo (las formulaciones fenólicas oleorresinosas) cumplieron con este requerimiento.

Todos los recubrimientos que se oxidan con el aire poseen una resistencia a los solventes limitada.

Sin embargo, continúan su proceso de oxidación y de consolidación después del curado inicial, de manera que se hacen más duros y quebradizos y menos solubles en solventes (es decir, se vuelven más parecidos a los recubrimientos termo configurados).

Aunque los alquídicos han sido por mucho tiempo los recubrimientos protectores más ampliamente usados, su uso está decayendo rápidamente debido a restricciones de VOCs.

Es difícil producir un alquídico de baja viscosidad y bajo contenido de VOC u otro recubrimiento que se oxida con el aire con las buenas propiedades de los productos con alto VOC.

3.2 Materias Primas para los recubrimientos o pinturas alquídicas

3.2.1 Cargas y Pigmentos

Las cargas son pigmentos que sirven de relleno (no dan color), ocupan volumen, ajustan los sólidos, ajustan la reología, modifican propiedades mecánicas, controlan el brillo y el satín, son de bajo costo y de bajo índice de refracción (no tienen poder cubriente). Entre las principales cargas utilizadas en los recubrimientos alquídicos tenemos:

a) Carbonato de Calcio

La figura 47 muestra la calcita, mineral del grupo de los Carbonatos. A veces se usa como sinónimo caliza, aunque es incorrecto pues ésta es una roca más que un mineral. Su nombre viene del latín Calx, que significa *cal viva*. Es el mineral más estable que existe de carbonato de calcio, frente a los otros dos polimorfos con la misma fórmula química aunque distinta estructura cristalina: el aragonito y la vaterita, más inestables y solubles. La calcita es muy común y tiene una amplia distribución por todo el planeta, se calcula que aproximadamente el 4% en peso de la corteza terrestre es de calcita. Presenta una variedad enorme de formas y colores. Posee una morfología nodular cristalino, un índice de refracción entre 1.56-1.6 y un pH alcalino de 9, con buena resistencia a la intemperie pero sin resistencia química.



Figura 47 Calcita

b) Silicato de Magnesio

Comúnmente llamado talco. El talco es un silicato de magnesio hidratado con la fórmula química: $Mg_3SiO_{10}(OH)_2$. Teóricamente contiene 31,7% MgO, 63,5% SiO_2 y 4,8% H_2O . El talco puro tiene una estructura similar a la mica y consiste de un "sándwich" formado por una hoja o lámina de brucita y dos hojas de sílice, que forman capas de silicato de magnesios eléctricamente neutros, unidos con valencias secundarias débiles. El talco puro exhibe un clivaje basal perfecto y tiene una sensación resbaladiza como consecuencia de las capas de silicato que se deslizan una sobre otra. Posee un pH ligeramente alcalino 7.6.

c) Sulfato de Bario

La baritina o barita, del griego *baros* ("pesado", palabra que también dio origen al bario), es un mineral de la clase de los sulfatos y del tipo AXO_4 . Químicamente es el sulfato de bario $BaSO_4$. Posee una morfología nodular, un bajo índice de refracción, reflejan la radiación UV y por tanto protegen los productos orgánicos del recubrimiento. Absorción de aceite baja, es utilizado como entendedor y con un pH neutro.

Los diferentes pigmentos usados en los recubrimientos alquídicos cumplen unas de las siguientes funciones:

Para dar color: Decoración, entre ellos tenemos:

e) Dióxido de Titanio [7]

El Óxido de titanio (IV) o **dióxido de titanio** es un compuesto cuya fórmula es TiO_2 . Es utilizado en los procesos de oxidación avanzada fotocatalizada.

El dióxido de titanio TiO_2 se presenta en la naturaleza en varias formas: rutilo (estructura tetragonal), anatasa (estructura octaédrica) y brookita (estructura ortorrómbica). El dióxido de titanio rutilo y el dióxido de titanio anatasa se producen industrialmente en grandes cantidades y se utilizan como pigmentos. El dióxido de titanio tiene gran importancia como pigmento blanco por sus propiedades de dispersión, su estabilidad química y su no toxicidad. El dióxido de titanio es el pigmento inorgánico más importante en términos de producción mundial.

El dióxido de titanio tiene propiedades fundamentales que lo hacen muy útil:

- Es una de las sustancias químicas más blancas que existen: refleja prácticamente toda la radiación visible que le llega. Y mantiene el color de forma permanente.
- Es una de las sustancias con un índice de refracción más alto (2.4, como el diamante), incluso pulverizado o mezclado con otros materiales. Y por la misma razón, es muy opaco, sirve como escudo de radiación solar: refleja prácticamente toda la luz, incluso ultravioleta, y la que no refleja la absorbe.
- Es un fotocatalizador muy eficaz. Esto quiere decir que acelera mucho las reacciones químicas provocadas por la luz. Hay varios proyectos en marcha para conseguir alternativas a los paneles solares fotovoltaicos, y todos ellos utilizan tintes mezclados con dióxido de titanio para producir una especie de fotosíntesis artificial.

- El dióxido de titanio es un semiconductor sensible a la luz que absorbe radiación electromagnética cerca de la región UV. El dióxido de titanio es anfotérico, muy estable químicamente y no es atacado por la mayoría de los agentes orgánicos e inorgánicos. Se disuelve en ácido sulfúrico concentrado y en ácido hidrofúrico.

Entre otros pigmentos tenemos los óxido de hierro (rojo y amarillo), los naranja molibdeno (naranja) y las ftalocianinas (azul y verde).

Los funcionales: Estos tienen la misión de inhibir la corrosión y dar protección a la película, entre ellos tenemos: Cromato de zinc (amarillo), el azarcon o minio (naranja) y el óxido de zinc (blanco).

Los especiales: Entre ellos tenemos a los metálicos como: el aluminio (Leafing – No Leafing), bronce y los dorados. Los fluorescentes, mayormente utilizados en paneles luminosos.

3.2.2 Los Aditivos

Tienen un uso específico, ayudan a mejorar las propiedades de las pinturas y se utilizan en pequeñas cantidades.

a) Dispersante, facilita la dispersión de los pigmentos, mantiene en suspensión las cargas y los pigmentos, el dispersante comúnmente usado en las pinturas alquídicas es la Lecitina de Soya.

b) Agentes Reológicos, evita la sedimentación y chorreado, ayuda en la viscosidad, entre los espesantes comúnmente usados tenemos: BENTONE SD1/ TIXOGEL EZ-100.

c) Antipiel, compuesto muy volátil, evita la formación de piel en el envase, entre ellos tenemos: BORCHINOX M2/ADIMON 84.

d) Secantes, los secantes son aditivos utilizados en la fabricación de recubrimientos formulados con vehículos cuyo secado y endurecimiento se producen por reacción química con el oxígeno atmosférico. Las reacciones que tienen lugar durante el proceso de secado son complejas y la evaluación individual de cada una de ellas es muy difícil ya que ocurren simultáneamente. El grado de aceleración que experimenta las reacciones en presencia de secantes depende de la actividad catalítica de cada carboxilato. Hay un amplio rango de actividad entre el cobalto (el más activo) y el zinc (menos activo) y entre mezclas de ellos.

De acuerdo con el ion metálico del secante y su participación en el mecanismo de secado, los secantes se clasifican en dos grandes grupos: Secantes primarios o secantes activos y secantes secundarios.

A continuación se describe los efectos más importantes que cada uno de los iones metálicos, componentes de los secantes, tiene sobre los procesos de secado.

Cobalto: es el más importante y más utilizado. Se incorpora prácticamente en todos los sistemas alquídicos de secado al aire. Actúa como catalizador de las reacciones de oxidación. Generalmente se utiliza combinado con secantes secundarios ya que por sí solo, debido a su gran actividad, puede provocar un secado superficial de la película demasiado rápido creando problemas de arrugamiento y falta de homogeneidad en la película.

Manganeso: es el segundo secante activo en importancia después del cobalto; ambos son actualmente los únicos utilizados en sistemas de secado al aire como secantes primarios. Se utiliza en combinación con secantes secundarios y también en formulaciones de esmaltes coloreados, como sustituto de parte del cobalto, con el fin de abaratar el costo de algunas formulaciones.

Plomo: ha sido el secante secundario más utilizado hasta hace pocos años. Proporciona excelentes propiedades de secado en profundidad; además, mejora otras propiedades del film como la flexibilidad, dureza y durabilidad. Su uso ha disminuido notablemente debido a su toxicidad.

Zirconio: es el secante secundario más usado como sustituto del plomo. Proporciona buen secado en profundidad, principalmente por formación de enlaces de coordinación, buenas propiedades de color y escasa tendencia al amarillamiento.

