



“2019, Año del Caudillo del Sur, Emiliano Zapata”

Programa de Especialización en Química Aplicada

Saltillo, Coahuila a 16 de octubre de 2019

Coordinación de Posgrado
Presente

Por este conducto nos permitimos informar a esta coordinación que, el documento de Caso de Estudio preparado por YULI ALEXIA CORTÉS REAL titulado Preparación de una Pintura Marina Base Agua para Embarcaciones de Acero el cual fue presentado el día 19 de agosto de 2019, ha sido modificado de acuerdo a las observaciones, comentarios y sugerencias, realizadas por el Comité Evaluador asignado. Por tal motivo, avalamos que el documento adjunto corresponde a la versión final del documento de Caso de Estudio.

Atentamente,

SINODALES

Dr. José Manuel Mata Padilla
Presidente

Dr. Antelmo R. Yaser Ruíz Martínez
Secretario

Vo. Bo. del Asesor

M.C. Claudia C. Rivera Vallejo

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA



**PREPARACIÓN DE UNA PINTURA MARINA BASE AGUA
PARA EMBARCACIONES DE ACERO**

CASO DE ESTUDIO

PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL DIPLOMA DE:

ESPECIALIZACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

OPCIÓN: INGENIERÍA DE PROCESOS DE POLIMERIZACIÓN

PRESENTA:

YULI ALEXIA CORTÉS REAL

SALTILLO, COAHUILA

AGOSTO 2019

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA



PREPARACIÓN DE UNA PINTURA MARINA BASE AGUA PARA EMBARCACIONES DE ACERO

CASO DE ESTUDIO

PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL DIPLOMA DE:

**ESPECIALIZACIÓN EN QUÍMICA APLICADA
OPCIÓN: INGENIERÍA DE PROCESOS DE POLIMERIZACIÓN**

PRESENTA:

I.Q. YULI ALEXIA CORTÉS REAL

ASESOR:

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'C. Rivera Vallejo', written over a horizontal line.

M.C. CLAUDIA CECILIA RIVERA VALLEJO

SALTILLO, COAHUILA

AGOSTO 2019

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA



**PREPARACIÓN DE UNA PINTURA MARINA BASE AGUA
PARA EMBARCACIONES DE ACERO**

CASO DE ESTUDIO

PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL DIPLOMA DE:

ESPECIALIZACIÓN EN QUÍMICA APLICADA


OPCIÓN: INGENIERÍA DE PROCESOS DE POLIMERIZACIÓN

PRESENTA:

I.Q. YULI ALEXIA CORTÉS REAL

EVALUADORES:


Dr. José Manuel Mata Padilla


**M.C. Antelmo Rodolfo Yasser
Ruíz Martínez**

SALTILLO, COAHUILA

AGOSTO 2019

AGRADECIMIENTOS

Al Centro Mexicano de Innovación en Energía Océano (CEMIE-OCÉANO), por el apoyo para desarrollar el presente trabajo y a la M.C. Claudia Cecilia Rivera Vallejo por sus sugerencias y apoyo.

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS	8
INTRODUCCIÓN	9
REVISION BIBLIOGRÁFICA	11
1. EMBARCACIONES DE ACERO Y SU CORROSIÓN	11
1.1. Estructura y material del casco	11
1.2. Corrosión en embarcaciones de acero	12
1.3. Corrosión (proceso electroquímico)	14
1.1. Formas de corrosión	16
1.2. Factores de la actividad corrosiva del mar	18
2. PINTURAS COMO SISTEMA ANTICORROSIVO	19
2.1. Pinturas Marinas	20
2.2. Componentes de las pinturas	20
2.2.1. Pigmentos	20
2.2.2. Ligantes o resinas	22
2.2.3. Disolventes	22
2.2.4. Aditivos	23
2.3. Tipos de Pinturas	24
2.3.1. Nivel de capa	24
2.3.2. Por tipo de ligante	26
2.4 Protección catódica	31
3. FORMACIÓN DEL LÁTEX	33
3.1. Proceso de Polimerización	33
3.2. Componentes de Polimerización	34
3.2.1. Monómero	35
3.2.2. Iniciador	35
3.2.3. Surfactantes	35
4. MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN DE RECUBRIMIENTOS	37
4.1. Ensayos electroquímicos	37
4.1.1. Espectroscopia de impedancia eléctrica (EIS)	38
4.1.2. Mediciones de ruido electroquímico (ENM)	38
4.2. Ensayos acelerados	39

4.2.1. Cámara de niebla salina.....	39
ESTADO DEL ARTE	40
5. ESTADO DEL ARTE DE RECUBRIMIENTOS ORGÁNICOS BASE AGUA	40
5.1. Nanopartículas contra la corrosión.....	40
5.2. Nanopartículas de Grafeno	40
5.3. Polianilina en sistemas anticorrosivos	42
5.4. Nanopartículas de nitruro de boro	46
5.5. Sistemas de Recubrimientos anticorrosivos inteligentes.....	48
5.6. Nanopartículas de sílice mesoporosa.....	48
OBJETIVO	52
ÁREA DE OPORTUNIDAD	52
5.1. Recubrimientos en la industria marina	52
5.2. Recubrimientos libres de COV's y pigmentos tóxicos	53
5.3. Recubrimientos funcionales	54
5.4. Nano-recubrimientos	54
5.5. Recubrimientos inteligentes	54
5.6. Tipos de resinas	54
CONCLUSIONES	56
RECOMENDACIONES	58
NOMENCLATURA.....	59
BIBLIOGRAFÍA	61

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura del barco	11
Figura 2. Proceso electroquímico del casco de acero en presencia de agua de mar.....	15
Figura 3. Formas de corrosión.....	17
Figura 4. Nivel de capa de pintura.....	25
Figura 5. Sistema de protección catódica por ánodo de sacrificio ⁽²⁴⁾	32
Figura 6. Sistema de polimerización en emulsión ⁽²⁸⁾	34
Figura 7. Tipos de estabilidad coloidal ⁽³³⁾	36
Figura 8. Esquema de protección contra la corrosión para el recubrimiento puro y revestimientos compuestos GO / EP con diferente relación de aspecto ⁽³⁸⁾	41
Figura 9. Aspecto superficial de las muestras de acero después del ensayo de niebla salina: (a) recubrimiento WEP puro, (b) recubrimiento GO / WEP, (c) recubrimiento PANI / WEP, (d-f) recubrimientos GO / PANI / WEP (d: 1.0 % en peso de GO / PANI, e: 1.5% en peso de GO / PANI y f: 2,0% en peso de GO / PANI) ⁽⁴⁹⁾	43
Figura 10. Esquemas de rendimiento de protección para (a) ZWC, (b) PANI-ZWC y (c) PAGO-ZWC.....	45
Figura 11. Distribución de las nano-hoja de h-BN sin funcionalizar con OH y del compuesto h-BN/OH.....	47
Figura 12. Síntesis de HMSN, mediante una plantilla de poliestireno metil-acrílico (PMA) cargada con fosfomolibdato de sodio como inhibidor y deposición de una capa externa de PDDA. El bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) actúa como surfactante y el tetraetilortosilicato (TEOS) como precursor de sílice ⁽⁵⁹⁾	50
Figura 13. Figura 13. Mercado global de recubrimientos anticorrosivos de alto rendimiento, por tipo de resina en 2018 ⁽⁷²⁾	55
Tabla 1. Relación de homopolímeros no funcionales y su Tg con sus propiedades ⁽²¹⁾	28
Tabla 2. Aditivos utilizados en el recubrimiento.....	46

INTRODUCCIÓN

Actualmente, podemos encontrar una gran cantidad de construcciones metálicas instaladas cerca de la costa marítima, como son instalaciones portuarias, astilleros e industrias petroleras. También, se puede encontrar construcciones que permanecen inmersos en el medio marino como por ejemplo los buques ⁽¹⁾, los cuales en su mayoría son construidos de acero, debido a su alta dureza y resistencia ⁽²⁾. A pesar de las buenas propiedades del acero para la construcción de barcos, presenta inconvenientes para su uso, ya que es susceptible a sufrir el fenómeno de la corrosión marina.

La corrosión marina está basada en la reacción electroquímica del acero con el oxígeno en presencia de agua de mar, y depende de las condiciones particulares del medio, como la temperatura, la concentración de oxígeno y sales, y la presencia de organismos marinos, que conducen a la bioincrustación.

Una solución para mitigar la corrosión, surgió durante la segunda mitad de siglo XX, con la aparición de los recubrimientos orgánicos y, en particular, las pinturas. Estos recubrimientos tienen como función principal evitar el acceso de contaminantes a la superficie, siendo también una barrera dieléctrica importante entre el sustrato metálico y el ambiente ⁽³⁾.

A finales de la década de 1980, se disponía de excelentes formulaciones de pintura que aseguraban una protección anticorrosiva con tiempos de repintado relativamente largos (5–15 años). Sin embargo, la necesidad de protección ambiental global y la protección de la salud humana llevaron a la prohibición total de muchas de estas formulaciones de pinturas tradicionales, ya que eran esencialmente ricas en compuestos orgánicos volátiles (COV's) y muchas de ellas incluían productos tóxicos y cancerígenos en su composición. Así, en la década de 1990 se publicaron e implementaron regulaciones y leyes para producir pinturas anticorrosivas respetuosas con el medio ambiente o amigables con el hombre, como por ejemplo las pinturas base agua ⁽¹⁾. De esta manera, cada vez los procesos encaminados a la producción de las pinturas base agua fueron mayores.

Entre las resinas más representativas para la formulación de pinturas anticorrosivas base agua son las resinas epoxi, gracias a su mayor adherencia al sustrato de acero, seguida de los poliuretanos y las acrílicas estirenadas que en su mayoría tienen una alta durabilidad en exteriores por su alta fotoestabilidad y resistencia a la hidrólisis y a medios ácidos y alcalinos ⁽⁴⁾.

Debido a la alta susceptibilidad que presenta el acero a la corrosión, es necesario el desarrollo de nuevas formulaciones de pinturas para poder aislar el metal del medio corrosivo. Esto debido a que la corrosión representa una alta carga económica sustancial, además que puede ocasionar graves riesgos para la seguridad y el medio ambiente, por ejemplo, el aumento de contaminación, derrames de productos petroleros, daños en las construcciones metálicas, entre otras ⁽⁵⁾.

Tradicionalmente, los fabricantes de pintura emplean diferentes variedades de partículas metálicas de tamaño micrométrico, óxidos metálicos, así como pigmentos con variedades de aditivos. Actualmente han utilizado nanopartículas para reforzar la matriz polimérica y aumentar la resistencia a la corrosión. También se ha investigado el desarrollado de recubrimientos inteligentes, los cuales actúan ante factores externos como pH (potencial de hidrógeno), temperatura, factores mecánicos etc., desarrollando nuevos recubrimientos eficientes contra la corrosión.

1. EMBARCACIONES DE ACERO Y SU CORROSIÓN

Una estructura, como la de un barco ofrece un amplio rango de superficies de exposición que da lugar a una gran complejidad y diversidad de situaciones para la protección anticorrosiva que deben de resolverse. Esto incluye el área de casco, el cual a su vez presenta diferentes partes con condiciones muy específicas de operación, que van desde el fondo del barco que se encuentra permanentemente bajo el agua de mar, la parte superior sujeta a alternancia de inmersión, conocida como área de chapoteo y finalmente la parte que se encuentra siempre emergida y expuesta a la atmósfera.

1.1. Estructura y material del casco

El casco es el cuerpo principal del barco, al observar un barco en el agua, la parte del casco emergida se denomina obra muerta, mientras que la zona sumergida es la obra viva, y la línea de la superficie del agua que separa ambas zonas, recibe el nombre de línea de flotación. En la Figura 1 se muestra las distintas partes del casco al momento de sumergirse.

Al presentar distintas zonas al momento de sumergirse el barco, es necesario que reciba una protección adecuada dependiendo el medio o zona en que se encuentre la construcción, así:

- La obra viva se protege contra las incrustaciones y corrosión
- La obra muerta se protege contra la abrasión

Una buena capa de protección, junto con una correcta preparación superficial es una parte muy importante tanto de la construcción como del mantenimiento de un barco para su buena conservación.



Figura 1. Estructura del barco ⁽⁶⁾

El casco de una embarcación puede construirse de diferentes materiales, y la elección de uno u otro depende de distintos aspectos, ya sean económicos, por el tamaño, finalidad para la que se construye, etc., y se verá afectado por diversos problemas, según el material elegido y el ambiente con el que se encuentre en contacto.

Una manera de proteger los cascos del ambiente marino es mediante pinturas, con el fin de crear una película entre el sustrato y el agua dulce o salada, viento, sol, y todo aquello que pueda afectar directamente a la superficie de una embarcación. Definitivamente cada material debe ser protegido de distintas maneras, ya que no es lo mismo un casco construido de metal que uno de madera, por ello se requiere de un recubrimiento con distintas formulaciones dependiendo el material, para así proteger:

- El acero y el aluminio contra la corrosión.
- La fibra de vidrio contra la osmosis.
- La madera contra la desecación y putrefacción ⁽²⁾.

En el presente trabajo la información mostrada se va a centrar en los recubrimientos acuosos para las embarcaciones de acero, con el fin de prevenir y contrarrestar la corrosión específicamente en los cascos. Por ello, es importante tener en cuenta distintos conceptos relacionados con la corrosión y recubrimientos orgánicos.

1.2. Corrosión en embarcaciones de acero

Un buque necesita de una estructura y un casco resistente en perfectas condiciones para una navegabilidad óptima ⁽⁷⁾, por ello la mayoría de los buques están contruidos de acero ⁽⁸⁾, esto debido a que el acero es un material con alta dureza y resistencia ⁽²⁾. Los barcos al operar inmersos en un medio corrosivo como es el agua del mar, es inevitable que se presenten problemas de corrosión, pues el agua de mar es el electrolito corrosivo por excelencia que tiene la naturaleza, debido a su alto contenido salino ⁽⁸⁾.

La corrosión puede definirse como la tendencia que tienen los materiales a buscar su forma más estable, o de menor energía interna, provocando su deterioro por el ataque electroquímico del entorno. Este fenómeno puede producirse por medio de una reacción electroquímica, donde la velocidad a la que tiene lugar dependerá en gran parte de variables

como la temperatura, de la salinidad del fluido en contacto con el metal y de las propiedades de los metales en cuestión, en este caso el acero ⁽²⁾.

El fenómeno de la corrosión consiste en la diferencia de potencial existente entre dos metales cuando están unidos e inmersos en un electrolito (agua de mar), circulando una corriente desde el metal de menor potencial (ánodo) al metal de mayor potencial (cátodo). Parte de ese material fuga desde el ánodo que se degrada y pierde masa a través de los iones del electrolito (agua de mar) beneficiando en su aporte al cátodo que lo capta. Al perder masa y al estar sumergido, los espacios formados retienen partículas minerales y orgánicas en suspensión en el agua, esta formación se define como bioincrustación o "Velo Biológico" ⁽⁸⁾, provocando la disminución de la velocidad de la embarcación, ocasionando un mayor consumo de combustible, un aumento de la pérdida económica, y el riesgo a accidentes.

En el ambiente marino el acero necesita de un recubrimiento como las pinturas para proporcionar no solo protección anticorrosiva ⁽²⁾, también anti abrasivas, antideslizantes, anti incrustantes, estéticas, etcétera ⁽⁸⁾. En caso de no contar con una buena protección anticorrosiva, puede acarrear ⁽⁷⁾ importantes pérdidas, tanto a nivel físico, cómo económico, por ejemplo:

- Degradación del casco del buque (pérdida de espesor), disminuyendo la resistencia estructural del casco.
- Aumento de la resistencia al avance, incrementando el consumo de combustible y por lo tanto las emisiones de CO₂ a la atmósfera ⁽⁹⁾.

La pérdida económica por la corrosión de los metales es tan alta que alcanza varios puntos porcentuales del Producto Interno Bruto (PIB). En el estudio "Medidas Internacionales de Prevención, Aplicación y Economía de la Tecnología de la Corrosión (Impacto)" publicado por NACE International (National Association of Corrosion Engineers por sus siglas en inglés), estima que el costo global de la corrosión es de US\$2,5 billones, cifra equivalente al 3,4% del PIB global. El estudio reveló que la aplicación de las mejores prácticas en prevención de la corrosión podría resultar en ahorros globales de entre el 15 y el 35% del costo de los daños, o lo que es lo mismo un ahorro de entre US\$375 mil y US\$875 mil millones ⁽¹⁰⁾.

Por lo anterior la prevención y protección contra la corrosión tiene un alto desempeño en la industria marítima, ya sea mediante protección catódica o por recubrimiento. Este trabajo se enfocará en la protección mediante recubrimientos orgánicos base agua para disminuir el uso de COV's, e inhibidores tóxicos como el cromo, donde la matriz polimérica será principalmente acrílica, epoxi y de poliuretano, debido a sus buenas propiedades de adhesión y flexibilidad.