Calcio: es un producto muy utilizado; forma parte, junto con el cobalto, de la mayoría de los sistemas secantes utilizados actualmente. Por si mismo tiene muy poco efecto en el secado pero es muy útil en combinación con otros secantes. Ayuda a mejorar la dureza y el brillo y previene el velado (blooming) y los cambios de color (silking).

e) Mateante, es una sílice ultra fina, permite que una pintura brillante pierda brillo, entre ellas tenemos: ACEMATT OK 500

3.2.3 Resinas Alquídicas [9, 10, 11]

Una resina alquídica es básicamente un poliéster cuya cadena principal esta modificada con moléculas de ácido graso, las que le otorgan propiedades particulares.

a) Ácidos Grasos

Es un término genérico para designar numerosos líquidos grasos de orígenes diversos que no se disuelven en el agua y que tienen menos densidad que ésta.

La figura 48 muestra la estructura de un ácido graso, los cuales son triglicéridos de glicerol (también llamado glicerina, 1, 2, 3 propanotriol o sólo propanotriol).

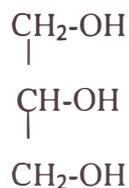


Figura 48 Estructura de un aceite

El glicerol es capaz de enlazar tres radicales de ácidos grasos llamados carboxilatos. Dichos radicales grasos por lo general son distintos entre sí; pueden ser saturados o insaturados, a la molécula se le llama triacilglicérido o triacilglicerol.

Los radicales grasos pueden ser desde 12 carbonos de cadena hasta 22 y 24 carbonos de extensión de cadena. Existen en la naturaleza al menos 50 tipos de ácidos grasos.

Algunos radicales grasos característicos provienen de alguno de los siguientes ácidos grasos:

Acido Oleico

El **ácido oleico** (figura 49), es un tipo de grasa monoinsaturada típica de los aceites vegetales como el aceite de oliva, del aguacate, etc.

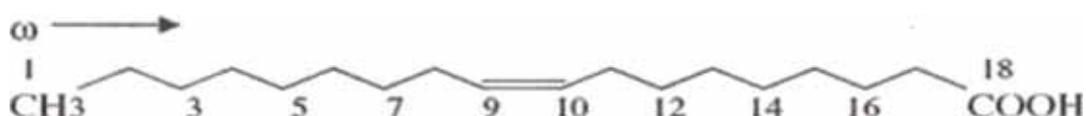


Figura 49 Estructura del Acido Oleico

Acido Linoleico

La figura 50 muestra la estructura del ácido linoleico, es un ácido graso insaturado, más concretamente poliinsaturado (dos enlaces dobles) y perteneciente al grupo omega-6 ya que el primer enlace dobles está tras el carbono 6, a contar desde el extremo metilo ($-\text{CH}_3$).



Figura 50 Estructura del Acido Linoleico

Acido Linolénico

El **ácido linolénico** es un ácido graso esencial omega-3 (el isómero α) u omega 6 (el isómero γ), formado por una cadena de 18 carbonos con tres enlaces dobles en las posiciones 9, 12 y 15.

La figura 51 muestra la fórmula química estructural.



Figura 51 Formula química estructural del ácido linoléico

Acido esteárico

El ácido esteárico es un ácido graso saturado proveniente de aceites, grasas animales y vegetales. Es un sólido parecido a la cera; su fórmula química es $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$. Su nombre IUPAC es ácido octadecanoico. Tiene una cadena hidrofóbica de carbono e hidrógeno.

Se lo prepara tratando la grasa animal con agua a una alta presión y temperatura. También se lo puede obtener de la hidrogenización de los aceites vegetales. Algunas de sus sales funcionan como tensoactivos (principalmente de sodio y potasio). Es muy usado en la fabricación de velas, jabones y cosméticos.

Acido Palmítico

El ácido palmítico es un ácido graso saturado de cadena larga, formado por dieciséis átomos de carbono. Su nombre químico es ácido hexadecanoico. Es el más abundante en las carnes y grasas lácteas (mantequilla, queso y nata) y en los aceites vegetales como el aceite de coco y el aceite de palma.

El ácido palmítico es un sólido blanco que se licua a unos 63,1 °C.

Su fórmula química es $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$.

b) Caracterización de los aceites

- Valor Ácido (VA): es una medida de acidificación. Es el número de miligramos de KOH requeridos para neutralizar 1 gramo de sólido de resina.
- Índice de saponificación: es una medida del tamaño promedio de la cadena larga. Es decir mg de KOH que reaccionan con 1 g de aceite. Altos valores indican cadenas cortas.
- % de no saponificación: es el peso del material que no corresponde a KOH.
- Viscosidad: una medida de la consistencia, usualmente expresadas en letras Gardner-Holdt o centipoise.
- Color: es una medida del amarillemamiento (o ambar oscuro) de un aceite o resina. Van de 0-18.
- Índice de Yodo: es el número de gramos de yodo que van a reaccionar con 100 g de un aceite o un ácido graso por la ruptura de los dobles enlaces, es una medida del grado de insaturación de un aceite o un ácido graso, por el cual se puede determinar las propiedades de secado de aceite, la tabla N° 2 muestra estos valores.

Tabla N° 2 Grado de Insaturación de los aceites

INDICE DE YODO	
<125	NO SECANTE
125-140	SEMI SECANTE
>140	SECANTE

c) Composición y clasificación de los aceites

La tabla N° 3 muestra la composición y diferentes valores de caracterización de los diferentes tipos de aceite.

Tabla N° 3 Algunos componentes y valores de caracterización de los aceites.

Ácido	Linaza	Soya	Girasol	TOFA	Coco
Insaturado					
Oleico	22%	25%	13%	46%	7%
Linoleico	16%	51%	75%	41%	2%
Linolenico	52%	9%	1%	3%	
Saturado					
Estearico	4%	4%	3%	3%	6%
Palmitico	6%	11%	8%	5%	11%
Otros					74%
Otros				1% ROSIN	
Índice de Secado	120	69	77	47	
Índice de Yodo	170-190	120-141	140-150	128-138	
Índice de Saponificación	188-196	189-195	188-194	175-185	250-264

Por su respuesta con el oxígeno los aceites se clasifican:

- Por formar película seca: entre ellos la *linaza*, con alto contenido de ácido linoleico, amarillea con el tiempo, es un vehículo principal para pintado de exteriores durable por muchos años. El *Tung*, el cual es de rápido secado.
- Por formar película lenta – semi seca: entre ellos la soya, es un aceite semisecante, usado principalmente en resinas alquídicas; así como la TOFA.

- Por no formar película – No seca: Entre ellos tenemos el aceite de coco y el aceite de castor, aceite con grupos OH y el cual no seca pero tiene una buena retención del color.

d) Resinas Alquídicas: Clasificación, propiedades y proceso de fabricación

Existen varias formas de clasificar a las resinas alquídicas:

De acuerdo a su composición

Alquid puro, se define como el polímero formado únicamente por la combinación del anhídrido ftálico como diácido, glicerina ó pentaeritritol como polioles y ácidos grasos saturados ó insaturados como modificantes primarios. (Figura 52)



Figura 52 Esquema de producción de una resina alquídica pura.

Alquid modificado, así se denomina la resina alquídica en cuya composición intervienen compuestos diferentes a los que participan en alquídicas puras, como por ej. Polioles y poliácidos especiales, monoácidos, compuestos fenólicos, epoxídicos, acrílicos, vinílicos, silicónicos, etc. (Figura 53)



Figura 53 Esquema de producción de resinas alquídica modificada o poliéster.

De acuerdo a la forma en que se presentan los ácidos grasos

Proceso vía ácido graso o aceite, el aporte de ácidos grasos, modificantes de la cadena poliéster puede provenir de aceites naturales, en este caso también se incorpora glicerina como componente del triglicérido o bien puede resultar del uso de ácidos grasos, como tales, naturales o sintéticos.

- Proceso directo [Ver Anexo B]: en lugar de utilizar aceites naturales se parte directamente de los ácidos grasos. Al no ser necesario desdoblar el aceite, la síntesis es mas sencilla y se realiza en única etapa. La reacción entonces es una esterificación directa.
- Proceso vía alcoholisis: a partir de aceites naturales. Para incorporar el aceite será necesario transformarlo en un material capaz de intervenir en las reacciones de polimerización – esterificación -. Esta transformación se lleva a cabo a través de un proceso de transesterificación previo a la esterificación, denominado comúnmente alcoholisis. La figura 54 muestra la reacción de alcoholisis.

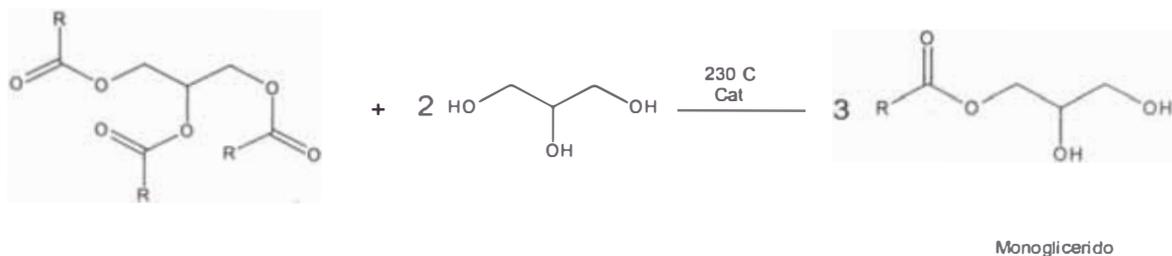


Figura 54 Reacción de alcoholisis.

Según el tipo de aceite, determinado por la composición en ácidos grasos del triglicérido, en un proceso vía aceite o por el tipo de ácido graso, en un proceso vía ácido graso (saturados y no saturados). Los aceites y por extensión los ácidos grasos derivados se clasifican en: secantes, semisecantes y no secantes.

La tabla N° 4 muestra los dos tipos de resinas alquídicas definidas por el tipo de aceite en su composición.

- Resinas alquídicas secantes: están formuladas utilizando aceites tipo secantes o semisecantes (con alto o medio porcentaje de insaturación)
- Resinas alquídicas no secantes: en su formulación intervienen ácidos grasos del tipo no secantes (con muy bajo o nulo porcentaje de insaturación).

Tabla N° 4 Resinas Alquídicas: Tendencias según el tipo de aceite.

Aceite	Índice de Iodo	Tiempo de Secado	Color	Retención de Brillo
Tung	165	↑	↑	↑
Linaza	180			
Castor	140			
Deshidratado				
Girasol	145			
Soya	140			
Algodón	110			
Coco	10			

La tabla N° 5 muestra las resinas alquídicas según el contenido de aceite en ellas.

- Según el “largo del aceite”: el largo en aceite de la resina alquídica es el tenor sobre resina sólida de poliglicerido (aceite) o del glicérido reconstituido (vía ácido graso).

Tabla N° 5 Resinas alquídicas: Tendencias según la cantidad de aceite

Poliéster	Aceite	Secado al Aire	Horno	Color	Flexibilidad	Solubilidad en Varsol	Brochabilidad
100	0	↓	↑	↓	↓	↓	↓
0	100	↓	↑	↓	↓	↓	↓

- Según el contenido de diácido: contenido porcentual en diácido expresado sobre los no volátiles del sistema.
- Según el tipo de materias primas empleadas.

De acuerdo a proceso empleado en su manufactura

Proceso por fusión (Fusión Cook), se procesan las materias primas a alta temperatura en estado de fusión generalmente por calentamiento directo [Ver Anexo C].

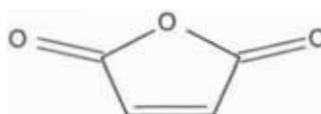
Proceso por solvente (Solvente Cook), la reacción se produce en presencia de solvente que actúan promoviendo las reacciones de polimerización y regulando viscosidad del medio. Se trabaja en equipos mas sofisticados por calentamiento indirecto y equipos de reflujo, destilación y recuperación de solvente [Ver Anexo D].

f) Modificaciones en las resinas alquídicas

Modificación con Anhídrido Maleico

El anhídrido maleico (figura 55) es un derivado de los butenos, que se obtiene por oxidación de los mismos. Sus principales usos son para la fabricación de poliésteres insaturados, ácido fumárico, insecticidas como el malatión, resinas alquídicas, y también se usa para modificar las propiedades de los plásticos pues se copolimeriza fácilmente con las olefinas.

El anhídrido maleico reacciona con los ácidos grasos conjugados mediante una reacción Diles-Alder y mientras con los ácidos grasos no conjugados una reacción del tipo "ene". Forma especies trifuncionales y de alta viscosidad, se utiliza en una proporción de 1 – 2 %, mejora el color y secado.

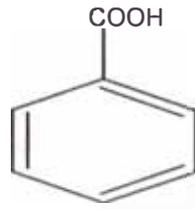


Anhídrido Maleico

Figura 55 Estructura del anhídrido maleico utilizado en la fabricación de las resinas alquídicas modificadas

Modificación con Acido Benzoico

La figura 56 muestra la estructura del Ácido benzoico, el cual se usa para condimentar el tabaco, para hacer pastas dentífricas, como germicida en medicina y como intermediario en la fabricación de plastificantes y resinas alquídicas, también mal llamados "reguladores de cadena", su principal función es dar dureza a la resina.



Acido Benzoico

Figura 56 Estructura del acido benzoico, usado como intermediario en la fabricación de las resinas alquídicas.

Modificación con monómeros insaturados

El estireno es especialmente indicado para la copolimerización por radicales con las cadenas poliéster insaturado, de modo que la mayoría de resinas poliéster se comercializan en forma de soluciones en estireno. La figura 57 muestra la copolimerización del estireno, cada doble enlace de los segmentos de poliéster (peso molecular entre 1000 y 4000 g/mol) reacciona en promedio con dos moléculas de estireno monómero para enlazar con la cadena contigua de poliéster, el resultado es un plástico termoestable muy reticulado.

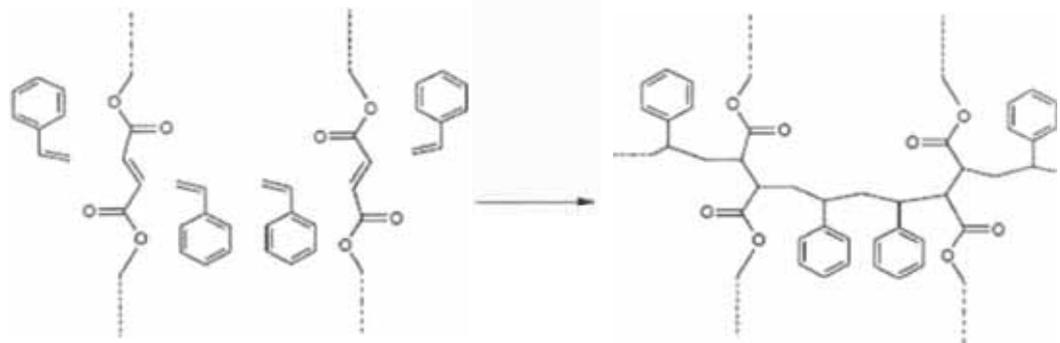


Figura 57 Representación esquemática de la copolimerización por radicales de un prepolimero de poliéster con estireno iniciador acelerante.

El estireno o los demás monómeros empleados actúan como diluyentes que permiten reducir y ajustar la viscosidad a un valor adecuado para la transformación, pero no deben considerarse como disolventes propiamente dichos, ya que por la reacción química de reticulación se convierten en parte integrante del polímero reticulado. Es, pues, más correcto considerarlos “diluyentes reactivos”.

Las pérdidas por evaporación suelen ser muy reducidas, por lo tanto los poliésteres insaturados pueden incluirse perfectamente en el grupo de los productos ecológicos, aunque el mismo estireno esté clasificado como nocivo para la salud.

Las resinas acrílicas, son compuestos poly vinyliden, el más conocido es el **metilmetacrilato**. Las resinas provienen de esteres de acrílico y ácido metacrilicos. Las resinas acrílicas son polímeros termoplásticos duros y rígidos que forman películas algo inflexibles aunque tienen buenas propiedades ópticas y excelentes resistencia química. Estas resinas modificadas por acrilatos son las más caras.

Con **vinil tolueno**, su secado es ligeramente mas lenta que con estireno pero mejora las propiedades de la película (flexibilidad).

Modificación con Uretanos

Parte del poliéster es reemplazado con Toluen di isocianato (figura 58), usados en barnices de poliuretano. Le da mayor dureza a la película del recubrimiento, un rápido secado, una mejor resistencia a la abrasión, una buena resistencia química y estabilidad hidrolítica. Pero a la vez le da una pobre adhesión y amarillea con el tiempo.

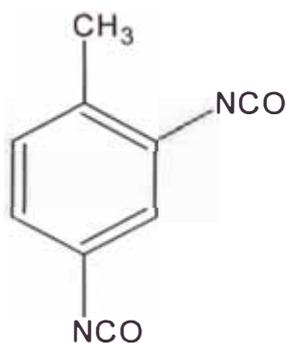


Figura 58 Estructura del Toluen di isocianato.