1.3. Corrosión (proceso electroquímico)

La corrosión es el resultado de una reacción electroquímica que requiere una solución de electrolito y un conductor metálico entre dos áreas separadas con potenciales diferentes, es decir, un ánodo y un cátodo ⁽¹¹⁾. El origen de este fenómeno es la presencia de heterogeneidades en la superficie de los metales, que producen zonas de diferentes niveles de energía y propician la formación de una celda electroquímica ⁽¹²⁾. En general, las celdas electroquímicas tienen cuatro componentes básicos:

- **Ánodo:** Sitio de pérdida de metal y donde los electrones son producidos.
- **Cátodo:** Sitio donde los electrones producidos en el ánodo son consumidos.
- **Conductor metálico:** Conduce los electrones de los sitios anódicos a los sitios catódicos.
- **Electrolito:** Provee los reactantes para la reacción catódica y permite el flujo de iones.

El proceso electroquímico involucra 2 reacciones, la anódica y catódica:

- **Reacción anódica (oxidación):** Es cuando la superficie del metal es corroída en un proceso en que los átomos metálicos liberan sus electrones pasando a la solución como ion positivo y se representa con la siguiente semirreacción ⁽¹³⁾:
 - $M \rightarrow M^{+n} + ne^{-}$
- **Reacción catódica (reducción):** Es cuando la superficie del metal permanece inmune al ataque y los electrones liberados en el ánodo pasan a través del metal y son suministrados a un captador (oxidante) presente en el electrolito. Las reacciones catódicas más comunes que se encuentran en la corrosión metálica son:

- La evolución del hidrógeno,
 $2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$
- La reducción del oxígeno en soluciones ácidas
 $\text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$
- La reducción del oxígeno en soluciones básicas o neutras
 $\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^- \rightarrow 4 \text{OH}^-$

La reacción anódica es la reacción de corrosión (disolución del metal), mientras que la catódica es la reducción de algún oxidante presente en el electrolito y dependerá del medio en el que se encuentre el metal. La circulación de iones tendrá lugar desde el ánodo hasta el cátodo, a través del propio metal, y el circuito se cierra a través del electrolito ⁽¹²⁾. En la Figura 2 se representa el proceso electroquímico en un casco de acero sumergido en el mar.

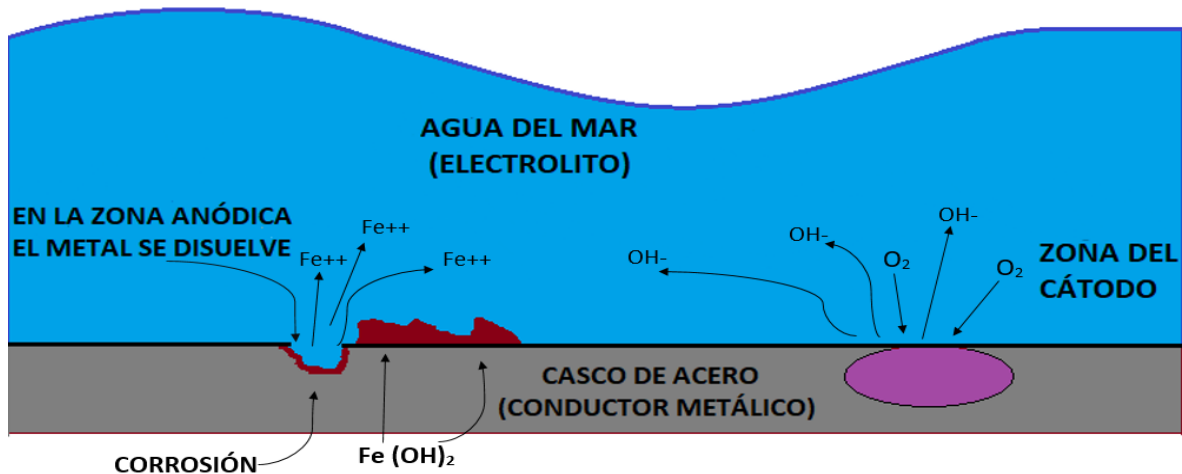
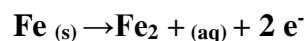
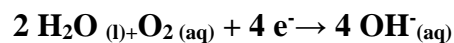
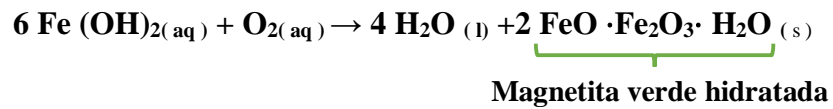


Figura 2. Proceso electroquímico del casco de acero en presencia de agua de mar.

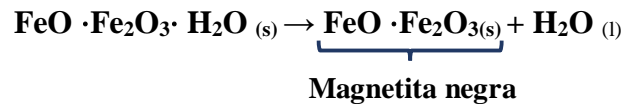
En una superficie de acero, algunas áreas son anódicas, mientras que otras son catódicas. En el cátodo, el oxígeno se reduce en una superficie catalíticamente activa de metales oxidados, principalmente a iones hidroxilo como en la primera reacción, pero otros productos de reacción, tales como peróxidos y superóxidos también se pueden formar. En el ánodo, se producen varias reacciones de corrosión, y el resultado neto es la producción de iones ferrosos y electrones dados en la segunda reacción ⁽¹¹⁾.



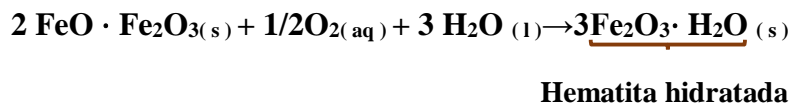
El primer paso en la oxidación del hidróxido de hierro en óxidos ferrosos es la formación de magnetita verde hidratada:



Sin embargo, la magnetita hidratada es inestable y se descompondrá en magnetita negra:



En presencia de oxígeno, la magnetita negra se oxidará posteriormente en una hematita hidratada de color marrón rojizo estable.



Por lo tanto, la reacción general es



1.1. Formas de corrosión

La corrosión se puede clasificar de acuerdo con la morfología en que se manifiesta sobre el metal, en la Figura 3 se representa cada una de ellas. Es necesario destacar que la corrosión galvánica (junto con la electroquímica, cuyo proceso ya fue descrito anteriormente) es de la más común en los cascos, dándose las demás en una menor cantidad debido a las características necesarias para su aparición.

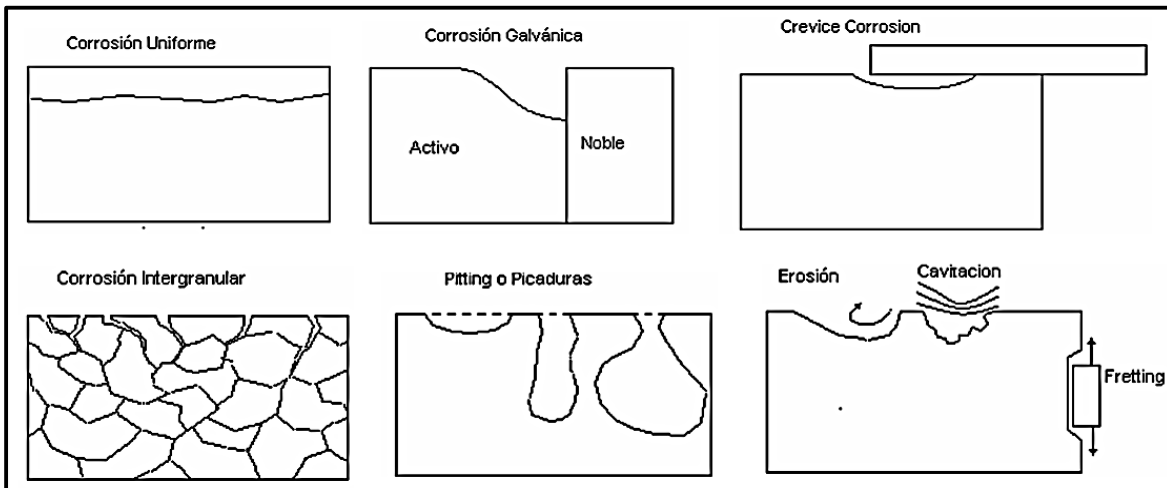


Figura 3. Formas de corrosión ⁽¹⁴⁾

Corrosión Uniforme

La corrosión uniforme o general se caracteriza normalmente por una reacción química o electroquímica que se desarrolla uniformemente sobre toda la superficie expuesta o sobre un área muy grande. El metal se adelgaza y eventualmente falla.

Corrosión Galvánica

Para que ocurra este tipo de corrosión debe existir una diferencia de potencial entre dos metales distintos, cuando estos se encuentran inmersos en una solución corrosiva o conductiva. Si los metales se ponen en contacto ésta diferencia de potencial produce un flujo de electrones entre ellos. A causa de las corrientes eléctricas y metales distintos en cuestión, esta forma de corrosión es conocida como galvánica, o de dos metales. El metal menos resistente al transporte electrónico se vuelve anódico y el más resistente se vuelve catódico, el metal catódico se corroe muy poco o nada en este tipo de acoplamientos.

Corrosión por picadura

Se caracteriza por un ataque muy localizado y profundo, comúnmente es difícil de descubrir debido al pequeño diámetro de las perforaciones y porque pueden estar recubiertos con productos de corrosión ⁽⁸⁾. Se genera debido a pequeños poros en la capa superficial de la pieza ⁽¹⁵⁾.

Corrosión Intergranular

Cuando un metal solidifica, los átomos, que están aleatoriamente distribuidos en el estado líquido, se ordenan en un arreglo cristalino. Este arreglo comienza generalmente en muchos puntos en el líquido, y cuando estos bloques de cristales o granos se tocan, existe un mal emparejamiento en sus límites. Las áreas inmediatamente contiguas a la soldadura quedan empobrecidas en elementos aleantes por lo que se vuelven activas frente al resto del metal.

Corrosión Selectiva

Se presenta en aleaciones donde los aleantes tienen mucha diferencia entre sí por sus potenciales electroquímicos. El elemento más electronegativo (activo) se disuelve, quedando una estructura porosa de malas propiedades metálicas, debilitando la estructura ⁽⁸⁾

Corrosión por grieta

Generalmente se presenta en hendiduras y bajo superficies protegidas, donde pueden existir soluciones estancadas. Frecuentemente se presenta bajo juntas, remaches, pernos, tornillos, bajo depósitos porosos, etc., y para que ocurra, la grieta debe ser lo suficientemente ancha para permitir que se introduzca líquido, pero lo bastante estrecha para mantenerlo estancado.

1.2. Factores de la actividad corrosiva del mar

El agua de mar es el electrolito más abundante en nuestro planeta, por ello se considera la fuente principal de la corrosión de los buques. Las superficies metálicas habitualmente forman zonas propensas a corroerse (zonas anódicas) debido a varios factores, entre ellos:

- Deformación del metal: Cambios en la estructura cristalina del metal, causados por calor, diferencias térmicas bruscas, efectos mecánicos, grietas, etc. La sección deformada tiende a ser corroída (zona anódica) frente a las zonas que no se corroen.
- Contacto de dos metales diferentes: Debido a diferencias en sus potenciales de reducción, el metal más activo sufrirá corrosión frente al metal más noble.

Salinidad

En un agua salina, que tiene una conductividad alta, cualquier proceso corrosivo se verá incrementado en actividad y en velocidad. El contenido total de sales (salinidad) de agua de mar puede mostrar variación con la geografía, profundidad, y temperatura. Comparando distintos mares, las variaciones de la salinidad entre ellos no son muy pronunciadas ya que la salinidad del mar está comprendida entre 33 - 37 g/L, estas variaciones débiles no producen cambios destacables en la corrosión del acero sumergido ⁽⁸⁾.

Temperatura

La temperatura del agua de mar tiende a acercarse a la temperatura del aire en la superficie del océano, esta temperatura ocasiona efectos perjudiciales, ya que un aumento en la temperatura acelera las velocidades de los diversos procesos físicos y químicos involucrados en la corrosión metálica (reacciones químicas y electroquímicas). La temperatura del agua de mar varía en función de la estación del año, de la posición geográfica del lugar y la profundidad, donde los valores oscilan entre -2°C y 35°C ⁽⁸⁾.

Exposición atmosférica

La atmosfera produce mucho daño en el material, debido a que lo expone a la radiación ultravioleta y al calor ⁽¹¹⁾, al mismo tiempo que es atacado por el oxígeno y el agua. La corrosión aumenta cuando los compuestos de sulfuro y otros contaminantes atmosféricos junto con la temperatura están presentes. Además, en el ambiente atmosférico marino está presente el cloruro, un ion particularmente perjudicial que favorece la corrosión de muchos sistemas metálicos ⁽¹⁶⁾.

2. PINTURAS COMO SISTEMA ANTICORROSIVO

El fenómeno de la corrosión se trata de evitar en cualquier tipo de industria, debido a que puede ocasionar graves pérdidas tanto económicas como físicas ⁽¹⁷⁾. Para el caso de la corrosión que aparece en los cascos de acero de un buque (principalmente en la parte de la obra viva), se puede utilizar diversos métodos de protección anticorrosivos, ya sean catódicos o por recubrimientos. En este capítulo se abordará el método de pinturas anticorrosivas como principal sistema de protección en los buques.

2.1. Pinturas Marinas

Las pinturas marinas son un método muy recurrente para prevenir los estragos en los cascos de acero provocados por la inclemencia del medio marino, estos abarcan un papel relevante en la mitigación y control de problemas como la corrosión. Estos recubrimientos al aplicarse sobre una superficie forman una película delgada que protege al casco del medio.

Es importante tener en cuenta que la corrosión en los cascos de acero es un fenómeno electroquímico, entonces, un aumento en la resistencia eléctrica en la superficie del material funcionará como protección. Por esta razón las pinturas tienen una doble función, la primera, establecer una barrera entre el sustrato a proteger y el medio agresivo, y la segunda aumentar la resistencia eléctrica del medio ⁽¹⁸⁾. Algunos recubrimientos orgánicos cumplen con esto, por el hecho de presentar altas propiedades dieléctricas, además de impedir la entrada de oxígeno, este tipo de recubrimientos se dice que cumplen con un efecto barrera ⁽¹⁷⁾.

En los siguientes puntos se describirá los diversos componentes de las pinturas como son los pigmentos, los disolventes, las resinas etc., así como su clasificación dependiendo del nivel de capa y el tipo de resina.

2.2. Componentes de las pinturas

La pintura líquida se compone principalmente a partir de disolventes, ligantes (resinas), pigmentos y aditivos. La cantidad de cada componente puede variar con el tipo de pintura, color y brillantez, pero su participación siempre responde a una composición proporcional aproximada donde los disolventes pueden estar en un 50-60%, los ligantes desde el 15 al 45%, los pigmentos pueden variar en función del tipo de pintura y color desde un 3% al 35% y los aditivos del 1 al 5 % ⁽²⁾. A continuación, se describe los componentes necesarios para la formación de pinturas.

2.2.1. Pigmentos

Los pigmentos son sustancias insolubles que se dispersan en el recubrimiento con el objetivo de conferir color y opacidad a un sustrato o para mejorar su resistencia mecánica. El tipo de pigmento de la pintura determina el color y la estabilidad de éste, mientras que la cantidad de pigmento determina el brillo y su opacidad. Los pigmentos se pueden clasificar de acuerdo su función en el recubrimiento:

- **Inertes o de refuerzo:** Son sustancias sólidas inorgánicas que ejercen un papel de relleno, dificultando el paso de los reactivos químicos a través de la capa de pintura.
- **De color:** Generalmente son pigmentos de origen mineral y tienen como principal misión cubrir el soporte con el aspecto deseado.
- **Ignífugos:** Su función es consumir el oxígeno del ambiente disminuyendo la facilidad de combustión por motivar ausencia de comburente.
- **Dispersantes:** Facilitan la dispersión de los componentes de la pintura ⁽¹⁹⁾.
- **Anticorrosivos:** Algunos pigmentos actúan como carga asistiendo al recubrimiento de diferentes maneras, donde actuarán como ánodos de sacrificio para inhibir la corrosión del sustrato ⁽²⁰⁾. Pueden funcionar por efecto barrera, dificultando el camino del agua y el oxígeno a través de la película, siendo químicamente inertes o mediante interacción química orientada a detener el avance de las reacciones de corrosión ⁽¹⁹⁾. Algunos ejemplos de los pigmentos más utilizados actualmente son:
 - Minio de Plomo - Pb_3O_4
 - Cromato de Zinc - $ZnCrO_4$
 - Fosfato de Cromo - $CrPO_4$
 - Fosfato de Zinc - $Zn_3(PO_4)_2$
 - Intercambio iónico
 - Polvo de zinc
 - Aluminio en láminas

También se pueden clasificar de acuerdo con su naturaleza química:

- **Pigmentos Inorgánicos:** Estos imparten en general, color, opacidad, resistencia al calor y a la acción de la intemperie, su selección se basa de acuerdo con su índice de refracción, donde:
 - Alto índice de refracción: Dan color a los recubrimientos, buen poder cubriente y dispersabilidad, permitiendo la formación de una mejor estructura molecular de la película y protegiéndola de la degradación por rayos UV.
 - Bajo índice de refracción: El pigmento es apenas visible cuando está dispersado, permitiendo ver el sustrato. Se aplican en pinturas para fortalecer los sistemas de pigmentos.