3.2.4 Solventes

Los solventes que más se usan en los recubrimientos alquídicos son los Hidrocarburos alifáticos, los cuales se caracterizan por ser de baja solvencia, gravedades específicas relativamente bajas y de suaves olores. Además se utilizan algunos hidrocarburos aromáticos, así como también algunos solventes oxigenados (alcoholes, acetonas, esterres).

Entre estos solvente tenemos:

a) El Aguarrás

Es el solvente alifático mas comúnmente usado y vendido como thinners para pinturas y se utiliza ampliamente en los recubrimientos (barnices) y pinturas arquitectónicas. Brinda una buena facilidad para la aplicación a brocha, nivelación y tiempo de humectación adecuado.

b) El Tolueno

Es un líquido incoloro con un olor característico a benceno, pero con la ventaja de tener un punto de inflamación más alto y menor volatilidad, lo que le hace menos peligroso.

Es un disolvente por excelencia de muchas resinas sintéticas y naturales como: fenólicas, alquídicas, maleicas modificadas con colofonia y alquídicas, etc. En mezcla con alcoholes son disolventes para los éteres de celulosa.

La figura 59 muestra la estructura del tolueno.

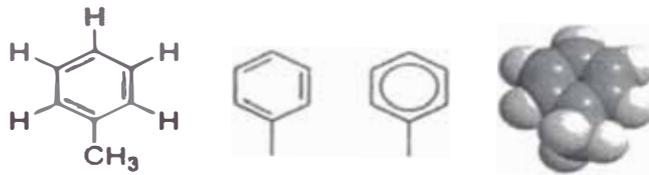


Figura 59 Estructura del tolueno, ampliamente usado como disolvente para resinas alquídicas.

c) Xilol

Es una mezcla de los tres isómeros del Xileno: Orto, meta y el etilbenceno. Es similar al desempeño del Tolueno pero tiene una velocidad de evaporación más lenta.

d) Acetona

La figura 60 muestra la estructura de las cetonas en general, la acetona es la de menor peso molecular y la más volátil de la serie de cetonas. Es un solvente muy fuerte y se usa ampliamente en lacas, esmaltes, tintas, limpiadores y thinners. Se utiliza para reemplazar en parte a otros solventes activos por su bajo costo, alta solvencia (bajo VOC). Sin embargo su alta velocidad de evaporación a veces origina el “ruborizado” (blushing), el cual se muestra como una niebla tipo escarcha en la superficie de la película.

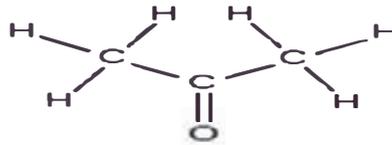


Figura 60 La cetonas contienen un grupo carbonilo enlazado a dos átomos de carbono en la molécula

e) Acetato de Etilo

Es un solvente de rápida evaporación. Se utiliza para tintas de impresión, lacas, esmaltes y adhesivos donde normalmente es necesario una rápida liberación del solvente y rápido secado. Para evitar el blushing y cáscara de naranja, se mezclan con otros solventes con puntos de ebullición más altos como el acetato de n-butilo o metil amil cetona.

f) Acetato de n-butilo

Tiene una evaporación media y como resultado se utiliza como estándar para expresar las velocidades de evaporación de otros solventes, tiene una buena solvencia para una variedad de resinas como: Aceto – butiratos, nitrocelulosa, caucho clorado, poliestireno y acrílicos. Es comúnmente usado en lacas, esmaltes, tintas, barnices y removedores. Tanto el acetato de etilo y el acetato de n- butilo son conocidos como esteres (figura 61).

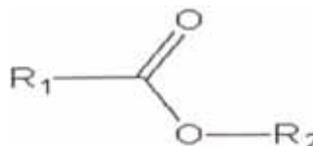


Figura 61 Estructura de un Ester, producidos normalmente por la reacción de esterificación de un alcohol y un ácido.

g) Alcohol Metílico – Metanol

Conocido comúnmente como alcohol de madera, es un solvente económico que tiene una rápida velocidad de evaporación. Es utilizado en lacas, tintas, thinners, removedores, etc.

h) Alcohol Eílico – Etanol

Se utiliza en tintas y lacas como solvente latente en combinación con solventes de cetonas y éster para reducir la viscosidad de las soluciones y aumentar la tolerancia para los solventes hidrocarburos alifáticos y aromáticos. En medios de Aceto - Butiratos funciona el etanol como co-solvente con el tolueno para producir un sistema de solventes a bajo costo. Mientras que en recubrimientos con celulosa actúa como un solvente activo.

La figura 62 muestra la estructura de los alcoholes (metanol y etanol), los cuales se caracterizan por tener un grupo hidroxilo (OH) unido a un átomo de carbono.



Figura 62 Estructura de los alcoholes, los cuales tienen olores relativamente suaves.

3.3 Fabricación de Pinturas Alquídicas

El proceso de elaboración o fabricación de pinturas alquídicas muestra cuatro etapas fundamentales las cuales se describen a continuación:

Primera etapa: Esta etapa consta de la mezcla de la(s) resina(s), dispersantes, espesantes, pigmentos y agentes extensores en un mezclador de alta velocidad, seguida de la adición de cierta cantidad de solvente para poder soltar la pasta formada. Esta etapa es también llamada Humectación del pigmento.

Segunda etapa: Una vez realizada la premezcla y dependiendo del tipo de pigmento, el material pasa a través de un equipo especial de molienda.

El principal proceso durante la fabricación de una pintura, es la dispersión del pigmento (figura 63) dentro de una resina. Si el pigmento no está bien dispersado en la resina pueden ocurrir varios defectos: Floculación, pérdida de brillo, cambio de color, sedimentación entre otros.

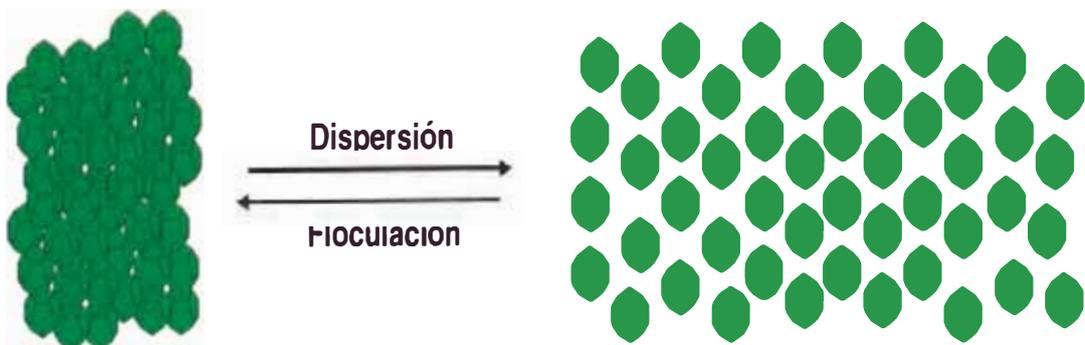


Figura 63 Dispersión del pigmento, las partículas de los pigmentos deben estar lo suficientemente separadas para evitar una reagrupación (floculación).

Entre los diferentes medios de dispersión podemos destacar:

- La figura 64 muestra un molino de tres rodillos; en este tipo de molinos es importante balancear para optimizar una buena dispersión, la cantidad de base molienda cargado en el rodillo de alimentación es igual a la del producto que descarga por el rodillo frontal, la relación resina – pigmento debe ser 70 – 100 % de resina y 65% de pigmento y la viscosidad de 20000 a 100000 centipoises.

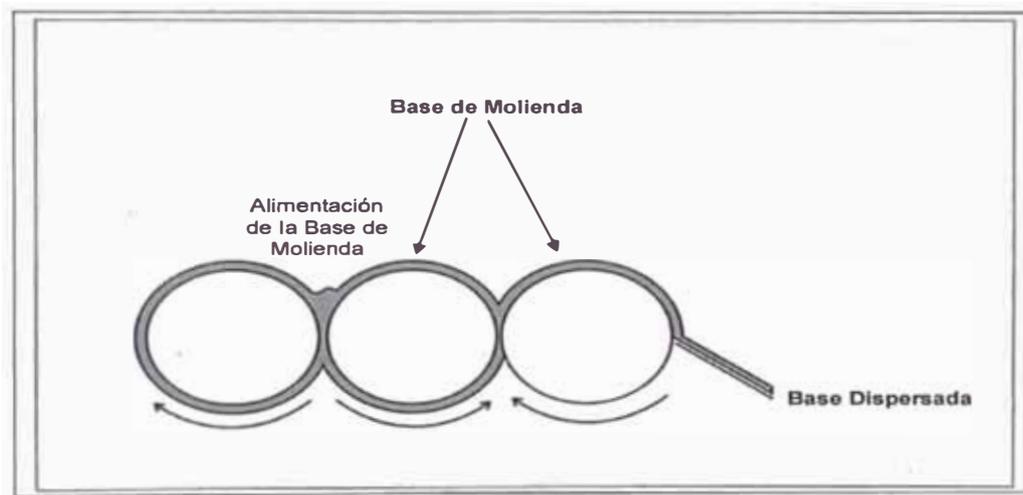


Figura 64 Esquema de un molino de tres rodillos.

- La figura 65 muestra un molino de perlas; son molturadores con perlas de vidrio, cerámica o granallas de acero las cuales pueden ser verticales u horizontales. La dispersión consiste en el bombeo de la mezcla homogénea de pigmento/vehículo a través de un banco cilíndrico de arena que esta en agitación constante. La agitación de las partículas de arena es producido por discos impulsores de diferentes formas sometidas a un alto esfuerzo de corte produciendo dispersión.

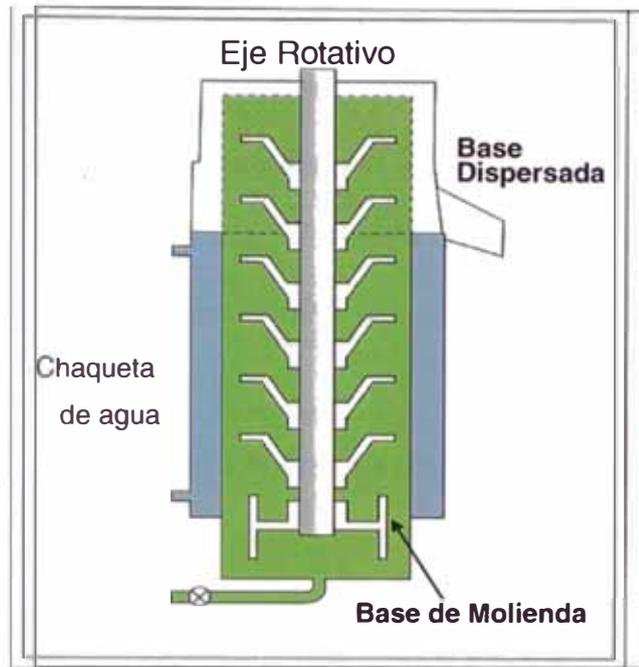


Figura 65 Esquema de un molino de perlas.

- La figura 66 muestra un dispersador de alta velocidad; son dispersores con discos con dientes de cierre de alta velocidad que pueden humectar, dispersar y completar, dando un producto terminado en una sola operación.

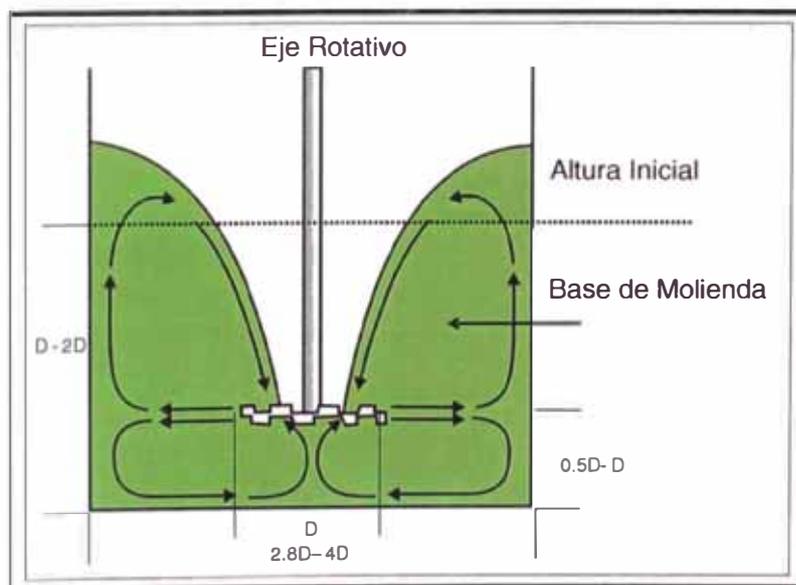


Figura 66 Esquema de un dispersador de alta velocidad.

Tercera etapa: Una vez concluida la dispersión de los pigmentos, se transfiere esta pasta a un estanque de mezclamiento con agitación, en donde se incorpora la(s) resina(s), el solvente, los aditivos (secantes, plastificantes, etc.). Una vez concluida esta operación se lleva una muestra al laboratorio de control de calidad para sus respectivos controles.

Cuarta etapa: Dado el visto bueno de control de calidad, el producto se procede a filtrar, envasar y luego a embalar para su posterior utilización.

La figura 67 muestra las cuatro etapas del proceso de fabricación de las pinturas.

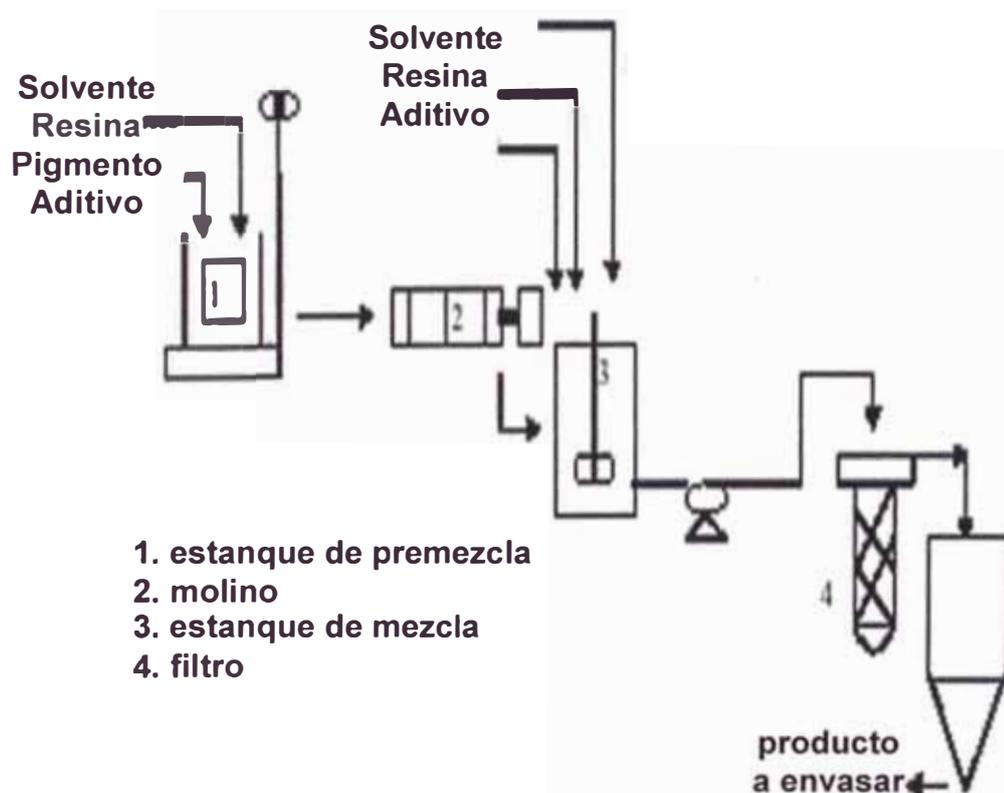


Figura 67 Diagrama del proceso de fabricación de pinturas, colores de línea.

La figura 68 muestra el diagrama de fabricación de pinturas coloreadas a partir de base y pigmentos coloreados dispersados por separado, normalmente este proceso se denomina matizado; normalmente para colores especiales.