Dentro de los mejores pigmentos inorgánicos se encuentran el dióxido de titanio, el ferrocianuro férrico y el óxido ferroso, debido a que ofrecen un excelente poder tintorial y cubriente, con buena dispersabilidad y resistencia química y al calor.

- **Pigmentos orgánicos:** Usualmente su índice de refracción es baja, por lo que son utilizados para dar mayor intensidad de color a las pinturas, tienen carácter hidrofóbico, permitiendo tener buena dispersabilidad, con buena resistencia al calor y a la luz, en ocasiones para mejorar el poder cubriente se combinan con pigmentos inorgánicos, dentro de los mejores pigmentos en cuestión de resistencia al calor, ambiente y química se encuentran el índigo, la quinacridona y dioxacina, además de que presentan una buena dispersabilidad y poder tintorial y cubriente ⁽²⁰⁾.

2.2.2. Ligantes o resinas

Las resinas son los componentes básicos en la formulación de las pinturas, y se consideran como los constituyentes con más peso en cuanto a importancia. Su función en los recubrimientos es unir los pigmentos y los aditivos, por lo cual se responsabilizan de formar la película plástica final. Otra función de los ligantes es proporcionar las propiedades deseadas al recubrimiento y determinar el comportamiento de la película (brillo, elasticidad, flexibilidad, durabilidad, resistencia química, etc.). Las resinas se eligen en base a las propiedades físicas y químicas deseadas para la película ⁽²⁾, por ejemplo la adhesión. En los recubrimientos anticorrosivos la adhesión al sustrato es esencial para las propiedades anticorrosivas de un sistema de recubrimiento, ya que una adherencia inadecuada promoverá la falla del recubrimiento y expondrá el metal desnudo al ambiente agresivo, causando corrosión ⁽¹¹⁾, la flexibilidad también es importante, para evitar la formación de grietas en el recubrimiento. Más adelante se abordará con mayor detalle los distintos tipos de ligantes utilizados para la formación de pinturas.

2.2.3. Disolventes

Los disolventes constituyen la fracción volátil del recubrimiento, proporcionan fluidez a la resina, disminuyen su viscosidad y facilitan su aplicación. Dentro de los disolventes más comunes se encuentran el agua, alcoholes, cetonas, ésteres, aromáticos y otros productos de

naturaleza orgánica que proporcionan a la pintura manejabilidad y aplicabilidad ⁽²⁰⁾. Los disolventes se pueden clasificar de la siguiente manera:

- **Disolvente orgánico:** Las pinturas que contienen disolventes orgánicos convencionales presentan una concentración variable de disolventes que puede oscilar entre el 40 y 60% de su peso. Existen una gran variedad de disolventes que se suelen emplear en la formulación de este tipo de pinturas, pero los más utilizados son el tolueno, xileno, nafta aromática, y acetato de butilo. Desde una perspectiva medioambiental, uno de los aspectos más relevantes en la aplicación de pinturas es disminuir la emisión de COV's.
- **Base Agua:** El término “en base agua” se refiere a los sistemas de recubrimientos que utilizan agua como disolvente para dispersar la resina. Por lo general, contienen hasta un 80% de agua con pequeñas cantidades de otros disolventes, como son los éteres glicólicos. El utilizar agua como solvente no solo reduce las emisiones de COV's durante la aplicación, también reducen el riesgo de incendio, son más sencillos de limpiar (generando menos residuos peligrosos) y existe una exposición reducida de los trabajadores a los vapores orgánicos, aunque requieren un tiempo de secado mayor que las de base disolvente orgánico.

2.2.4. Aditivos.

Los aditivos son elementos esenciales en la conformación de un recubrimiento, los cuales en su mayoría son materiales inorgánicos. Se incorporan a la pintura antes y durante su preparación con el fin de mejorar sus propiedades y presentación, aumentar su resistencia a medios externos y facilitar su procesamiento. Su clasificación es muy extensa, por lo tanto, se describirán solo los de mayor presencia en las pinturas:

- **Estabilizadores de luz Ultravioleta (UV):** La degradación del recubrimiento se genera debido a que un grupo químico de la molécula del aglutinante absorbe la luz ultravioleta. La luz UV rompe la cadena molecular formando radicales libres que reaccionan con el oxígeno. Los aditivos interrumpen la secuencia de reacción, al absorberla. Ejemplos de estos compuestos son: ésteres de acrílico, benzofenonas, formamidina, negro de humo, dióxido de titanio etc.

- **Antiespumantes:** Su función consiste en eliminar la generación de espuma después de la etapa de dispersión, con el fin de anular el exceso de emulsificante y dispersante.
- **Coloides Protectores:** Se emplean con el objeto de aumentar la viscosidad del recubrimiento, por ejemplo, el alcohol polivinílico, poli vinil pirrolidona, entre otros.
- **Reguladores de pH:** Tiene la función de mantener el pH del recubrimiento. Por ejemplo, el carboximetil celulosa, caseína y poliacrilatos ⁽²⁰⁾.

2.3. Tipos de Pinturas

Las pinturas, específicamente las navales, pueden agruparse de diversas maneras en función de muchos factores, tales como, el tipo de ligante o resina (como pinturas al aceite, poliésteres, acrílicas, epoxídicas, poliuretánicas, de silicona, etc.), según el número de componentes, por el nivel de capa específica de la propia pintura, por la aplicación de destino, etc. ⁽⁸⁾.

2.3.1. Nivel de capa

Por lo general, en la protección por recubrimientos orgánicos no se emplea una única capa de pintura sino un sistema de múltiples capas con funciones específicas, evitando la formación de un recubrimiento con un alto espesor. Las capas consisten en imprimaciones, capas de fondo o intermedias y acabados. El imprimador, a menudo asistido por los pigmentos inhibidores, proporciona inhibición primaria de corrosión y adherencia; la capa intermedia aumenta el grosor total del recubrimiento y mejorar el efecto de barrera contra ambientes altamente corrosivos, y finalmente la capa de acabado es responsable de la resistencia ambiental (por ejemplo, UV, agua, mecánica, microbiana) y de los diferentes requisitos funcionales y estéticos, debido a que se encuentra expuesta al entorno ⁽⁵⁾. En la Figura 4 se muestra el sistema de capas de pinturas en un sustrato metálico.

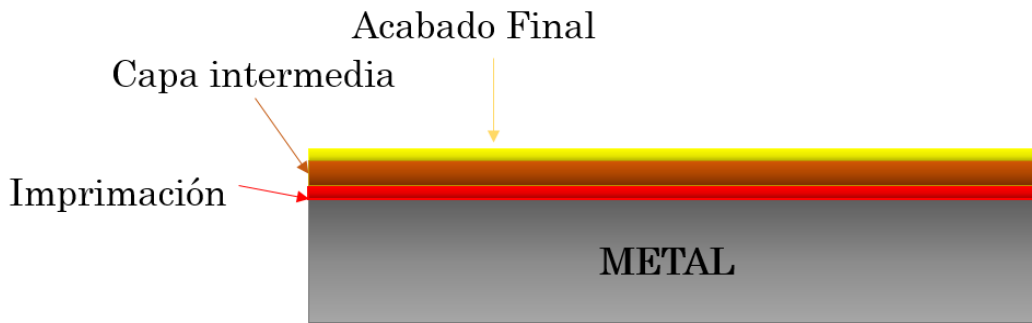


Figura 4. Nivel de capa de pintura

Imprimación

Son las primeras capas de pintura en contacto directo con el sustrato, fuertemente pigmentadas y con bajos contenidos de ligante. Su misión es servir de anclaje para las siguientes manos, proporcionando buena adherencia y evitar la oxidación en superficies metálicas por medio de los pigmentos anticorrosivos ⁽⁸⁾. La superficie debe estar limpia, libre de polvo, grasa o algún otro contaminante que provoque la disminución de la adherencia del recubrimiento al sustrato.

Por lo general, el primer sistema de imprimación se aplica directamente a las láminas de acero, conocidas como imprimación de pre-construcción. Esta capa es importante para mantener el buen estado de las piezas durante la construcción. Este tratamiento cumple dos funciones importantes:

- Preservar el acero para el producto final.
- Mejorar la productividad de la construcción.

La mayoría de las imprimaciones de pre-construcción son ricas en zinc, con aglutinantes orgánicos o inorgánicos ⁽⁷⁾.

Capas Intermedias

Se aplican sobre la imprimación, generalmente con la misión de aumentar el espesor del proceso de pintura y, evitar dar varias capas de acabado. La relación Pigmento/Ligante es inferior a la de las imprimaciones, pero superior a las pinturas de terminación. Hoy día son

muy utilizadas las capas intermedias de alto espesor con las que se consiguen películas de 100 ó 200 micras por mano.

Pinturas de Acabado

Se dan como última capa del sistema, ya sea sobre la imprimación o sobre la capa intermedia. Son formuladas con una relación pigmento/ligante baja para conseguir las mejores propiedades de permeabilidad y resistencia. Son normalmente brillantes, aunque cada vez hay mayor demanda de satinados y mates.

Las pinturas de acabado hacen referencia a todo el conjunto de pinturas que se utilizan para dar color a la pieza, son pinturas que han de ser resistentes a la abrasión, la luz ultravioleta, agentes químicos, la humedad, etcétera, dado a que son las pinturas que se encuentran en contacto directo con el exterior⁽⁸⁾.

2.3.2. Por tipo de ligante

El tipo de ligante utilizado en las pinturas se elige de acuerdo con la aplicación que se le vaya a otorgar, en esta sección se mencionarán las resinas de mayor importancia para su aplicación en los cascos de aceros.

Resinas acrílicas

El término resina acrílica está vinculado a todos aquellos materiales que se elaboran por polimerización de diferentes monómeros constituidos por ésteres de los ácidos acrílico y metil acrílico con diversos alcoholes, mediante reacción de adición⁽²¹⁾. Las resinas acrílicas son conocidas por su increíble capacidad de permanecer duraderas y transparentes, incluso con la presencia de luz solar y las condiciones climáticas extremas⁽²²⁾. Existen tres clases de recubrimientos líquidos que utilizan resinas acrílicas, los termoplásticos, los termoestables y agua.

- Los polímeros acrílicos termoplásticos en general tienen excelentes propiedades, incluida la durabilidad exterior⁽²³⁾. Una desventaja que presenta es su pobre adherencia a las superficies metálicas. Para mejorar la adhesión sobre el metal se puede modificar dichos polímeros acrílicos con ciertas cantidades de ácido metacrílico, ésteres, metacrilamida o metacrilonitrilo. Pueden presentar propiedades

aceptables en términos de velocidad de secado, adhesión, flexibilidad y resistencia relativa solo si tienen masas moleculares altas y altas temperaturas de transición vítrea, conduciendo a viscosidades de solución relativamente altas. Las capas transparentes que contienen tales resinas tienen sólidos de aplicación de 20 a 25% en peso, y no cumplen con las regulaciones de COV's ⁽²⁴⁾.

- Las resinas acrílicas reactivas o termoestables tienen usualmente una elevada cantidad de grupos funcionales libres (particularmente hidroxilo), generando el entrecruzamiento entre moléculas necesario para alcanzar las propiedades mecánicas y químicas que se desean ⁽²¹⁾. Una vez reticulados, ofrecen películas con excelente resistencia a los disolventes orgánicos, la humedad y la luz UV ⁽²³⁾. Generan películas con elevada retención de color, muy buena resistencia a la intemperie y agentes químicos y excelentes propiedades mecánicas; las aplicaciones son múltiples, por ejemplo, sobre metales debido a su excelente adhesión ⁽²¹⁾.
- Los látex acrílicos son emulsiones de partículas poliméricas acrílicas en agua. Después de la aplicación, el látex se deja secar y el agua se evapora. Las partículas poliméricas se ponen en contacto unas con otras, interactúan y se unen para formar una película continua. Para obtener la coalescencia y, por lo tanto, una buena película, la Tg (temperatura de transición vítrea) del polímero debe estar por debajo de la temperatura de formación de la película (es la temperatura mínima a la que el látex acrílico dará lugar a un material agrietado en lugar de una película continua) ⁽²⁵⁾.

La Tg de los monómeros para la síntesis de una resina puede seleccionarse para mejorar múltiples propiedades. Por ejemplo, con el aumento de la Tg se obtiene las siguientes propiedades:

- La dureza mejora y la flexibilidad disminuye
- La reactividad del grupo funcional de los recubrimientos de curado ambiental disminuye.

- La tasa de evaporación del solvente para recubrimientos de curado ambiental disminuye
- La permeabilidad al oxígeno y al agua disminuye

Los acrílicos pueden funcionalizarse con una variedad de monómeros para proporcionar una adhesión mejorada al metal, o para reaccionar, por ejemplo, con reticulantes de isocianato. En la Tabla 1 se muestran homopolímeros no funcionales con sus respectivas Tg y sus propiedades ⁽²³⁾.

Tabla 1. Relación de homopolímeros no funcionales y su Tg con sus propiedades ⁽²¹⁾

Homopolímero	Tg (°C)	Propiedades
Isobornil Metacrilato	110	Dureza e hidrofobicidad
Metil metacrilato	105	Dureza y resistencia al desgaste
Estireno (35,000 peso molecular)	100	Dureza, hidrofobicidad, bajo costo
Estireno (2,000 peso molecular)	60	Bajo costo
n-butil metacrilato	20	Para Construcción
Etil acrilato	-21	Blanda, bajo costo
n-butil acrilato	-54	Blanda

Las siguientes reglas pueden ayudar a seleccionar una formulación de resina con Tg adecuada:

- La Tg dependerá en gran medida de los monómeros de resina (los monómeros de metacrilato tienen una Tg más alta que los de acrilato).
- La Tg aumenta con el grado de reticulación (número de reticulaciones entre 2 cadenas de polímero).
- Cuanta más alta es la Tg, más dura (menos flexible) es la película obtenida ⁽²⁵⁾.

Resinas epoxídicas

Las resinas epoxídicas están constituidas por moléculas de mayor o menor peso molecular que contienen en su estructura grupos reactivos epoxi, estos son susceptibles a reaccionar con hidrógenos activos de otras moléculas, polimerizando con ellas y formando estructuras reticulares tridimensionales de propiedades muy estimables en el mundo de las pinturas o recubrimientos orgánicos. Además, la mayoría de estas resinas contienen grupos –OH (hidróxido) que pueden formar enlaces cruzados. En general, los tipos de moléculas que se emplean para polimerizar con resinas epoxi son aminas, amidas, ácidos orgánicos, anhídridos, resinas fenólicas, etc. Las pinturas formuladas con resina epoxi tienen una serie de propiedades generales:

- Muy buena adherencia a la mayoría de los sustratos.
- Gran tenacidad.
- Elevada dureza superficial y en profundidad.
- Elevada resistencia química a contaminantes atmosféricos y a la inmersión.
- Gran impermeabilidad y resistencia a la penetración de agua dulce y de mar.

Sin embargo, su principal limitación consiste en la baja retención de color y brillo, mostrando una marcada tendencia a amarillear y a motear a la intemperie.

Resinas poliuretánicas

El término poliuretano abarca a productos con funcionalidad isocianato, el curado se realiza con grupos que contienen átomos activos de hidrógeno (agua, alcoholes, ácidos, aminas, etc.). Los sistemas de curado a temperatura ambiente más frecuentes son los del tipo base poliéster, los acrílico-poliuretano y los epoxi-poliuretano. Los primeros se emplean para maderas en forma de lacas, esmaltes y barnices, se utilizan también en la construcción, industria naval, transporte pesado, maquinaria agrícola y vial, aeronaves, etc. Los segundos exhiben excelente resistencia a intemperie, agentes químicos, hidrólisis alcalina y a la decoloración, se emplean en aplicaciones industriales, construcciones civiles, maquinaria pesada, ferrocarril, aeronaves, etc.

Resinas alquídicas o alquids

Estas resinas son materiales poliméricos derivados de la reacción de polioles y poliácidos. El término alquid se aplica exclusivamente a productos modificados con ácidos grasos naturales o sintéticos. En general se emplean como material formador de película en fondos anticorrosivos, pinturas intermedias y de terminación para ambientes urbanos exteriores, industriales no muy agresivos y marinos.

Resinas de silicona

Poseen una estructura primaria similar a la sílice (SiO_2), a la cual se le ha unido un grupo orgánico R, su peso molecular oscila entre 2000 y 5000, muy reducidos en comparación con los de las resinas orgánicas. Las resinas de silicona forman una reticulación tridimensional que le confiere excelente repelencia al agua debido a su característica hidrofugante, adecuada permeabilidad al vapor de agua y al dióxido de carbono, alta resistencia a la intemperie y a los ataques biológicos, estos ligantes contribuyen además al aspecto estético y facilitan la limpieza de la superficie.

Resinas vinílicas

Se obtienen a partir de diversos monómeros con dobles enlaces tales como cloruro de vinilo, acetato de vinilo, cloruro de vinilideno, etc., polimerizan por adición y por acción térmica, en forma de compuestos con largas cadenas hidrocarbonadas, en las que pueden aparecer grupos polares que se desempeñan como mejoradores de la adhesión. Generalmente se utilizan para la protección de sustratos expuestos a atmósferas con ácidos inorgánicos, álcalis, cloro y sus derivados, para contenedores con soluciones salinas, de ácidos inorgánicos, cloradas y para estructuras sumergidas en agua de mar y agua dulce ⁽²¹⁾.

Otras resinas

Para el empleo en pinturas o recubrimientos las resinas son muy variadas, en el mercado además de las resinas acrílicas, vinílicas, epoxi, etc., también se puede encontrar con el uso otras resinas, por ejemplo:

- **Silicatos metálicos y orgánicos:** Se pueden clasificar en inorgánicos (base acuosa) u orgánicos (la mezcla solvente está formada por alcoholes, hidrocarburos aromáticos

y glicoles). Sus propiedades más importantes son el buen comportamiento a temperaturas superiores a los 450/500°C.

- **Oleorresinosas:** El vehículo está basado en un barniz que se obtiene por tratamiento térmico conjunto de un aceite secante y una resina natural o bien sintética. Presenta resistencia a la intemperie y a otros medios de exposición (por ejemplo, inmersión continua en agua dulce o de mar) depende de las materias primas empleadas.
- **Pinturas al aceite:** El ligante está constituido por un aceite secante (lino, ricino deshidratado, etc.), refinado (decolorado y neutralizado) y generalmente tratado por calentamiento bajo condiciones controladas para producir los llamados espesados. En general, resisten satisfactoriamente a la intemperie y son de secado lento.
- **Termoplásticos negros:** El bitumen (hidrocarburo de cadena larga que contiene oxígeno, nitrógeno y azufre), el asfalto (bitumen con elevadas concentraciones de sustancias minerales), la asfaltita (asfalto con menor nivel de minerales) son materiales termoplásticos obtenidos como residuo de la destilación fraccionada de petróleo. En general estos materiales se aplican en diferentes áreas, incluyendo productos anticorrosivos (efecto barrera) y para edificios (concreto, losas, etc.).
- **Resinas poliésteres:** Se obtienen por reacción de condensación entre uno o más poliácidos y uno o más polioles. Los poliésteres saturados se emplean en la industria automotriz, en el pre-pintado de chapas para electrodomésticos, en recubrimientos para envases y en sistemas para madera, metal, mampostería y plástico ⁽²¹⁾.

2.4 Protección catódica

Los sistemas de protección catódica consisten en controlar la corrosión en una superficie metálica mediante la conversión de dicha superficie en el cátodo de una celda electroquímica, dos ejemplos de estos sistemas muy utilizados son:

- **Ánodos de Sacrificio:** La protección por ánodos de sacrificio consiste en crear una pila electroquímica, en la que el metal a proteger (el acero del casco del buque) actúe como cátodo, para lo cual se ha de conectar eléctricamente este metal con uno menos noble (más activo) que se corroe, este metal es el llamado ánodo de sacrificio, donde los más usados son los de zinc y aluminio ⁽²⁶⁾. En la Figura 5 se representa como actúa la protección anticorrosiva mediante un ánodo de sacrificio.

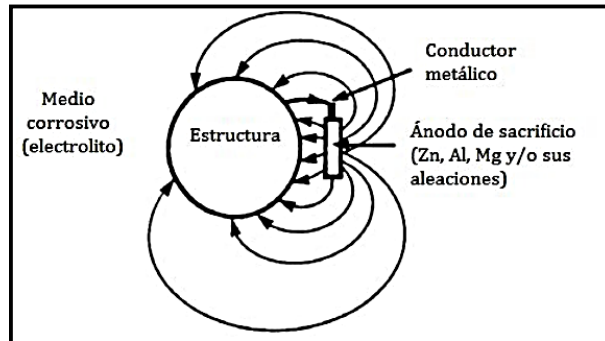


Figura 5. Sistema de protección catódica por ánodo de sacrificio ⁽²⁶⁾.

Este tipo de protección catódica se puede utilizar en recubrimientos, por ejemplo, las pinturas ricas en zinc que consisten en polvo de zinc metálico en el vehículo orgánico, ofreciendo protección catódica.

- **Corriente impresa:** Estos sistemas, monitorizan constantemente el casco a través de electrodos de referencia instalados en el casco, los cuales miden la diferencia de potencial a lo largo de la superficie del casco con respecto a los electrodos de referencia. Cuando la diferencia de potencial corresponde al inicio de un proceso de corrosión, el ordenador del sistema, activa la inyección de corriente a través de los ánodos de inyección de corriente, la cual se transmite a través de la superficie metálica del casco y de la propia agua del mar. Esta corriente vuelve a nivelar la diferencia de potencial hasta los valores de protección ⁽⁸⁾.

3. FORMACIÓN DEL LÁTEX

El esfuerzo por producir caucho sintético durante la Segunda Guerra Mundial condujo al desarrollo de un proceso de polimerización en emulsión, y con ello, los recubrimientos de agua ⁽²⁷⁾. Los polímeros en emulsión han tenido un desarrollo espectacular en los últimos treinta años gracias a la gran diversificación de estos productos y sus muchas posibilidades de aplicación como son, adhesivos, pinturas, recubrimientos de papel, textiles, etc. Para entrar en este capítulo es importante saber que son las emulsiones, y éstas se definen como dispersiones de una fase líquida en forma de gotas dentro de otra fase líquida, denominada fase continua, donde las dos fases son inmiscibles entre sí y por lo general presentan una apariencia blanca lechosa. Se pueden preparar emulsiones con un amplio intervalo de viscosidades desde bajas semejante al agua hasta muy altas como la mayonesa.

3.1. Proceso de Polimerización

Los polímeros obtenidos mediante polimerización en emulsión se conocen también como látex y son dispersiones coloidales de partículas muy pequeñas de polímero en un medio continuo (usualmente agua). Los látex se utilizan en un sinnúmero de aplicaciones destacando las pinturas ⁽²⁸⁾. Cuando se emplea un monómero con baja solubilidad en la fase acuosa (por ejemplo, estireno y butadieno), la polimerización de la emulsión se produce mediante un proceso micelar.

Para llevar a cabo una polimerización en emulsión, se disuelve un agente tensoactivo en agua, el cual forma estructuras esféricas llamadas micelas, luego se adiciona el monómero (insoluble en agua), del cual una parte se introduce dentro de las micelas, otra parte forma gotitas de monómero dispersas en el medio acuoso y una pequeña parte del monómero se encuentra disuelto en el agua. Luego se agrega un iniciador soluble en agua, el cual empieza a descomponerse y genera radicales libres, los cuales entran a las micelas hinchadas para reaccionar con el monómero que está dentro de ellas y así iniciar la reacción de polimerización. Una vez que la reacción de polimerización inicia, a estas micelas se les denomina partículas. Una vez iniciada la reacción, el monómero dentro de las partículas es rápidamente consumido, por lo cual el monómero de las gotas es transferido hacia las partículas para mantener la reacción. La reacción de polimerización termina dentro de una partícula cuando entra otro radical o cuando se transfiere la cadena a un monómero y el nuevo

radical generado sale de la partícula ⁽²⁹⁾. Este proceso se puede apreciar en la Figura 6, donde la gota M representa a los monómeros, las estructuras rojas las moléculas de surfactante y la R los radicales.

En general, los látex contienen alrededor de 40 a 60% de sólidos poliméricos y comprenden una gran población de partículas de polímero disperso en la fase acuosa (aproximadamente 1015 partículas por mL de látex). El tamaño de partícula se encuentra dentro del intervalo de 10-1000 nm de diámetro y son generalmente esféricas ^(28; 21).

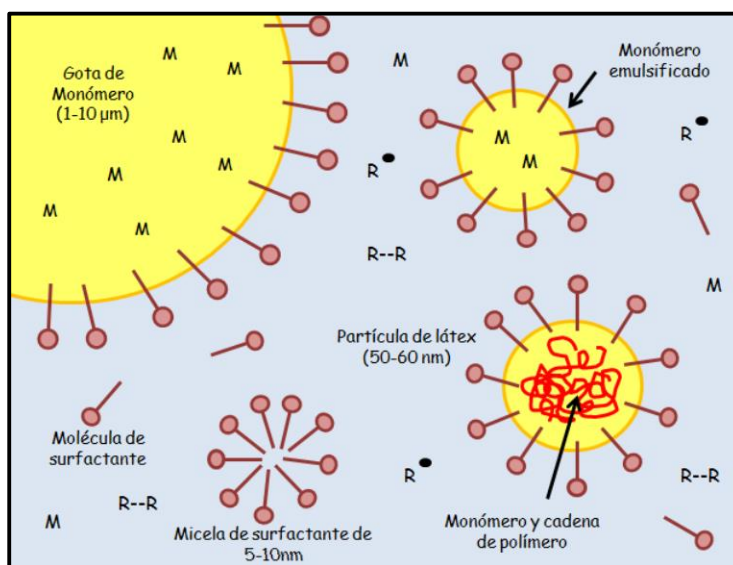


Figura 6. Sistema de polimerización en emulsión ⁽³⁰⁾

3.2. Componentes de Polimerización

La receta de polimerización en emulsión emplea un surfactante, un monómero con baja solubilidad en agua ⁽²⁷⁾ y un iniciador de radicales libres redox en la fase acuosa (continua); esta fase actúa para mantener baja la viscosidad y proveer una buena transferencia de calor, también actúa como medio de transferencia de monómeros de las gotas a las partículas, en ella ocurre la formación de oligómeros y la descomposición del iniciador en la mayoría de los casos ⁽³¹⁾. Los demás componentes se explican con mayor detalle en los siguientes apartados.

3.2.1. Monómero

Las partículas en una polimerización en emulsión comprenden en gran medida monómeros con una solubilidad limitada en agua. Los monómeros más comunes son estireno, butadieno, acetato de vinilo, acrilatos y metacrilatos, ácido acrílico y cloruro de vinilo. Además de los monómeros que constituyen gran parte del látex, también se agregan otros monómeros en pequeñas cantidades. Tienen funciones específicas, como la estabilización (ácido (met) acrílico) y la reactividad en la reticulación (monómeros que contienen grupos epoxi, grupos con función amina o hidroxilo, etc.). Estos a menudo se denominan "monómeros funcionales" ⁽³²⁾.

3.2.2. Iniciador

La función de un iniciador es generar radicales libres a lo largo de la polimerización. Los iniciadores solubles en agua más comunes son los iniciadores térmicos, los cuales se activan en un intervalo de temperatura entre los 50 y los 90 °C, entre los más utilizados se encuentran las sales de persulfato de potasio, sodio y amonio, y los compuestos azo (-N=N-).

En los casos en que la polimerización se debe realizar a temperaturas más bajas (<50 °C), se puede usar un sistema redox; los iniciadores tipo redox, son una mezcla formada por un agente oxidante y un agente reductor los cuales reaccionan para formar radicales. Entre los principales iniciadores tipo redox se encuentran los sistemas persulfato-bisulfito.

Por lo general, la pareja redox reacciona rápidamente para producir radicales, y por lo tanto uno o ambos componentes deben alimentarse durante el curso del proceso de polimerización en emulsión. Por esta razón, los iniciadores redox son muy útiles para la seguridad en las polimerizaciones de emulsiones comerciales, porque en el caso de una amenaza de fuga térmica (exotermia no controlada), la reacción se puede ralentizar rápidamente apagando la alimentación del iniciador ⁽³²⁾.

3.2.3. Surfactantes

El surfactante o tensoactivo es el componente más importante en un sistema de polimerización por emulsión, ya que cumple con diversas funciones tales como:

- Proveer sitios para la nucleación de partículas

- Proveer estabilidad coloidal a las partículas en crecimiento, esto gracias a que las moléculas de tensoactivo son anfifílicas ya que una parte de ellas es afín al agua (hidrófila) y la otra parte es afín a la partícula de polímero (hidrófoba).
- Estabilizar las gotas de monómero en el medio ⁽³³⁾.

Hay tres tipos básicos de tensoactivos responsables por la estabilidad de un látex, los tipos:

- Iónicos: Los aniónico, cuentan con el grupo hidrófilo cargado negativamente, tal como grupos carboxílicos (RCOO-M^+) o sulfatos ($\text{ROSO}_3\text{-M}^+$); los catiónicos poseen el grupo hidrófilo con carga positiva, por ejemplo, los haluros de amonio cuaternario. Ambos tipos de tensoactivo actúan por efecto electrostático previniendo la coagulación por repulsión de las cargas en la superficie.
- No iónicos: El grupo hidrófilo no tiene carga, pero su solubilidad en el agua deriva de grupos altamente polares, son de tipos poliméricos, que estabilizan las partículas vía impedimento estérico, gracias a las grandes cadenas que conforman el polímero, por ejemplo, el polioxietileno ($-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$).
- Anfóteros: Poseen carga positiva y negativa en la misma estructura y de esta manera estabilizan las partículas ^(34; 31).

En la Figura 7 se puede observar los tipos de efecto de formación de micelas y estabilización de las partículas del látex.

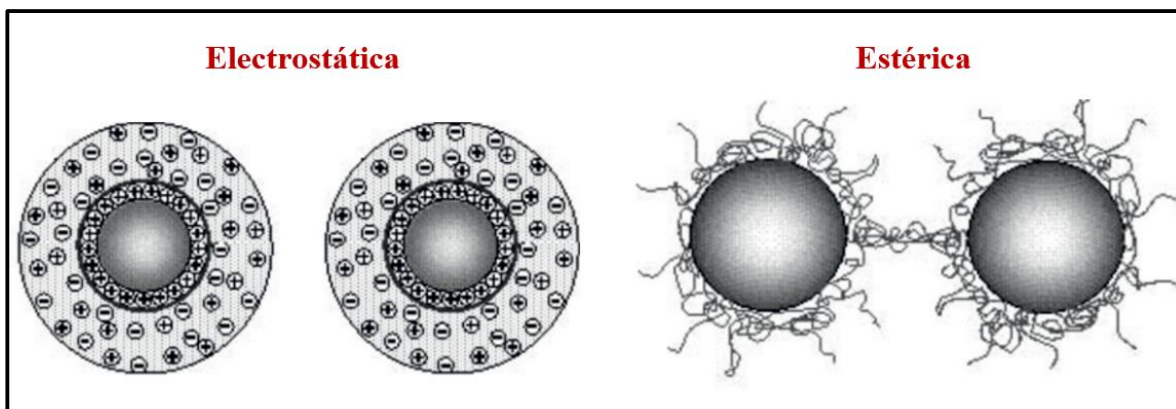


Figura 7. Tipos de estabilidad coloidal ⁽³³⁾

Cuando la concentración de surfactante empleada en un sistema coloidal excede la concentración micelar crítica (cmc), el exceso de surfactante produce agregados moleculares que forman sistemas coloidales conocidos como micelas. Las moléculas de surfactante forman un arreglo en la micela de manera que su parte hidrocarbonada da hacia el interior de la micela y su terminación iónica o hidrófila, hacia la fase acuosa ⁽³⁵⁾. Generalmente las micelas tienen un tamaño típico entre 2 y 10 nm y cada micela contiene en promedio de 50-150 moléculas de tensoactivo ⁽³⁶⁾. La cantidad de agregados micelares formados determina el número de partículas de polímero que se obtienen y consecuentemente la velocidad de la reacción de polimerización y el tamaño de las partículas poliméricas ⁽³³⁾.

4. MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN DE RECUBRIMIENTOS

El acero es el material que posee excelentes propiedades, y se encuentra presente en diversas construcciones como son los cascos de los barcos donde predominan parámetros medio ambientales agresivos; esto obliga a realizar estudios que permitan evaluar la durabilidad del revestimiento, con el fin de garantizar la integridad física y funcionalidad de dichas construcciones de aceros ⁽³⁷⁾. El mecanismo mediante el cual las pinturas protegen el sustrato metálico contra la corrosión es complejo y se encuentra influido por múltiples factores. Algunos de estos dependen del medio corrosivo y de la naturaleza de la película de pintura, por ejemplo, la adhesión, la absorción y la permeación de agua, oxígeno y electrolitos, propiedades dieléctricas, presencia de un inhibidor, etc. ⁽³⁸⁾ A continuación se desarrollan los distintos métodos para evaluar los recubrimientos ante el fenómeno de la corrosión.

4.1. Ensayos electroquímicos

Los métodos electroquímicos son considerados como indispensables para evaluar las reacciones de corrosión en sistemas acuosos, simulando condiciones reales. Consisten en la aplicación de una señal eléctrica en un sistema electroquímico para obtener información de éste analizando la respuesta eléctrica que genera ⁽¹⁷⁾. La ventaja de los métodos electroquímicos es su capacidad para obtener información sobre la degradación tanto del

recubrimiento como del sustrato antes de que la degradación pueda observarse visualmente ⁽¹¹⁾.

4.1.1. Espectroscopia de impedancia eléctrica (EIS)

Entre los métodos electroquímicos más ampliamente aplicados para la caracterización de recubrimientos anticorrosivos se encuentra la espectroscopia de impedancia eléctrica (EIS), que es un método no destructivo que varios autores han aplicado para estudiar la degradación de los recubrimientos orgánicos. Cuando el comportamiento de un recubrimiento en un metal sumergido en una solución de electrolito es de interés, se puede determinar un valor de resistencia y capacitancia para el recubrimiento a través del modelado de los datos electroquímicos. El procedimiento de modelado utiliza circuitos eléctricos para representar el comportamiento electroquímico del recubrimiento y el sustrato metálico. En consecuencia, los cambios en los valores para los componentes individuales indican el comportamiento y el rendimiento de un sistema de revestimiento ⁽¹¹⁾.