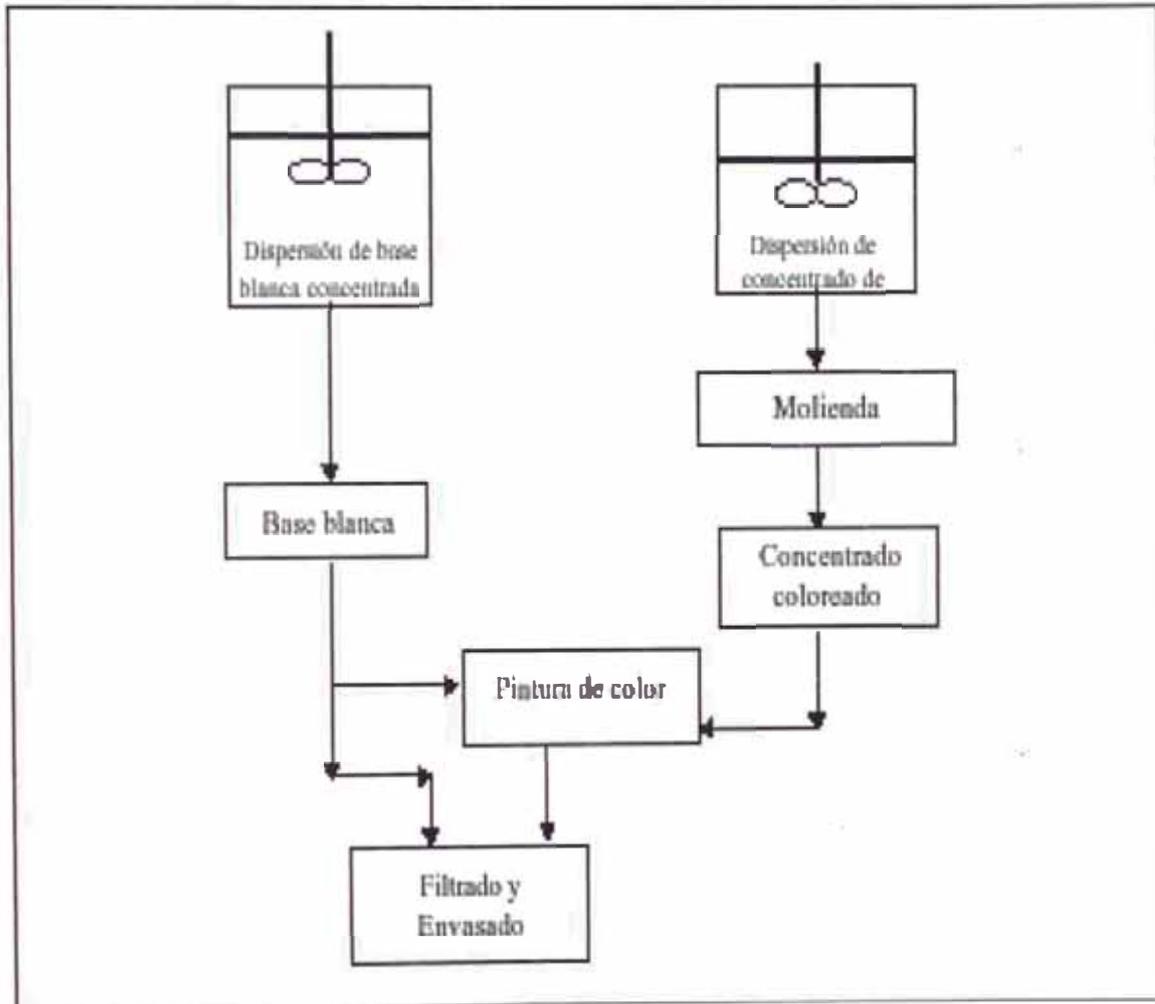


Figura 68 Diagrama del proceso de fabricación de pinturas, colores especiales.

3.3.1 Nuevos Desarrollos

a.- Esmalte Pato

Pintura alquídica para usos diversos, brinda una buena protección en ambientes normales. Se emplea para el pintado de ventanas, rejas, puertas de fierro, madera, etc. Se puede usar sobre concreto, previa imprimación adecuada con imprimante para muros CPP, teniendo cuidado de que la superficie de concreto esté completamente seca. También se emplea sobre madera con una adecuada preparación.

b.- Óleo Mate Pato

Pintura alquídica para usos diversos, de acabado mate, resistente a la humedad. Se puede aplicar sobre metal, madera o concreto. Ideal para baños, cocinas y jardines, previa imprimación adecuada con imprimante para Muros CPP.

c.- Esmalte Super Gloss

Pintura alquídica modificada con *metilmetacrilato*, de acabado brillante, de una alta dureza, tienen buenas propiedades ópticas y excelente resistencia química. Estas resinas modificadas por acrilatos son las más caras.

**CAPITULO 4: CONTROL DE CALIDAD DE LOS
RECUBRIMIENTOS ALQUIDICOS**

4.1 Evaluación de las propiedades de los recubrimientos alquídicos

Los recubrimientos alquídicos son evaluados para conocer sus propiedades físico – químicas, mediante normas ASTM, COVENIN [12, 13]. Las normas que se llevaron a cabo son las siguientes:

4.1.1 Porcentaje de Sólidos (ASTM D – 1644)

En esta prueba se determinó la cantidad de sólidos presentes en el recubrimiento. Para su aplicación, se pesaron las capsulas secas, luego se agregó una cantidad determinada del recubrimiento pesando el recipiente con la muestra y finalmente se colocó en la estufa a secar.

4.1.2 Viscosidad

La viscosidad es la oposición de un fluido a las deformaciones tangenciales. Un fluido que no tiene viscosidad se llama fluido ideal, en realidad todos los fluidos conocidos presentan algo de viscosidad, siendo el modelo de viscosidad nula una aproximación bastante buena para ciertas aplicaciones.

En recubrimientos Alquídicos se destacan dos tipos:

- La figura 69 muestra un viscosímetro STORMER, el cual es un dispositivo rotatorio empleado para determinar la viscosidad de las pinturas, es muy usado en las industrias de elaboración de pintura. Consiste en una especie de rotor con paletas tipo paddle que se sumerge en un líquido y se pone a girar a 200 revoluciones por minuto, se mide la carga del motor para hacer esta operación la viscosidad se encuentra en unas tablas ASTM D 562, que determinan la viscosidad en unidades Krebs.



Figura 69 Viscosímetro STORMER DIGITAL

- Viscosímetro COPA FORD IV (figura 70), el uso de las **Copas Ford** es preferido por muchos laboratorista para medir viscosidad en pinturas tanto en el laboratorio como en el proceso. La copa se llena con el líquido a medir y se tapa el orificio con un dedo de la mano. Con un cronómetro se mide el tiempo en segundos desde que se quita el dedo hasta el momento preciso en que el hilo del líquido se rompe. Este tiempo se convierte en centistokes con una tabla de conversión que se proporciona con la copa.



Figura 70 Copa Ford IV

4.1.3 Estabilidad en el envase (ASTM D – 1849)

Para esta prueba se colocó el recubrimiento formulado en envase de metal y en una estufa durante un mes a una temperatura de 40 °C, con el fin de evidenciar la decoloración de la pintura, pérdida de peso, pérdida de forma y separación.

4.1.4 Brochabilidad (CONVENIN 472 – 87)

Este método de ensayo estableció un medio subjetivo para determinar la brochabilidad de la pintura, así como el aspecto de la película seca, empleándose una brocha y lamina de acero la cual una vez preparada se procedió a extender uniformemente el recubrimiento con la brocha efectuando movimientos hacia arriba y hacia abajo, de tal manera que las aplicaciones se superpusieron, evaluando así la resistencia que ofreció la pintura al deslizamiento de la brocha en términos de fácil, regular o difícil, observándose si existían huellas de brocha.

4.1.5 Tiempo de Secado (ASTM D – 1640)

Este método de ensayo consistió en determinar el tiempo de secado tocando ligeramente la película con la punta del dedo bien limpia e inmediatamente se colocó contra un vidrio limpio y claro, observando si la película no se tornó aun pegajosa.

4.1.6 Espesor de película seca

Para la medición del espesor de película seca se utilizó la norma 345 Digital Coating Thickness Gauge; para la aplicación de esta norma se utilizó un instrumento llamado ELCOMETER modelo 345 F, el cual midió el espesor de película seca del recubrimiento en el acero. Este instrumento consta de una cánula con la cual se toma la lectura del espesor de la película colocándola sobre la superficie cubierta con el recubrimiento estudiado, luego de haber calibrado el instrumento.

4.1.7 Brillo

El medidor de brillo representado en la figura 71 sirve para medir sobre superficies planas y opera según el principio de un refractómetro. El sólido diseño y las prácticas dimensiones del medidor de brillo proporcionan grandes ventajas a la hora de medir in situ o en fábricas en las instalaciones de producción.



Figura 71 Medidor de brillo digital

4.1.8 Repintado

Es el tiempo mínimo de secado de una primera capa de pintura alquídica para poder aplicar la siguiente capa. Normalmente las pinturas alquídicas se aplican a bajos espesores.

CAPITULO 5: FORMULACION, ANALISIS E INTERPRETACION DE RESULTADOS

5.1 Presentación, Discusión de Formulas y Resultados

El área de Investigación y Desarrollo en la cual me desempeñe se vio en la necesidad de desarrollar productos con un menor precio (cambiando materias primas, reajustando las formulas, evaluaciones preliminares, etc.) y manteniendo una excelente calidad, debido a la aparición de nuevas marcas. Así algunos productos tuvieron cambios.