4.1.2. Mediciones de ruido electroquímico (ENM)

El estudio del ruido electroquímico no se trata con señales audibles, sino con oscilaciones en el potencial y corriente electroquímicas ⁽³⁹⁾. En este método, el voltaje natural y las fluctuaciones de corriente generadas en las celdas de corrosión se registran y se usan para obtener información sobre el comportamiento del recubrimiento. Estos voltajes y corrientes son pequeños y variables con el tiempo, por lo que se debe realizar una gran cantidad de mediciones para obtener un resultado estadísticamente significativo ⁽¹¹⁾. En el caso del acero en solución salina no existe una estructura definida en el ruido, ni que procesos físicos lo están produciendo; pero para la reacción de corrosión en este caso la controla el transporte de oxígeno a la superficie metálica, donde las causas probables del ruido se pueden asociar con fluctuaciones en el transporte de oxígeno. El ruido electroquímico permite obtener información acerca de la cinética de reacción, o sea la velocidad de corrosión; siendo posible la identificación del tipo de corrosión ya sea: uniforme, generalizada o localizada ⁽³⁹⁾.

4.2. Ensayos acelerados

Los ensayos acelerados son técnicas para conocer los efectos de la degradación de un recubrimiento de pintura en medio acelerado, aumentando la corrosividad del medio o solución a emplear, con el objeto de obtener en un plazo breve, resultados y valoraciones indispensables para la estructura metálica, cuya duración se espera sea de largo tiempo ⁽³⁷⁾. Los ensayos de este tipo más comúnmente usados para evaluar la protección anticorrosiva que brinda una pintura o un sistema de pintado a un sustrato metálico es la cámara de niebla salina ⁽³⁸⁾.

4.2.1. Cámara de niebla salina

El ensayo acelerado en cámara salina, es un método estándar donde se puede reproducir y simular las condiciones reales atmosféricas que se producen en las áreas marítimas que provocan la corrosión, tales como la niebla salina marina, la contaminación urbana o la contaminación industrial y permite someter las películas de pintura aplicadas sobre paneles metálicos de cualquier tipo, a la acción de una niebla de sal, atomizada en condiciones prefijadas de precisión, concentración y temperatura ⁽³⁷⁾. Las películas de pintura aplicadas sobre soportes metálicos son sometidas a la acción de una niebla de cloruro de sodio en condiciones normalizadas; temperatura $35 \pm 1^\circ\text{C}$, pH de la solución salina 6,5-7,2, concentración de cloruro de sodio $5 \pm 1\%$ p/p. La niebla no incide directamente sobre los paneles, sino que lo hace sobre un deflector. Cuando la película de pintura es porosa, el medio corrosivo llega directamente al sustrato por estos canales, tal que si la pintura no estuvo correctamente formulada aparecen ampollas en la zona que circunda los poros y se genera corrosión dentro de ellas. En este último caso, la deformación de la película puede llevar a su rotura y, consecuentemente, facilitar la corrosión del metal expuesto ⁽³⁸⁾.

5. ESTADO DEL ARTE DE RECUBRIMIENTOS ORGÁNICOS BASE AGUA

5.1. Nanopartículas contra la corrosión

Los recubrimientos orgánicos se han utilizado ampliamente para proteger los metales contra la corrosión al actuar como una barrera física entre la superficie del metal y el ambiente corrosivo ⁽⁴⁰⁾. Actualmente, se han generado nuevos enfoques que se dirigen al cuidado del medio ambiente y la salud humana, mediante la generación de recubrimientos libres de COV's (compuestos orgánicos volátiles) e inhibidores considerados como tóxicos, como son el cromo y los fosfatos. Se considera a la corrosión como un problema universal, al estimarse que el 4% del PIB anual se gasta en todo el mundo para mitigar la corrosión de estructuras metálicas que emplean tecnología de recubrimiento anticorrosión ⁽⁴⁰⁾.

Tradicionalmente los fabricantes de pinturas emplean partículas metálicas de tamaño micrométrico, pero actualmente la investigación y desarrollo de recubrimientos contra la corrosión se ha enfocado en los nano-rellenos orgánicos e inorgánicos para mejorar el rendimiento y la protección contra la corrosión gracias a que proporcionan un buen rendimiento de barrera por su tamaño más pequeño de la partícula y la mayor área de superficie que los rellenos convencionales ^(40; 41), por ejemplo, Cr₂O₃ (óxido de cromo (III)), Fe₂O₃ (óxido de hierro (III)), ZnO (óxido de zinc), TiO₂ (óxido de titanio (IV)) ⁽⁴⁰⁾, SiO₂ nitrado de boro y grafeno ^(42; 41; 40). A continuación, se presentan las nuevas estrategias que han sido investigadas con relación a la prevención de corrosión utilizando nanopartículas impermeables.

5.2. Nanopartículas de Grafeno

El grafeno presenta buenas propiedades físicas y geométricas, como alta conductividad térmica, eléctrica, y alta resistencia mecánica. ^(43; 42; 44; 45; 46). Además, presenta un grosor de aproximadamente 0,34 nm y un diámetro de cientos de micras ^(42; 47). Se ha descubierto que las películas basadas en grafeno pueden actuar como buena barrera física contra agua, nitrógeno y oxígeno. Esto ha llevado a la investigación para su uso en recubrimientos anticorrosivos para mejorar la impermeabilidad en los recubrimientos orgánicos ^(42; 45).

Dentro de los inconvenientes que presenta el uso de grafeno es su distribución al azar y su tendencia a agregarse fácilmente debido a su gran área de superficie específica y a las grandes fuerzas de Van der Waals. Una solución ante dicho problema y para obtener una buena dispersión del grafeno en la matriz del polímero para aplicaciones a gran escala, es la aplicación de ultrasonidos, surfactante y modificación química ^(42; 46; 48; 49).

Monetta y colaboradores estudiaron el efecto de la incorporación de bajos niveles de grafeno en recubrimientos epoxi base agua, determinando que el aumento de protección en los recubrimientos orgánicos se atribuyen al efecto de barrera, debido al carácter hidrofóbico del grafeno y a la disminución de la difusividad del agua a través del recubrimiento, provocando que una fracción de volúmenes libres dentro del recubrimiento no estén disponibles para el agua, lo que reduce la cantidad total de absorción de agua ⁽⁵⁰⁾. La morfología y estructura de las hojas de grafeno son un factor importante para su papel en la protección en las películas orgánicas. El trabajo de Fengwei Jing y colaboradores se basó en estudiar el efecto en la corrosión mediante diferentes relaciones de aspecto (relación de longitud/espesor) de las hojas de óxido de grafeno (GO) en los recubrimientos epoxi (denominados EP) base agua. Encontrando que las hojas GO con una relación de aspecto más alta pueden bloquear mejor los defectos al proporcionar una vía de permeación más tortuosa para los medios corrosivos ⁽⁴⁶⁾. Esto último también fue comprobado por Shengguo Zhou y colaboradores, donde compararon distintas estructuras de grafeno, encontrando que las hojas de grafeno con una relación de aspecto más alta y los defectos más bajos conducen a una mejor capacidad de barrera y proporciona una protección contra la corrosión a largo plazo de los sustratos, en la Figura 8 se muestra el efecto que tiene la relación de aspecto como efecto barrera ⁽⁴¹⁾.

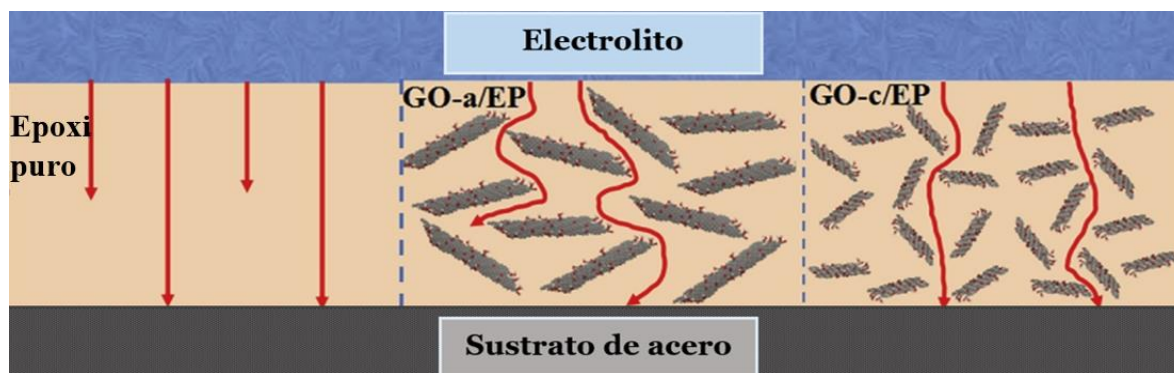


Figura 8. Esquema de protección contra la corrosión para el recubrimiento puro y revestimientos compuestos GO / EP con diferente relación de aspecto ⁽⁴⁶⁾.

Como se mencionó anteriormente el grafeno tiende a agregar con facilidad debido a las fuertes fuerzas de Van der Waals. Dentro de las alternativas para obtener una dispersión uniforme de grafeno y GO en la matriz del polímero, es la modificación química, aplicación de ultrasonido, uso de surfactantes etc. ⁽⁴⁷⁾. Jiheng Ding y colaboradores se encargaron de la síntesis de un monómero de fosfato de epoxi hidroxilo (PGHEP) a partir de fluoroglucinol, como un dispersante eficaz de base biológica para láminas de grafeno, con el objetivo de mejorar la compatibilidad del grafeno (G) en la resina epoxi y la resistencia a la corrosión; siendo una alternativa de los agentes de fosfatación para evitar sus efectos tóxicos. El grupo fosfato forma una película protectora en las superficies metálicas, y mejora la resistencia a la oxidación y la propiedad de barrera de los recubrimientos epoxi a base de agua, esto gracias a que los grupos fosfato reticulados aumentan la hidrofobicidad del recubrimiento, lo que evita la difusión de iones corrosivos en la interfaz de metal del recubrimiento ⁽⁵¹⁾.

5.3. Polianilina en sistemas anticorrosivos

El óxido de grafeno (GO) en comparación con el grafeno, presenta una mejor capacidad de dispersión en agua debido a la presencia de muchos grupos es decir grupos hidroxilos, epoxi, y carbonilos. Sin embargo, para la preparación de recubrimientos anticorrosivos acuosos, su incorporación directa sin alguna modificación puede llevar a la adsorción y difusión del agua, al presentar una excelente hidrofiliidad, lo que inevitablemente tiene un efecto negativo en la propiedad de la barrera del agua ⁽⁵²⁾. Una de las alternativas para mejorar el efecto barrera de GO es la introducción de polímeros conductores en los recubrimientos, los cuales pueden disminuir la velocidad de oxidación de los metales. Dentro de los polímeros conductores para dicho propósito se encuentra la polianilina (PANI), la cual presenta alta conductividad eléctrica, propiedades no tóxicas, potencial de corrosión y la capacidad redox en la formación de una capa de óxido pasivo en la superficie metálica ^(53; 54; 52).

Xiangmiao Zhu y colaboradores basaron su trabajo en sintetizar un compuesto de GO/ PANI para la formación de recubrimientos epoxi base agua, con el fin de disminuir su hidrofiliidad pero manteniendo su dispersión en agua, su efecto barrera contra el agua y las propiedades electroquímicas. En este trabajo se aprovechó la buena dispersión de PANI en soluciones acuosas y su fuerte interacción con el GO para la generación de un recubrimiento con mayor

potencial anticorrosivo. El PANI se deposita uniformemente sobre la superficie del GO y disminuye su hidrofiliidad. Para comprobar su rendimiento anticorrosivo realizaron prueba de niebla salina, donde los paneles de acero recubiertos tuvieron una exposición al ensayo de 1400 horas. En la Figura 9 se muestra los efectos de la corrosión en placas de metal, encontrando que en el recubrimiento de epoxi base agua pura (denominado WEP) (Figura 9-a) obtuvo un desempeño pobre ante la corrosión. Al recubrimiento con 1.5% en peso de GO, obtuvo algunas protuberancias debido a que el GO puede mejorar la hidrofiliidad del recubrimiento (Figura 9-e); en el recubrimiento PANI / WEP tiene menos óxido cerca de los rayones (que se debe principalmente a la capacidad de pasivación del PANI) (Figura 9-c) y los recubrimientos GO / PANI / WEP (Figura 9 d-f) muestran una superficie suave y el mejor rendimiento anticorrosión, especialmente para los recubrimientos WEP con 1.5% en peso de GO / PANI ⁽⁵²⁾.

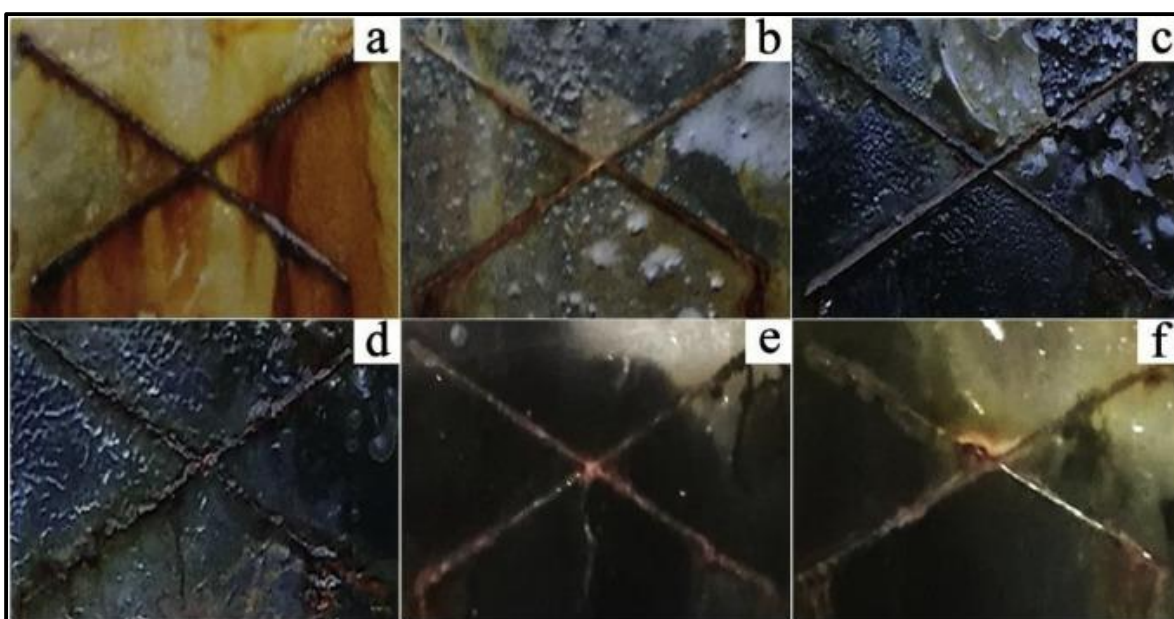


Figura 9. Aspecto superficial de las muestras de acero después del ensayo de niebla salina: (a) recubrimiento WEP puro, (b) recubrimiento GO / WEP, (c) recubrimiento PANI / WEP, (d-f) recubrimientos GO / PANI / WEP (d: 1.0 % en peso de GO / PANI, e: 1.5% en peso de GO / PANI y f: 2,0% en peso de GO / PANI) ⁽⁵²⁾.

Dentro de las imprimaciones más utilizadas se encuentran los revestimientos ricos en zinc gracias a su rendimiento anticorrosivo, brindando protección catódica y de barrera (por la formación de productos de corrosión que pueden sellar los poros en los recubrimientos). Para proporcionar un buen rendimiento anticorrosivo se necesita una alta concentración de partículas de zinc (> 80% en peso). Esto prolonga la protección catódica pero puede ocasionar un aumento de la porosidad de los recubrimientos, una disminución de la flexibilidad del recubrimiento y una adhesión más débil al sustrato de acero ^(55;56). Una manera de disminuir la cantidad de zinc utilizada es mediante la agregación de grafeno y PANI para reemplazar parcialmente el polvo de zinc en recubrimientos protectores y mantener una buena protección anticorrosiva.

Lu Shen y colaboradores reportaron los resultados obtenidos para producir un recubrimiento epoxi con alta resistencia a la corrosión preparando 5 recubrimientos epoxi ricos en zinc (ZRC) a distintos contenidos (0, 40, 55, 70 y 85% en peso de zinc), modificados con 0.3 % en peso de grafeno (G-ZRC). Utilizaron el efecto de pasivación de la polianilina (PANI) como un agente de dispersión (utilizando 0,15% en peso). Debido a la generación de productos de oxidación (mantienen mala conductividad) lleva a la reducción de la conectividad eléctrica entre las partículas de zinc y del zinc y acero, la adición de grafeno mejora la conexión entre las partículas de zinc, proporcionando protección catódica, obteniendo una buena protección para una concentración de 70% de zinc con grafeno ⁽⁵⁵⁾.

Como ya se mencionó anteriormente, el PANI presenta buenas propiedades contra la corrosión, por lo que se considera uno de los mejores polímeros conductores para recubrimientos anticorrosivos, y se ha utilizado para mejorar la dispersión y mantener las propiedades electroquímicas junto con el GO ⁽⁵⁶⁾. Fengjuan Xiao y colaboradores desarrollaron un recubrimiento acuoso a base de zinc (denominado ZWC) dispersando homogéneamente con un compuesto de polianilina-óxido de grafeno (denominado PAGO), utilizado como relleno anticorrosivo en los recubrimientos epoxi acrílicos acuosos a base de zinc; con el fin de combinar y mejorar la protección catódica y el rendimiento barrera.

Se probaron recubrimientos de PANI-ZWC, donde la baja dispersión de PANI en la matriz epoxi con alta porosidad en los recubrimientos limitó la conductividad eléctrica de PANI, lo que llevó a la falla de la durabilidad anticorrosiva. En el caso del recubrimiento GO-ZWC no se presentó una protección prolongada debido a su alta hidrofiliicidad. En cuanto a los recubrimientos PAGO-ZWC, el GO mejora la dispersabilidad del PANI, uniéndose uniformemente en las láminas de GO, donde el PANI mejora la protección catódica, mientras que las hojas GO podrían bloquear al O_2 y H_2O de penetrar al acero. En la Figura 10 se representa el mecanismo de rendimiento de protección anticorrosivo.

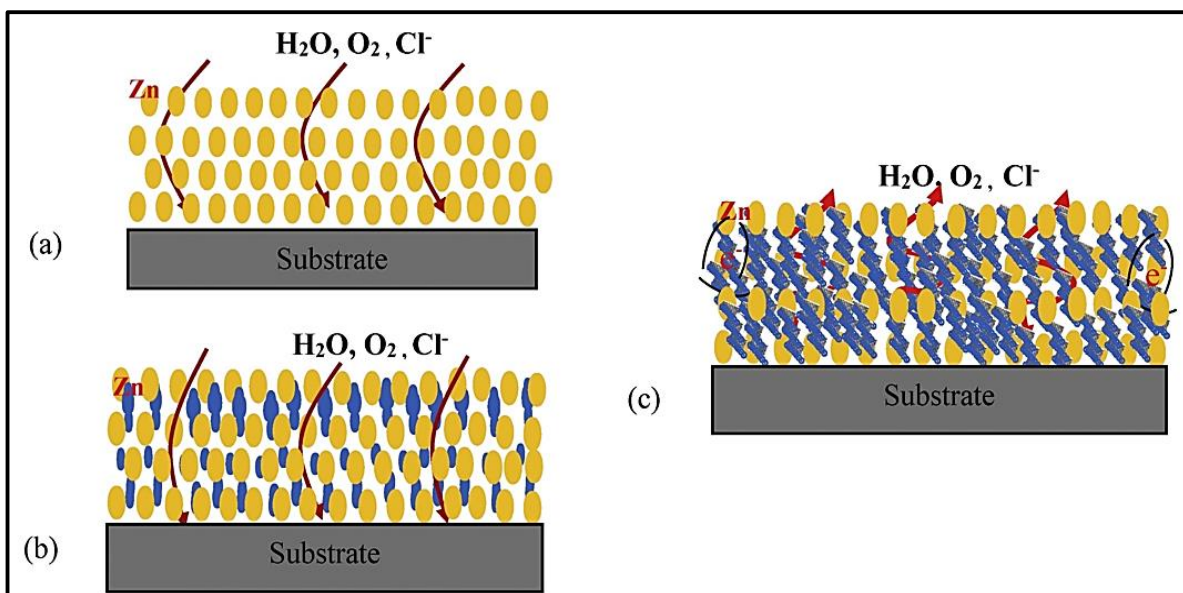


Figura 10. Esquemas de rendimiento de protección para (a) ZWC, (b) PANI-ZWC y (c) PAGO-ZWC ⁽⁵⁶⁾.

Se determinó que la preparación óptima del recubrimiento obtenida fue la siguiente:

El 51.2% en peso de partículas de zinc y aditivos se agrega a la emulsión de epoxi-acrilato (20,6% en peso), para posteriormente agregar las cantidades óptimas de GO (0,3% en peso), PANI (0,5% en peso) o PAGO (0,5% en peso). En la Tabla 2 se muestran los aditivos utilizados para obtener el recubrimiento anticorrosivo ⁽⁵⁶⁾.

Tabla 2. Aditivos utilizados en el recubrimiento ⁽⁵⁶⁾ .

Aditivo	Composición expresado en % en peso
Agente desespumante (SXP-105)	0,39
Agente dispersante (SN-5040)	0,65
Dióxido de Silicio	0,15
Organobetonita	1,61
Trietileno-tetramina	0,117

5.4.Nanopartículas de nitruro de boro

El nitruro de boro hexagonal (h-BN), también llamado "grafeno blanco", presenta una estructura en capas análoga al grafeno, esta característica le proporciona una excelente impermeabilidad, una alta relación diámetro-espesor y resistencia a la oxidación ^(57; 58; 59). Sin embargo, una diferencia importante entre h-BN y el grafeno es que h-BN es un aislante eléctrico ⁽⁵⁹⁾. El h-BN crea obstáculos en la ruta de permeabilidad de las especies corrosivas activas en la matriz polimérica proporcionando una resistencia a la corrosión. Esto resulta gracias a la barrera física de las nano-hojas, las cuales reducen la porosidad del recubrimiento y la velocidad de difusión de las moléculas.

Un requisito previo para fabricar recubrimientos a base de agua reforzados con h-BN es la dispersión estable de las nano-hojas de h-BN en solución acuosa. Mingjun Cui y colaboradores desarrollaron una dispersión homogénea de nano-láminas de nitruro de boro hexagonal (h-BN) en matriz epoxi (EP), utilizando como dispersante el trómero de anilina carboxilado soluble en agua (CAT) obteniendo una dispersión aleatoria de nano-hojas de h-BN en los recubrimientos epoxi a base de agua. Donde el mejor rendimiento contra la corrosión lo obtuvieron con los recubrimientos epoxi base agua con 1 % en peso de h-BN/EP (comparación con el epoxi a base de agua), mientras que las nano hojas de h-BN menores o excesivas dieron como resultado un deterioro en el rendimiento, esto sucede porque al tener una reducida cantidad de h-BN no puede reducir los poros en el recubrimiento, mientras que un exceso de h-BN puede conducir a su agregación en la matriz epoxi ⁽⁶⁰⁾.

Por otro lado, Jing Li y colaboradores realizaron la funcionalización de las nano-hojas de h-BN para aumentar su hidrofiliidad ya que al carecer de grupos funcionales es muy difícil que se disperse en el recubrimiento. La matriz utilizada fue de poliuretano (PU), debido a que presenta una alta flexibilidad, excelente resistencia a la abrasión y resistencia química, y una fuerte adherencia a sustratos. Realizaron una comparación entre las nano-hojas de h-BN sin previo tratamiento y tratada, encontrando que los recubrimientos compuestos de 2% en peso de n-BN mostraron mejores propiedades contra la corrosión, al proporcionar una barrera física, presentar una buena dispersión y propiedad aislante, en la Figura 11 se representa como se distribuyen las nano-hojas en la resina con y sin funcionalización ⁽⁶¹⁾.

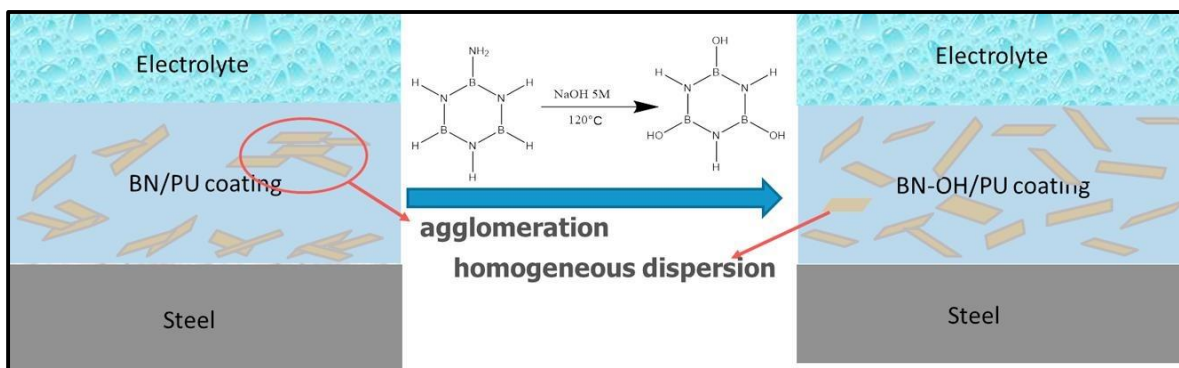


Figura 11. Distribución de las nano-hoja de h-BN sin funcionalizar con OH y del compuesto h-BN/OH ⁽⁶¹⁾.

Otro inconveniente que presentan las nano-hojas de h-BN es que solo retardan y no detienen por completo la entrada de moléculas a la matriz poliméricas, proporcionando un efecto anticorrosivo solo en un periodo corto ⁽⁵⁷⁾. Al presentar una protección ante la corrosión a corto plazo se ha investigado como obtener un recubrimiento con un mayor tiempo de protección, por ejemplo, Yangmin Wu y colaboradores trabajaron sobre nano-hojas de h-BN por su efecto barrera y estroncio fosfato de zinc (denominado SZP) como inhibidor de corrosión ⁽⁵⁷⁾. Como ya se mencionó anteriormente para poder reforzar a los recubrimientos epoxi con h-BN es necesario que se disperse en el recubrimiento acuoso ⁽⁶⁰⁾, para ello utilizaron 3-aminopropiltriétoxosilano (APTES) para funcionalizar el h-BN y obtener la dispersión. El recubrimiento obtenido ejerció una doble función, primero el efecto barrera y segundo la liberación lenta del inhibidor proporcionado por las h-BN al reducir el contacto directo entre las moléculas de agua y el SZP, prolongando el periodo de la inhibición ⁽⁵⁷⁾.

5.5.Sistemas de Recubrimientos anticorrosivos inteligentes.

Los recubrimientos orgánicos anticorrosivos tradicionales se basan en la incorporación de inhibidores de la corrosión, que se liberan continuamente para proteger los sustratos metálicos. Sin embargo, estos recubrimientos pueden dañarse y corroerse fácilmente, debido a la lixiviación continua e incontrolable. Para evitar lo anterior actualmente se están generando nuevos sistemas inteligentes de recubrimientos anticorrosivo que actúan dependiendo el área afectada, mediante una respuesta a un estímulo externo asociada al daño, como por ejemplo, el cambio de pH, reacciones redox, temperatura, concentración de ion cloruro, impacto mecánico, entre otros ^(62; 63; 64; 65). Todo esto con el fin de aumentar la vida útil de la protección y disminuir su impacto en el medio ambiente.

Los inhibidores de corrosión se rellenan en partículas inorgánicas incrustadas en la matriz de recubrimiento como rellenos ⁽⁶³⁾. Por ejemplo en nano-cápsulas, especies de intercambio iónico, capas de polielectrolito capa por capa, y materiales porosos, cuya función es ser un huésped para los inhibidores de la corrosión ^(63; 66; 65; 67).

Estos sistemas de recubrimientos inteligentes se pueden generar mediante un mecanismo de encapsulamiento, donde la integración de los inhibidores de la corrosión en las nano-cápsulas funciona en dos pasos: 1) Reparar la destrucción producida por el producto de corrosión. 2) Liberar el inhibidor de la cápsula hacia el lugar dañado para eliminar las proporciones de corrosión ⁽⁶⁸⁾.

5.6.Nanopartículas de sílice mesoporosa

Las nanopartículas de sílice mesoporosa (MSN) presentan buenas características, como por ejemplo, poros hexagonales en forma de panal con un diámetro interno en el rango de 2 a 50 nm, área de superficie alta ($700-1500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), gran volumen de poros ($1 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$), alta estabilidad química y fácil funcionalización ^(63; 67; 69), además de una alta capacidad de carga, y fácil funcionalización de la superficie basada en la presencia de Si y grupos OH ⁽⁶²⁾. El proceso de corrosión conduce a una disminución local del pH en las áreas anódicas y al aumento local del pH en las catódicas, ya que las áreas corroídas presentan una mayor basicidad en el cátodo. Por lo tanto, la integración de nano-capsulas de sílice mesoporosa de inhibidores sensibles al pH en el recubrimiento es un enfoque atractivo para detectar y eliminar el impacto negativo de la corrosión ⁽⁷⁰⁾. Para controlar la liberación de sustancias

anticorrosivas, los investigadores han trabajado en la carga de orgánicos o inhibidores inorgánicos en los poros de las partículas de sílice mesoporosa por diferentes métodos, como la carga directa a presión reducida, el proceso de funcionalización, utilizando polielectrolitos, y la aplicación de interruptores supramoleculares ⁽⁶³⁾.

Se encuentra también el uso de nanopartículas de sílice mesoporosa hueca (HMSN), con una gran cavidad central y una cubierta de sílice mesoporosa externa, ofrece ventajas adicionales debido a la mayor capacidad de carga, menor densidad y mayor área específica ^(62; 64)

El equipo de trabajo de Cristina Zea y M. Yeganeh comprobaron la función de un sistema inteligente en base al cambio del pH, mediante la síntesis de nanopartículas de sílice mesoporosa, con la diferencia de que Cristina Zea y colaboradores utilizaron HMSN, para aprovechar la cavidad central que brinda una mayor capacidad de carga. En el desarrollo del trabajo de Zea las HSMN se cargaron con fosfomolibdato de sodio (como inhibidor no tóxico) y posteriormente se encapsularon agregando una nueva capa de polielectrolito (cloruro de dialildimetilamonio) (PDDA) para lograr una liberación sensible al pH. Esto sucede debido a que la capa de PDDA es impermeable en un cierto rango de pH (medio ácido o neutral), las capas de PDDA depositadas no tienen H⁺ para producir y no se ven afectadas por los iones OH⁻ en solución hasta una cierta concentración, como resultado, permanecen cargados independientemente del pH externo ⁽⁶²⁾. Sin embargo, en condiciones alcalinas no son estables. En la Figura 12 se muestra la síntesis de HMSN, cargadas con fosfomolibdato de sodio y deposición de una capa externa de PDDA.

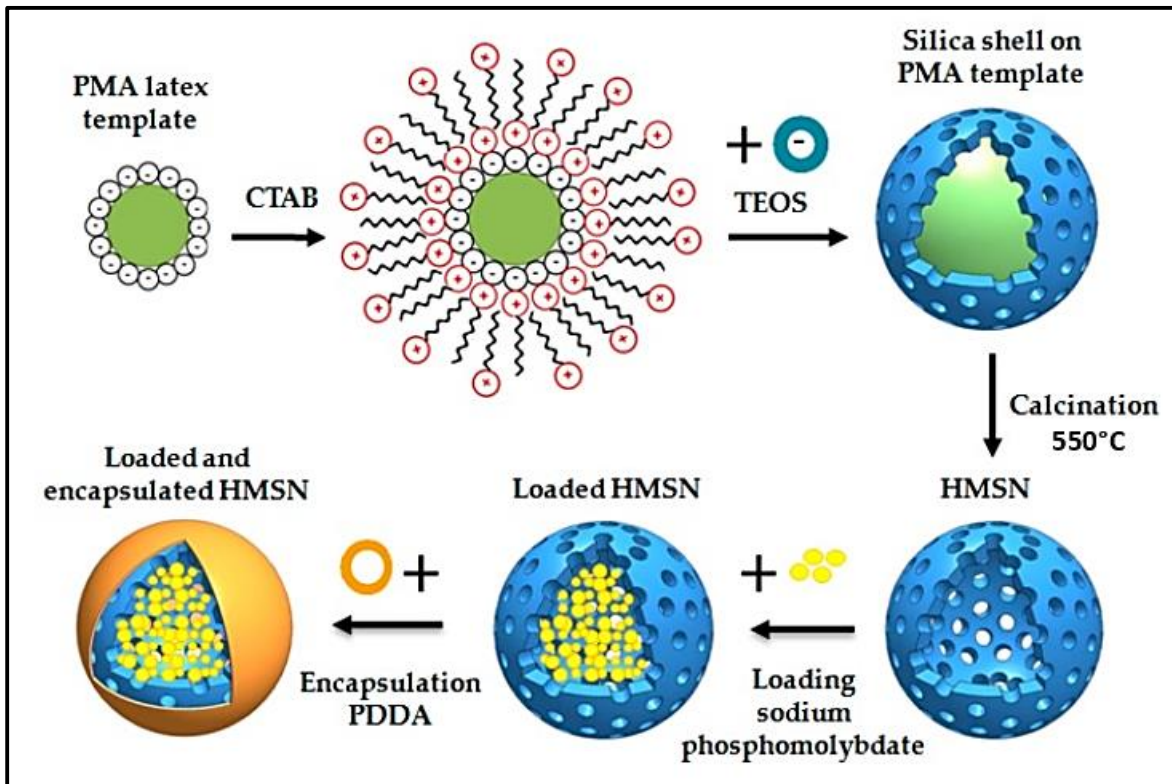


Figura 12. Síntesis de HMSN, mediante una plantilla de poliestireno metil-acrílico (PMA) cargada con fosfomolibdato de sodio como inhibidor y deposición de una capa externa de PDDA. El bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) actúa como surfactante y el tetraetilortosilicato (TEOS) como precursor de sílice ⁽⁶²⁾.