5.1.1 Esmaltes Sintéticos – Formulas y Resultados

Tabla Nº 6 Comparación entre formulas de esmalte*

Materias Primas	Esmalte Sintético Pintor Blanco (Kg.)	Esmalte Pato Blanco (Kg.)
Resina Larga de Soya	15.0	-
Resina Media de Soya	254.6	170.0
Resina Corta de Soya	-	50.0
Dispersante	1.0	0.5
Agente Reologico	1.0	1.0
Titanio	70.0	38.0
Azul 8	-	0.07
Pasta Azul Ultramar	0.3	-
Aguarrás	43.5	104.0
Secante Calcio	2.6	1.2
Secante Cobalto	0.38	0.2
Secante Zirconio	0.30	0.3
Agente Antipiel	0.7	0.5

* Formula para 100 galones.

Tabla N° 7 Comparación entre formulas de esmalte emulsionados*

Materias Primas	Esmalte Pato Blanco emulsificado (Kg.)	Esmalte Pato Crema emulsificado (Kg.)
Resina Larga de Soya	15.0	15.0
Dispersante/Antiflotante	2.0	2.0
Titanio	40.0	18.0
Azul 8	0.07	-
Agente Reologico	1.0	1.0
Aguarrás	10.0	10.0
Resina Larga de Soya	30.0	30.0
Resina Media de Soya	150.0	150.0
Aguarrás	17.0	17.0
Resina Emulsificante	15.0	15.0
Agua	100.0	100.0
Pasta Amarillo Ocre	-	6.0
Secante Calcio	3.75	3.75
Secante Cobalto	0.2	0.2
Secante Zirconio	0.3	0.3
Agente Antipiel	0.5	0.5

* Formula para 100 galones.

Tabla N° 8 Comparación de Propiedades

Propiedad	Esmalte Sintético Pintor Blanco	Esmalte Pato Blanco	Esmalte Pato Blanco Emulsificado	Producto de la Competencia
Viscosidad (KU)	80	85	85	86
%Sólidos (150°C-30 min.)	33	24	24	22
Secado N° 6				
Tacto	30 min.	1 hora	45 min.	1 hora
Tacto Libre	4 horas	6 horas	6 horas	8 horas
Tacto Duro	12 horas	16 horas	16 horas	18 horas
Repintado (HR.)	12	12	12	12
Brochabilidad	Muy Buena	Buena	Buena	Buena
Brillo 60 °	85.0	84.0	84.5	83.0
PrecioxGI (S/.)	33	29	29	28



Figura 72 Presentación de esmalte pato

5.1.2 Esmaltes Sintéticos – Discusión de Resultados

Como se sabe uno de los componentes de los recubrimientos alquídicos (al aceite) son los aceites secantes (de linaza, coco, ricino, soya, etc.), casi todos de origen vegetal, que, cuando se extienden en capas delgadas expuestas al aire, forman películas secas, sin pérdida de sustancias volátiles.

Esto se debe a reacciones de oxidación por efecto del oxígeno del aire y sucesivas polimerizaciones del aceite que, como consecuencia, se endurece. Para facilitar y acelerar el endurecimiento, los aceites se someten a tratamientos preliminares, con calentamiento en reactores, lo que les confiere cierta reactividad; se obtienen así aceites cocidos, soplados, estandoils, etc. El aceite puro solo (o la mezcla de aceites) nunca da una película suficientemente dura y resistente, por lo que suele mezclarse con resinas naturales que confieren dureza, brillo y adherencia.

Un defecto de este tipo de pinturas lo constituye la poca resistencia al envejecimiento, debido al amarilleo producido por la luz, y la fragilidad que presentan las películas de dicha pintura con el transcurso del tiempo. Una de las principales diferencias que se presentó al evaluar el Esmalte Sintético Pintor Blanco y colores en general con un producto de la competencia más económico fue el tema del poder cubriente y los sólidos, el esmalte sintético pintor cubría mucho más por lo que se tuvo que bajar la cantidad de titanio de la formulación inicial (TABLA N° 6).

Pero a pesar de esta modificación todavía no se llegaba a lo deseado, más que todo al tema de precios, se tuvo que cambiar las resinas larga y media (en una parte) un poco costosas por el tema de cantidad de aceite (soya) que llevan, por una resina corta de soya que lleva menos cantidad de aceite. Aunque se tuvo que aumentar cantidad de solvente no variaba mucho el precio ya que este es barato. Así se llegó a un poder cubriente y tenor sólidos semejante al producto económico que prácticamente estaba arrasando con el mercado. Se evaluó sus propiedades (TABLA N° 8) obteniéndose el Esmalte Pato, producto económico de alta calidad.

Las ventajas de las pinturas alquídicas emulsionadas en agua son cada día mayores, pues existen las mismas causas que impulsaron en un principio el desarrollo de éstas y, además, las surgidas por los problemas ecológicos. Nosotros los investigadores que trabajamos en el campo de la fabricación y aplicación de las pinturas son responsables no sólo de los problemas de contaminación, sino también de las repercusiones económicas y sociales derivadas de las leyes que han de regular el empleo de los disolventes.

Es importante distinguir de las resinas al agua las emulsiones. Éstas (dispersiones acuosas) están constituidas por partículas de polímeros de peso molecular elevado dispersas, pudiendo ser termoendurecibles o termoplásticas. Las partículas o micelas, de 0,2-5 μ , son insolubles en agua, por lo que se requiere un tensoactivo para dispersarlas y un coloide protector para mantenerlas estables.

Los sólidos o productos no volátiles contenidos en estas emulsiones representan un 40-60%; su aspecto es blanco y opaco.

Así se desarrollo el Esmalte Pato emulsionado al agua (TABLA N° 7), donde prácticamente se reemplazo la mayor cantidad de solvente por agua (25 galones de agua x 100 galones de pintura). Este desarrollo se evaluó por buen tiempo para verificar su estabilidad llevándose a producción con cuidado y con su respectivo seguimiento; la parte mas complicada es la incorporación de la resina emulsificante y del agua teniéndose especial atención en esta parte (TABLA N° 7 – marcado con negritas). Todo se realiza a alta cizalla para una buena incorporación, se mezclan las resinas larga y media se soya y parte del solvente; luego se incorpora la resina emulsificante y con mucho cuidado el agua si es posible a un bajo flujo, se homogeniza por media hora y se debe obtener como mínima viscosidad 120 KU para poder agregar el pigmento ya molido y así obtener el rango de viscosidad adecuado.

5.1.3 Oleomates Sintéticos – Formulas y Resultados

Tabla N° 9 Comparación entre formulas de oleomate*

Materias Primas	Oleomate Sintético Blanco (Kg.)	Oleomate Pato Blanco (Kg)	Oleomate Pato Crema (Kg)
Resina Media de Soya	180.0	55.0	55
Resina Corta de Soya	-	55.0	55
Dispersante	2.0	0.5	0.5
Agente Reologico	3.0	4.0	4.0
Titanio	70.0	30.0	20.0
Carbonato de Calcio	60.0	190.0	140.0
Caolín Calcinado	12.0	10.0	-
Talco	140.0	-	40.0
Kerosene	35.5	80.0	80.0
Aguarrás	-	31.0	31.0
Bencina	25.0	30.0	55.0
Pasta Azul Ultramar	-	0.1	-
Pasta Amarillo Ocre	-	-	1.45
Secante de Calcio	0.2	0.2	-
Secante de Cobalto	0.1	0.05	-
Secante de Zirconio	0.1	0.05	-
Solución 13	-		3.0
Antipiel	1.0	1.0	1.0

* Formula para 100 galones.

Tabla N° 10 Comparación de Propiedades

Propiedad	Oleomate Sintético Blanco	Oleomate Pato Blanco	Producto de la Competencia
Viscosidad (KU)	87	90	92
%Sólidos (150°C-30 min.)	45	33	30
Secado N° 6			
Tacto	30 min.	30 min.	45 min.
Tacto Libre	2 horas	4 horas	5 horas
Tacto Duro	8 horas	10 horas	12 horas
Repintado (HR.)	12	12	12
Brochabilidad	Muy Buena	Buena	Buena
Brillo 85 °	24	26	25
PrecioxGI (S/.)	36.90	27	26



Figura 73 Presentación de Oleomate Sintético

5.1.4 Oleomates Sintéticos – Discusión de Resultados

En vista del desarrollo del Esmalte Pato como recubrimiento económico en comparación con el Esmalte Sintético Pintor, también hubo la necesidad del desarrollo de una pintura alquídica mate, dando así al desarrollo del Oleomate Pato; el cual era un recubrimiento económico pero sin perder su calidad en comparación con el Oleomate Sintético.

De la TABLA N° 9 se observa en primer lugar un cambio de resinas, de una resina media de soya a una corta de soya, además de una disminución en la cantidad de titanio por el tema del cubriente.

Debido a la alta viscosidad que presenta la resina corta de soya se incremento la cantidad de solvente y el titanio disminuido se compenso en función a los sólidos con cargas como el carbonato de calcio. El caolín mejora las propiedades del poder cubriente debido a su morfología laminar.