Por otro lado M. Yeganeh y colaboradores utilizaron nanocontenedores de sílice mesoporosos (MS), los cuales fueron funcionalizados con agentes de alquilsiloxano para generar sitios activos y cargarlas con molibdato de sodio como inhibidor de la corrosión. En ambas investigaciones comprobaron la sensibilidad de las nanopartículas al pH mediante soluciones con el polvo de silicato cargadas, con la adición de solución de HCl (ácido clorhídrico) o NaOH (hidróxido de sodio), según lo que se requería. Como resultados en el trabajo de Zae (utilizando HSMN) la liberación del inhibidor a pH 3-9 se evita casi por completo, a pH = 9, se observó un aumento progresivo de la descarga del inhibidor a pH = 13, se puede considerar que la cantidad total de inhibidor cargado en las nanopartículas se ha liberado completamente ⁽⁶²⁾.

En el caso del trabajo de Yeganeh presenta la sensibilidad al pH mediante la cantidad de molibdato liberado a ambientes con distintos pH, donde también en ambientes neutros y ácido mostró una concentración baja y en medios alcalinos se obtuvo niveles más altos, esto se debe a que valores de pH diferentes de los neutros, las partículas de sílice mesoporosa y los iones inhibidores tienen la misma carga negativa provocando mayores fuerzas de repulsión electrostática entre la sílice mesoporosa y los iones molibdato provocando una liberación más rápida. En las condiciones ácidas, las partículas de sílice mesoporosa tienen una carga positiva, mientras que la carga de los iones molibdato permanece negativa. Por lo tanto, la atracción entre ellos provoca una menor liberación ^(63; 69) .

OBJETIVO

El objetivo de este trabajo es efectuar una revisión bibliográfica que permita conocer el estado actual de conocimiento en cuanto a la síntesis de resinas (específicamente pinturas de imprimación marina) con el fin de mejorar la protección contra corrosión y disminuir los efectos nocivos contra el medio ambiente.

ÁREA DE OPORTUNIDAD

El acero se encuentra entre las principales materias primas empleadas en el segmento de infraestructura y aunque el acero tiene una alta resistencia a la tracción es propenso a la corrosión ⁽⁷¹⁾. Dentro de los principales métodos de protección frente a la corrosión para el acero se encuentran los recubrimientos orgánicos. El aumento de las pérdidas económicas debido a la corrosión de las estructuras y la inversión en infraestructura ha impulsado la demanda de los recubrimientos en todo el mundo ⁽⁷¹⁾. De esta manera el mercado de recubrimiento anticorrosivo se estimó en USD 24.84 mil millones en 2017 y se proyecta que alcance los USD 31.73 mil millones para 2022 ⁽⁷²⁾. En la actualidad la industria busca mejorar las propiedades de las pinturas y recubrimientos anticorrosivos ⁽⁷³⁾, con el fin de satisfacer la demanda de los consumidores finales y cumplir con las regulaciones ambientales, ampliando las áreas de oportunidad para el impulso de las actividades de investigación y desarrollo ^(73; 74).

5.1. Recubrimientos en la industria marina

La principal área de oportunidad para el desarrollo de nuevas pinturas anticorrosivas se encuentra la industria de construcción naval, esta representa un mercado amplio para la investigación y desarrollo de nuevos recubrimientos anticorrosivos; donde Corea, China y Japón representan más del 85% ⁽⁷⁵⁾ de la producción mundial, siendo testigos de una gran demanda de nuevos buques tanto con fines militares y comerciales; como resultado, hay enormes inversiones en el sector marino para los recubrimientos. Solo en el año 2015, había aproximadamente 40,900 embarcaciones comerciales en operación a nivel mundial. Estos

barcos requieren un alto mantenimiento, ya que son propensos a la corrosión durante el viaje; por esta razón las pinturas se emplean ampliamente durante el proceso de construcción naval y las formas avanzadas de estos recubrimientos disponibles en el mercado brindan protección contra la corrosión, ofrecen mayor durabilidad, efecto antiestático y estabilidad UV a las superficies recubiertas ⁽⁷⁶⁾.

5.2. Recubrimientos libres de COV's y pigmentos tóxicos

El tamaño del mercado de los recubrimientos anticorrosivos a base de disolventes fue dominante en 2015. Ofrece propiedades superiores en comparación con otros modos de aplicación ⁽⁷⁶⁾. Sin embargo, la industria de recubrimientos anticorrosivos base agua, es una clara área de oportunidad ya que experimentará las mayores ganancias, al favorecer las regulaciones gubernamentales hacia productos con componentes de compuestos orgánicos volátiles (COV's) bajos ^(76;77). La proporción de sistemas a base de agua en el segmento de recubrimientos industriales es menor que en pinturas decorativas y arquitectónicas. En el área de mantenimiento industrial y protección contra la corrosión, el agua representa solo un tercio. Y esta participación crecerá en los próximos años. En el segmento general de recubrimientos industriales, los sistemas a base de agua para pinturas marianas representan solo el 7% de los volúmenes totales. Algunas previsiones estiman que la proporción se duplicará en los próximos tres o cuatro años gracias a los recientes avances en investigación y desarrollo ⁽⁹⁴⁾.

Las pinturas anticorrosivas tradicionalmente empleadas que contienen pigmentos a base de compuestos de cromo y de plomo han sido cuestionadas en los países desarrollados por su elevada peligrosidad en la salud y medio ambiente. Hoy en día debido a los requisitos de protección ambiental se ha formado una tendencia mundial a eliminar dichos pigmentos, ampliando las áreas de oportunidad a los pigmentos y componentes con bajo impacto ambiental ⁽⁷⁸⁾, como por ejemplo los fosfatos ⁽⁷⁹⁾.

5.3. Recubrimientos funcionales

La funcionalización de la superficie de las estructuras de acero se ha convertido en una de las áreas de investigación más activas de los ingenieros de corrosión . Los recubrimientos funcionales no solo cumplen con la función de decorar y proteger, también pueden ser de auto limpieza, antiincrustantes, antibacteriano, autocuración y recubrimientos inteligentes anticorrosión ⁽⁸⁰⁾, representando una nuevas áreas de oportunidad.

5.4. Nano-recubrimientos

Durante los últimos años, el impulso de la nanotecnología ha promovido una explosión de nuevos recubrimientos funcionales y esta tendencia seguirá creciendo en los próximos años ⁽⁸¹⁾ en el campo de la corrosión y resistencia al desgaste de los materiales de sustrato de acero, surgiendo una nueva área de oportunidad en la incorporación de nanopartículas en la formulación de recubrimiento, por ejemplo las nanoparticulas de Cr₂O₃, Fe₂O₃ , ZnO, TiO₂, SiO₂ , nitruro de boro y grafeno ⁽⁸⁰⁾.

5.5. Recubrimientos inteligentes

Otra área de oportunidad es para los recubrimientos inteligentes en aplicaciones anticorrosivas, antiincrustantes y autolimpiables ⁽⁸²⁾. Estos recubrimientos responden a estímulos externos (como el pH, presión, temperatura, etc.), presentando una alternativa para reducir el uso de cargas o inhibidores. Los recubrimientos inteligentes están ganando terreno con el advenimiento de nuevas tecnologías como la nanotecnología (Cr₂O₃, Fe₂O₃ , ZnO, TiO₂, SiO₂ , nitruro de boro y grafeno), los materiales conductores (PANI), la microencapsulación (sílice mesoporosa) y los sistemas de autocuración, lo que mejora aún más sus funcionalidades. Estas tecnologías permiten que los recubrimientos ofrezcan un rendimiento adicional más allá de la estética y la protección ⁽⁸³⁾.

5.6. Tipos de resinas

El segmento de recubrimiento anticorrosivo epoxi en el 2018 alcanzó una participación del 41% ⁽⁷⁵⁾, debido a sus características tales como alta resistencia a la corrosión, resistencia al agua, y adherencia al acero ^(72; 77). Por otro lado, el tamaño de la industria de los recubrimientos anticorrosión de poliuretano se valoró en más de USD 3 mil millones en 2015; estos revestimientos ofrecen una apariencia brillante y una amplia gama de colores junto con

propiedades anticorrosivas ⁽⁷⁶⁾. Se espera que la creciente demanda de recubrimientos anticorrosivos abra un área de oportunidad en las resinas acrílicas, debido a su aumento de mercado entre 2018 y 2026, al mantener una alta tasa de retención de color, propiedades anticorrosivas y al ser químicamente inertes ⁽⁸⁴⁾. En la Figura 13 se muestra el mercado global de acuerdo con el tipo de resina en el año 2018, para recubrimientos anticorrosivos ⁽⁷⁵⁾.

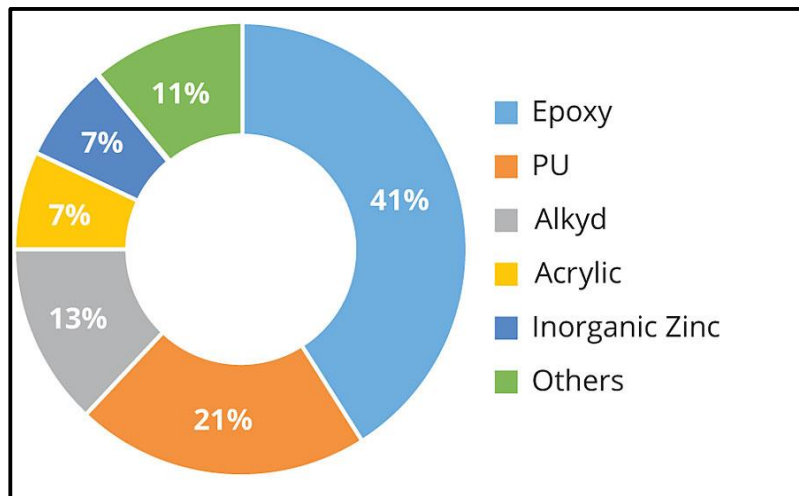


Figura 13. Figura 13. Mercado global de recubrimientos anticorrosivos de alto rendimiento, por tipo de resina en 2018 ⁽⁷⁵⁾.

CONCLUSIONES

Como se ha mencionado en este trabajo los recubrimientos orgánicos representan uno de los métodos más utilizados para la protección contra la corrosión. Tradicionalmente se han empleado macropartículas como rellenos para la fabricación de pinturas, además de componentes considerados como peligrosos y dañinos para la salud y medio ambiente. Debido a las nuevas regulaciones ambientales se ha ido desarrollando nuevas tecnologías para la producción de recubrimientos anticorrosivos con el fin de reducir los efectos nocivos.

Una medida para generar recubrimientos menos dañinos, es la reducción de las cantidades de COV's para su fabricación, mediante la generación de recubrimientos a base de agua. Dentro de las resinas con mayor demanda para la producción de las pinturas orgánicas base agua se encuentra las epoxi, gracias a su mayor adherencia al sustrato de acero, seguida de los poliuretanos y las acrílicas.

Actualmente se han investigado los nano-rellenos para mejorar la protección contra la corrosión de los recubrimientos; dentro de estos se encuentra el grafeno, al poseer buenas propiedades tipo barrera (contra el nitrógeno y oxígeno), gracias a su grosor de aproximadamente 0,34nm, y su carácter hidrofóbico. Entre los trabajos analizados de Monetta y Fengwei se ha encontrado que la morfología y estructura del grafeno juegan un papel importante para la protección anticorrosiva, ya que al presentar una relación de aspecto más alta puede proporcionar una mejor protección de barrera. Como el grafeno tiende a agregarse por sus fuertes fuerzas de Van der Waals es necesario que se disperse en la matriz polimérica para evitar las aglomeraciones, una solución ante esto es la funcionalización de las láminas de grafeno, tal como se realizó en el trabajo de Jiheng Ding.

Otra opción para mejorar la protección contra la corrosión de los recubrimientos es la adición de polímeros conductores, uno de los más utilizados es la polianilina (PANI), la cual tiene una fuerte interacción con el óxido de grafeno disminuyendo su hidrofiliidad, además forma

una capa de óxido pasivo a la superficie. De esta manera se ha combinado la protección barrera gracias al óxido de grafeno al bloquear la entrada de O_2 y H_2O , mientras que el PANI mejora la protección catódica.

Las nanopartículas de nitruro de boro hexagonal (h-BN) también ha sido estudiado, al igual que el grafeno, su estructura proporciona impermeabilidad, creando obstáculos en la ruta de las especies corrosivas, siempre y cuando se mantenga una concentración adecuada para evitar su pobre rendimiento para reducir los poros del recubrimiento o su agregación en la matriz.

Para poder disminuir el impacto en el medio ambiente y aumentar la vida útil de los recubrimientos actualmente se están investigando los recubrimientos inteligentes, los cuales actúan mediante un estímulo externo asociados con la corrosión; por ejemplo, para la liberación controlada del inhibidor se ha investigado la sílice mesoporosa debido a su capacidad de carga y su fácil funcionalización. Donde se libera el inhibidor al presentarse cambios del pH, para ello se pueden utilizar capas de polielectrolito para promover la sensibilidad al pH.

RECOMENDACIONES

Gracias a la gran demanda económica en relación a los recubrimientos marinos, es de suma importancia seguir desarrollando la tecnología necesaria para brindar una mejor protección contra la corrosión, haciendo mayor énfasis en los recubrimientos con nanopartículas (nitruro de boro y grafeno), y en los sistemas de recubrimientos inteligentes anticorrosivos, antiincrustantes, antibacterianos, y de autocuración. La industria marina no es el único mercado para dicho producto, también hay una gran demanda en la industria aeroespacial, automotriz y transporte, construcción, entre otras, lo cual promueve a su mejora. Es de suma importancia fijar la atención en resinas distintas a las epóxi con el fin de seguir investigando y desarrollando nuevos sistemas de recubrimientos anticorrosivos.

NOMENCLATURA

APTES- 3-aminopropiltriethoxisilano

CAT- Trímero de anilina carboxilado

COV's- Compuestos orgánicos volátiles

Cr₂O₃- Óxido de cromo (III)

CTAB- Bromuro de cetiltrimetilamonio

EIS- Espectroscopia de impedancia eléctrica

ENM- Mediciones de ruido electroquímico

EP- Epoxi

Fe₂O₃- Óxido de hierro (III)

G- Grafeno

GO- Óxido de grafeno

G-ZRC- Recubrimientos epoxi ricos en zinc modificado con grafeno

h-BN- Nitruro de boro hexagonal

HCl- Ácido clorhídrico

HMSN- Nanopartículas de sílice mesoporosa hueca

MS- Sílice mesoporosos

MSN- Nanopartículas de sílice mesoporosa

NACE- National Association of Corrosion Engineers

NaOH- Hidróxido de sodio

OH- Hidróxido

PAGO- Compuesto de polianilina-óxido de grafeno

PANI- Polianilina

PDDA- Cloruro de dialildimetilamonio

PGHEP- Monómero de fosfato de epoxi hidroxilo

pH- Potencial de hidrogeno
PIB- Producto Interno Bruto
PMA - Poliestireno metil-acrílico
PU- Poliuretano
SiO₂- Óxido de silicio o Sílice
SZP- Estroncio fosfato de zinc
TEOS - Tetraetilortosilicato
Tg- Temperatura de transición vítrea
TiO₂- Óxido de titanio (IV)
UV- Ultravioleta
WEP- Recubrimiento de epoxi base agua pura
ZnO- Óxido de zinc
ZRC- Recubrimientos epoxi ricos en zinc
ZWC- Recubrimiento acuoso a base de zinc

BIBLIOGRAFÍA

1. Almeida, E., Santos, D., Fragata, F., de la Fuente, D., & Morcillo, M. (2006). Anticorrosive painting for a wide spectrum of marine atmospheres: Environmental-friendly versus traditional paint systems. *Progress in Organic Coatings* (57), 11-22.
2. Pi, M. M. (2016). *Tratamientos Superficiales: Sistemas de aplicación de pintura utilizadas en los astilleros*. Barcelona: Universidad Politécnica de Catalunya, 1-14.
3. Martí, M., Armelin, E., Iribarren, J. I., & Alemán, V. (2015). Soluble polythiophenes as anticorrosive additives for marine epoxy paints. *Materials and Corrosion* 66(1), 23-30.
4. Rios, L. A., Ocampo, D., Franco, A., Cardona, J. F., & Cardeño, F. (2013). Efecto de surfactantes polimerizables en la distribución de tamaño de partícula, pH, viscosidad, contenidos de sólidos y de monómero residual de una resina estireno-butilacrilato. *Polímeros*. 23(3), 352-357.
5. Cui, M., Ren, S., Chen, J., Liu, S., Zhang, G., Zhao, H., . . . Xue, Q. (2017). Anticorrosive performance of waterborne epoxy coatings containing water-dispersible hexagonal boron nitride (h-BN) nanosheets. *Applied Surface Science*, (397), 77-86.
6. @SEMAR_mx. (2015, Abril 15). *SEMAR México*. (Twitter) Retrieved Junio 1, 2019, from SEMAR México: https://twitter.com/SEMAR_mx/status/584038183584800769
7. Mármol Sáez, J. M. (2016). *Mantenimiento estructural y del casco del buque de carga*. Cartagena: Universidad Politécnica de Cartagena, 70-71
8. Piñero Acosta, B. (2016). *Procesos de Pintura en los Buques Mercantes*. España: Universidad de La Laguna, 27-37.
9. Carro Rodríguez, J. (2017). *Estudio del efecto de la corrosión sobre el acero S275JR empleado en la construcción del velero "4º día de cálculos" de la Universidad de Oviedo*. España: Universidad de Oviedo, 4-16
10. Koch, G., Varney, J., Thompson, N., Moghissi, O., Melissa, G., & Payer, J. (2016). *International Measures of Prevention, Application, and Economics of Corrosion Technologies Study*. Houston, Texas: NACE International, 4.
11. Sørensen, P. A., Kiil, S., & Dam-Johansen, K. (2009). *Anticorrosive coatings: a review*. *Coating Technologie*, 6(2), 138-155.
12. Ysuwata Rivera, A. P. (2018). *Desarrollo de recubrimientos anticorrosivos a base de una resina acrílica con grafeno, nitruro de boro y óxido de titanio para su aplicación en ambientes marinos*. Saltillo: Centro de Investigación en Química Aplicada, 7-8.
13. Lugo Islas, G. (2015). *Evaluación electroquímica de recubrimientos anticorrosivos de alta presión*. Boca del Río: Universidad Veracruzana, 5-6.
14. UBA. (n.d.). *Materias.fi.uba*. Retrieved Junio 1, 2019, from Materias.fi.uba: <http://materias.fi.uba.ar/6713/NUEVE%20FORMAS%20DE%20CORROSION.pdf>
15. Guzmán, M. (2013). *Corrosión y deterioro de materiales 6.1 Tipos de corrosión*, 1-3.