En colores pasteles como el crema la presencia de talco ayuda a que el recubrimiento alquídico no presente los problemas de veteamiento y fisuras esencialmente, también le da un poder cubriente óptimo pero no tanto como el caolín, además este talco es mas barato.

Estos desarrollos tuvieron su respectivo seguimiento de estabilidad en el tiempo no presentando ninguna irregularidad (TABLA N° 10). Con su respectiva aprobación salio al mercado para su venta dando grandes resultados.

5.1.5 Esmalte Super Gloss – Formulas y Resultados

Reformulación del Esmalte Super Gloss, producto costoso debido a que gran parte de su formulación presenta una resina alquídica modificada. El primer paso fue justamente la modificación de esta resina metacrilada (alquídica modificada), para pasar a la formulación del producto en si.

Tabla N° 11 Formulación de la base metacril**

Materias Primas	Base Metacril 1 (gr.)	Base Metacril 2 (gr.)
Acido Graso 1	16.7	-
Acido Graso 2	-	10.7
Anhídrido Ftálico	25.8	25.8
Dibutil Glicol 117	7.6	10.6
Dibutil Glicol 6	9.3	12.3
Maleica	0.5	0.5
Xilol	40.1	40.1

** Formula por 100 gramos.

Tabla N° 12 Formulación de la resina metacrilada**

Materias Primas	Resina Metacrilada 1	Resina Metacrilada 2
Base Metacril 1	47.2	-
Base Metacril 2	-	47.2
Xilol	19.4	19.4
Catalizador	0.6	0.6
Mono Estireno	17.8	17.8
MMA	15.0	15.0

** Formula por 100 gramos.

Tabla N° 13 Formulación del esmalte super gloss*

Materias Primas	Esmalte Super Gloss	Esmalte Super Gloss
	Negro 1 (Kg.)	Negro 2 (Kg.)
Resina Metacrilada 1	150.0	-
Resina Metacrilada 2	-	150.0
Dispersante	1.0	1.0
Pigmento Negro	4.0	4.0
Antisedimentante (Silicato)	0.70	0.70
Xilol	32.0	32.0

* Formula por 100 galones.

Tabla N° 14 Comparación de propiedades

Propiedad	Esmalte Super Gloss Negro 1	Esmalte Super Gloss Negro 2	Producto de la Competencia
Viscosidad F IV (seg.)	120	185	190
Brillo 60 °	90	92	91
Secado N° 6			
Tacto	30 min.	15 min.	15 min.
Tacto Libre	1 hora	45 min.	45 min.
Tacto Duro	2 horas 30 min.	1 hora 30 min.	1 hora 45 min.

5.1.6 Esmalte Super Gloss – Discusión de Resultados

Las resinas alquídicas modificadas son las más utilizadas en la fabricación de pinturas de acabados. Prácticamente, su difusión data de principios de los años cincuenta. Constituyen el ligante de la mayor parte de las pinturas de fondo y de los esmaltes de horno mezclados, por sistemas físicos o químicos, con pequeños porcentajes de resinas melamínicas o ureicas con objeto de mejorar algunas características.

El tipo más empleado es a base de una resina gliceroftálica, obtenida a partir de la condensación de la glicerina con el ácido ftálico y un ácido graso generalmente insaturado derivado de un aceite natural secante (TABLA N° 11). El ácido facilita la solubilidad de la resina obtenida, con objeto de lograr pinturas más fluidas para su aplicación. Las resinas gliceroftálicas puras dan en fase de preparación macromoléculas tridimensionales bastante ramificadas y, por tanto, poco accesibles a los disolventes; en una resina en la que se ha realizado una esterificación de la función alcohólica de la glicerina de un ácido graso, se interrumpe la cadena macromolecular dando moléculas más pequeñas, dispersables en el disolvente. El endurecimiento de las pinturas alquídicas modificadas, una vez aplicadas, se produce por un proceso químico, mediante la formación de macromoléculas de estructura modificada, producto de la condensación de las funciones alcohólicas y ácidas que han permanecido libres al término de la preparación de la resina, y que permite la unión de cada molécula de los dobles enlaces del ácido graso en el caso de que sean insaturados.

Naturalmente, si el ácido graso empleado fuese saturado, el endurecimiento se produciría sólo por condensación. Las otras resinas que suelen acompañar en pequeña proporción al ligante gliceroftálico de una pintura de secado al horno (melamínicas, ureica, etc.) se endurecen también por reacciones de polimerización y policondensación autónomas. El empleo de las resinas acrílicas como ligantes de pinturas es relativamente moderno; se inició cuando los procesos de síntesis permitieron obtenerlas a un costo competitivo, partiendo de primeras materias económicas, como etileno, propileno, acetileno y ácido cianhídrico.

Químicamente, las resinas acrílicas puras son polímeros de los ésteres resultantes de la reacción de los ácidos acrílico y metacrílico con alcoholes (metano, butanol y otros más complejos). El ligante de las pinturas termoplásticas está constituido por una resina acrílica pura, la cual se polimeriza dando macromoléculas lineales solubles en sus disolventes habituales. Por tanto, la formación de la película de estos tipos de pintura es física y muy parecida a la de las pinturas celulósicas.

Las características de los esmaltes acrílicos de acabado son muy notables. Presentan excelente dureza y elasticidad, resistencia a los agentes externos, y al amarilleo producido por los rayos ultravioleta, superior al de las alquídicas.

Así se dio desarrollo de un esmalte super Gloss de excelentes propiedades y la cual en el ámbito automotriz es usada actualmente con grandes resultados.

CONCLUSIONES

1.- Los recubrimientos cumplen con una gran variedad de aplicaciones tanto para la industria en general como para los de tipo arquitectónico y de uso doméstico, las cuales cumplen con las funciones de protección, decoración o embellecimiento.

2.- Cada uno de los componentes de los recubrimientos cumplen una función específica, las cuales deben ser ensayadas en pruebas de laboratorio mediante las formulaciones, para así obtener un recubrimiento de una excelente calidad y que cumpla con todas las exigencias en el campo de aplicación correspondiente. Una mala formulación conllevaría a las famosas fallas en la aplicación de los recubrimientos.

3.- Se lograron desarrollar productos como el Esmalte Pato y el Oleomate Pato, los cuales responden a la necesidad de controlar los efectos de la corrosión, utilizando materias primas de bajo costo, fácil adquisición y de baja toxicidad, para la fabricación de estas y las cuales permitan adecuarse con éxito a las nuevas demandas existentes en el mercado comercial ofreciendo un producto innovador y de excelente calidad ambiental.

4.- Así como también se logró lanzar para la línea automotriz el Esmalte Super Gloss de alto brillo, resistente a la radiación UV, alta dureza y una excelente flexibilidad, satisfaciendo las necesidades del mercado.

BIBLIOGRAFIA

1. Kemal Nisancioglu. Cathodic Protection. Rev. Material Performance, diciembre, 1984.
2. La protección catódica y sus aplicaciones. Corrosión y Protección, 1988, vol. 1, N° 1.
3. Protección Catódica con ánodos galvanicos.
<http://lectura.ilce.edu.mx>.
4. Fragata, F. y Almeida, E. Desempeño de la corrosión en esquemas de pinturas con tintas de base acuosa y a base de solventes orgánicos. Ediciones del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), 2000.
5. G. W. Buttick GWB Consulting Co, Principles of Saint Formulations – An Overview, FSCT International Coatings Technology Conference, 1999.
6. Mike Kaufman, Formulating for Architectural Paints, UCAR Emulsion Systems, FSCT International Coatings Technology Conference, 1999.
7. Heinz Dorr & Dr. Franz Holzinger, KRONOS Titanium Dioxide in Emulsion Paints, 1990
8. William H. Ellis, Solvents, Federation Serie on Coatings Technology.
9. Step Growth, Polymerization for Coating Chemists, Alkyds and Polyester Resins, Dean C. Webster, North Dakota State University.

10. Paul R. Baukema, Alkyds and Polyesters: Versatile Condensation Polymers, Polymer Chemistry for the Coatings Formulator, FSCT International Coatings Technology Conference, 1999.
11. Frederick H. Walker, Introduction to Polymers and Resins, Federation Series on Coatings Technology, 1995, 2nd Ed.
12. ASTM, Standards. Paints, Related Coatings and Aromatics, 1987, Volumen 06.01.
13. COVENIN, Normas. Pinturas y barnices. Determinación de la brocabilidad. Norma 472 (2^{da} revisión), 1987.
14. Novena Conferencia Andina Paint 2007, "Dispersiones poliméricas base agua y formulación de pinturas", ASOCIACION DE TECNICOS ANDINOS EN RECUBRIMIENTOS (STAR).