16. Soliz Choque, S. V. (2014). *Esquema de Pintura estándar aplicado a un buque de construcción de acero*. España: Universidad de La Laguna, 15.
17. López Tejeda, R. N. (2010). *Evaluación de recubrimientos orgánicos mediante métodos potencioestáticos*. México: Universidad Nacional Autónoma de México, 5-10.
18. Souto Blázquez, M. (n.d.). *Empleo de polímeros conductores para mejorar la protección contra la corrosión en pinturas marinas*. Barcelona: Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial de Barcelona, 23-24
19. Rodríguez Blasco, M. T. (2004). *Formulación y evaluación de imprimaciones epoxis anticorrosivas, curables a temperatura ambiente*. Castellón: Universitat Jaume I, 19-23
20. Martínez Mares, I. A. (2015). *Formulación, procesamiento y factibilidad de una pintura acrílica base agua para aplicación automotriz*. México: Instituto Politécnico nacional, 14-15.
21. Giudice, C. A., & Pereyra, A. M. (2009). *Tecnología de pinturas y recubrimientos*. Argentina: Editorial de la Universidad Tecnológica Nacional, 9-14.
22. *Brenntag*. (n.d.). (Brenntag North America) Retrieved 05 29, 2019, from Brenntag: <https://www.brenntag.com/north-america/en/industries/material-science/aces/acrylic-resins-and-binders.jsp>
23. Lewarchik, R. (2016, 04 22). *Prospector*. (The Prospector) Retrieved 05 29, 2019, from Acrylic Resin Fundamentals: <https://knowledge.ulprospector.com/4320/pc-acrylic-resin-fundamentals/>.
24. Poth, U., Schwalm, R., & Schwartz, M. (2011). *Acrylic Resins*. European Coatings Tech Files.
25. Magnin, F. (2018). *Special Chem*. Retrieved 05 29, 2019, from Special Chem: <https://coatings.specialchem.com/selection-guide/acrylic-resins-for-coatings>
26. Terrazas Guzmán, M. (2012). *Protección catódica con ánodos de sacrificio en un prototipo de intercambiador de calor*. Chihuahua: Centro de investigación de materiales avanzados, 34
27. Glass, J. E. (1997). Technology for Waterborne Coatings . *American Chemical Society (663)*, 2.
28. López-Ramírez, S., Estrada-Monje, A., & Herrera-Reséndiz, J. R. (2015). Emulsion Copolymerization of Butyl Acrylate and Styrene. *Ciencia Tecnológica (50)*, 32-37.
29. Mijares, E. M. (2015). *Emulsiones y microemulsiones obtenidas mediante polimerización de monómeros y su interés en la vida diaria*. Guadalajara: Universidad de Guadalajara, 4-5.
30. Pérez Martínez, B. T., Farías Cepeda, L., & Pérez Aguilar, N. V. (2013). Síntesis de nanocompuestos poliméricos por medio de polimerización en emulsión pickering. *Revista Iberoamericana de Polímeros, 14(3)*, 131-132.
31. Padilla Galza, V. (2015). *Síntesis de Látex Acrílicos Mediante Polimerización en Emulsión en Presencia de Óxido de Grafeno para el desarrollo de adhesivos sensibles a la presión* . Saltillo: CIQA, 16.

32. Herk, A. v. (2005). *Chemistry and Technology of Emulsion Polymerisation*. Blackwell Publishing, 46-47.
33. Rubios Ríos, A. (2013). *Estudio de las variables de polimerización sobre las propiedades fluorescentes de látexes cdse / poliestireno*. México: Centro de Investigación en Materiales Avanzados, 29-30
34. Szcypula Bueno Botelho, C. R., & Bittencourt, E. (2008). Emulsión con sustitución de los APes. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 9(6), 513-514.
35. Odian, G. (2004). *Principles of Polymerization*. John Wiley & Sons, 563-564.
36. Villafaña, J. J. (2014). *Desarrollo de un recubrimiento anticorrosivo base agua auto-reticulable a temperatura ambiente*. Saltillo, Coahuila: Centro de Investigación en Química Aplicada, 10-14.
37. José Jiménez, H. y. (2017). Corrosión acelerada en medio salino y adherencia de sistemas de pinturas depositadas sobre acero. *Mundo Fesc*, 7(13), 49.
38. Roselli, S. N. (2016). *Pinturas anticorrosivas con compuestos de tierras raras para la protección del acero*. Argentina: Universidad Nacional de la Plata, 42.
39. J., M. T. (n.d.). *La técnica de ruido electroquímico para el estudio de la corrosión*. Instituto de Investigaciones Eléctricas, 1-2.
40. Ramezanzadeh, B., Niroumandrad, S., Ahmadib, A., Mahdavian, M., & Mohamadzadeh Moghadam, M. (2016). Enhancement of barrier and corrosion protection performance of an epoxy coating through wet transfer of amino functionalized graphene oxide. *Corrosion Science*, (103), 283-304.
41. Zhou, S., Wu, Y., Zhao, W., Yu, J., Jiang, F., & Ma, L. (2018). Comparative corrosion resistance of graphene sheets with different structures in waterborne epoxy coatings. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, (556), 273-283.
42. Jeyasubramanian, K., Benitha, V., & Parkavi, V. (2019). Nano iron oxide dispersed alkyd coating as an efficient anticorrosive coating for industrial structures. *Progress in Organic Coatings*, (132), 76-85.
43. Qi, K., Sun, Y., Duan, H., & Guo, X. (2015). A corrosion-protective coating based on a solution-processable polymer-grafted graphene oxide nanocomposite. *Corrosion Science*, (98), 500-506.
44. Rekha, M. Y., & Chandan, S. (2019). Microstructure and corrosion properties of zinc-graphene oxide composite coatings. *Corrosion Science*, (152).
45. Wu, Y., Zhu, X., Zhao, W., Wang, Y., Wang, C., & Xue, Q. (2019). Corrosion mechanism of graphene coating with different defect levels. *Journal of Alloys and Compounds* (777), 135-144.

46. Jiang, F., Zhao, W., Wu, Y., Dong, J., Zhou, K., Lu, G., & Pua, J. (2019). Anti-corrosion behaviors of epoxy composite coatings enhanced via graphene oxide with different aspect ratios. *Progress in Organic Coatings*, (127).
47. Xiaohu Luo, J. Z. (2018). Cationic Reduced Graphene Oxide as Self-Aligned Nanofiller in the Epoxy Nanocomposite Coating with Excellent Anticorrosive Performance and Its High Antibacterial Activity. *Applied Materials & Interfaces*, (10).
48. Shuhua, H. C., WANG, S., CHEN, H., SHI, X., & CAI, Z. (2018). Review on Epoxy Composite Coatings with Graphene Oxide. *Corrosion Science and Protection Technology*, (30).
49. Green synthesis of graphene with the assistance of modified lignin and its application in anticorrosive waterborne epoxy coatings. (2019). *Applied Surface Science*, (484).
50. Monetta, T., Acquesta, A., Carangelo, A., & Bellucci, F. (2018). Considering the effect of graphene loading in water-based epoxy coatings. *Journal of Coatings Technology and Research*, 10(4).
51. Ding, J., Rahman, O. u., Peng, W., Dou, H., & Yu, H. (2018). A novel hydroxyl epoxy phosphate monomer enhancing the anticorrosive performance of waterborne Graphene/Epoxy coatings. *Applied Surface Science*, 427.
52. Zhu, X., Ni, Z., Dong, L., Yang, Z., Cheng, L., Zhou, X., . . . Chen, M. (2019). In-situ modulation of interactions between polyaniline and graphene oxide films to develop waterborne epoxy anticorrosion coatings. *Progress in Organic Coatings*, 133.
53. Chen, F., & Liu, P. (2011). Conducting Polyaniline Nanoparticles and Their Dispersion for Waterborne Corrosion Protection Coatings. *Materials Interfaces*, 3(7).
54. Tavandashti, N., Ghorbani, M., Shojaeia, A., .Mold, J., Terrynde, H., Baerte, K., & Gonzalez-Garcia, H. (2016). Inhibitor-loaded conducting polymer capsules for active corrosion protection of coating defects. *Corrosion Science*, 112.
55. Shen, L., Li, Y., Zhao, W., Miao, L., Xie, W., Lu, H., & Wang, K. (2019). Corrosion Protection of Graphene-Modified Zinc-Rich Epoxy Coatings in Dilute NaCl Solution. *Nano Materials*, 2.
56. Xiao, F., Qian, C., Guo, M., Wang, J., Yan, X., Li, H., . . . Lin. (2018). Anticorrosive durability of zinc-based waterborne coatings enhanced by highly dispersed and conductive polyaniline/graphene oxide composite. *Progress in Organic Coatings*, 125.
57. Wu, Y., Yua, J., Zhao, W., Wang, C., Wua, B., & Lu, G. (2019). Investigating the anti-corrosion behaviors of the waterborne epoxy composite coatings with barrier and inhibition roles on mild steel. *Progress in Organic Coatings*, 133.
58. Ren, S., Cui, M., Pu, J., Xue, Q., & Wang, L. (2017). Multilayer Regulation of Atomic Boron Nitride Films to Improve Oxidation and Corrosion Resistance of Cu. *Applied Materials & Interfaces*, 9(32).
59. Cui, M., Ren, S., Qin, S., Xue, Q., Zhao, H., & Wang, L. (2018). Processable poly(2-butylaniline)/hexagonal boron nitride nanohybrids for synergetic anticorrosive reinforcement of epoxy coating. *Corrosion Science*, 131.

60. Cui, M., Ren, S., Chen, J., Liu, S., Zhang, G., Zhao, H., . . . Xue, Q. (2017). Anticorrosive performance of waterborne epoxy coatings containing water-dispersible hexagonal boron nitride (h-BN) nanosheets. *Applied Surface Science*, 397, 77-86.
61. Lia, J., Gana, L., Liu, Y., Mateti, S., Lei, W., Chen, Y., . . . Junhe. (2018). Boron nitride nanosheets reinforced waterborne polyurethane coatings for improving corrosion resistance and antifriction properties. *104*, 57-63.
62. Zea, C., Alcántara, J., Barranco-García, R., Morcillo, M., & De la Fuente, D. (2018). Synthesis and Characterization of Hollow Mesoporous Silica Nanoparticles for Smart Corrosion Protection. *Nanomaterials*, 8.
63. Yeganeha, M., Omidib, M., & Rabizadeh, T. (2019). Anti-corrosion behavior of epoxy composite coatings containing molybdate-loaded mesoporous silica. *Progress in Organic Coatings*, 126.
64. Zea, C., Barranco-García, R., Alcántara, J., Chico, B., Morcillo, M., & de la Fuente, D. (2017). Hollow mesoporous silica nanoparticles loaded with phosphomolybdate as smart anticorrosive pigment. *Journal of Coatings Technology and Research*, 14.
65. Rahsepar, M., Mohebb, F., & Hayatdavoudi, H. (2017). Synthesis and characterization of inhibitor-loaded silica nanospheres for active corrosion protection of carbon steel substrate. *Journal of Alloys and Compounds*, 709.
66. Shchukina, E., Shchukin, D., & Grigoriev, D. (2017). Effect of inhibitor-loaded halloysites and mesoporous silica nanocontainers on corrosion protection of powder coatings. *Progress in Organic Coatings*, 102.
67. Xu, J.-B., Cao, Y.-Q., Fang, L., & Hu, J.-M. (2018). A one-step preparation of inhibitor-loaded silica nanocontainers for self-healing coatings. *Corrosion Science*, 140.
68. Abdel Nazeerab, A., & Madkour, M. (2018). Potential use of smart coatings for corrosion protection of metals and alloys: A review. *Journal of Molecular Liquids*, 253.
69. Yeganeh, M., Marashi, S. M., & Mohammadi, M. (2018). Smart Corrosion Inhibition of Mild Steel Using Mesoporous Silica Nanocontainers Loaded with Molybdate. *Nanoscience Nanotechnology*, 14.
70. Borisova, D., Akçakayıran, D., Schenderlein, M., Möhwald, H., & Shchukin, D. G. (2013). Nanocontainer-Based Anticorrosive Coatings: Effect of the Container Size on the Self-Healing Performance. *Advanced Functional Materials*, 23.
71. Research, P. M. (2019). *Anticorrosion Coating Market: Global Industry Analysis and Forecast 2015 - 2021*. Persistence Market Research.
72. Roy, A. (2017, Marzo). *Anti-corrosion Coating Market by Type (Epoxy, Polyurethane, Acrylic, Alkyd, Zinc, Chlorinated Rubber, and Others), Technology (Solvent-Borne, Waterborne, Powder Coating, and Others), and End-User Industry (Marine, Oil & Gas, Industrial, Automotive, Constr.* Allied Market Research. Retrieved Mayo 5, 2019, from Allied Market Research.

73. Saglimbeni Jarrín, M. G., Silva León, J. F., & Rigail Cedeño, A. F. (n.d.). Propiedades de la Estructura Reticular de un Nanocompuesto de Epóxico.
74. Forecast, G. . (2018). *Anticorrosion Coatings Market: By Resin Type, By Solvent, By Pigment, By Binders, By Technology, By Applications (Oil & Gas, Marine, Energy and Power, Construction and Infrastructure, Automotive, Aerospace and Others)*. Geography - Forecast.
75. Bhattacharya, V. K. (2019, Marzo 13). *PCI (Paint and Coatings Industry)*. Retrieved Mayo 21, 2019, from PCI (Paint and Coatings Industry): <https://www.pcimag.com/articles/105821-the-global-anti-corrosion-coatings-market>
76. Pulidindi, K., & Pandey, H. (2016). *Anti-Corrosion Coatings Market Size – Industry Share 2025*. Global Market Insights.
77. Chaverra, D. (2016, Julio 5). *INPRA Latina*. Retrieved Mayo 5, 2019, from INPRA Latina: <https://www.inpralatina.com/201607056424/noticias/empresas/analisis-del-mercado-de-recubrimientos-anticorrosivos.html>
78. Roselli, S. N. (2016). *Pinturas anticorrosivas con compuestos de tierras raras para la protección del acero*. Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas.
79. Zubielewicz, M., & Gnot, W. (2004). Mechanisms of non-toxic anticorrosive pigments in organic waterborne coatings. *Progress in Organic Coatings*, 49.
80. Olajire, A. A. (2018). Recent advances on organic coating system technologies for corrosion protection of offshore metallic structures. *Journal of Molecular Liquids*, 269.
81. M.F.Montemor. (2014). Functional and smart coatings for corrosion protection: A review of recent advances. *Surface and Coatings Technology*, 258.
82. (2018). *Smart Coatings Market Worth \$6.27 Billion by 2022*. Coatings World.
83. (2018). *Global Smart Coatings Market Size, Market Share, Application Analysis, Regional Outlook, Growth Trends, Key Players, Competitive Strategies and Forecasts, 2018 To 2026*. Research and markets.
84. (2018). *High-performance Anti-corrosion Coatings Market (Product - Epoxy, Urethane, Acrylic; Application - Oil and Gas, Marine, Construction, Tanks and Pipes, Power Generation) - Global Industry Analysis, Size, Share, Growth, Trends, and Forecast 2018 - 2026*. Market research.
85. Servivios, E. t. (2013). *NOMENCLATURA NAUTICA*. Registro mercantil de Guipuzcoa .
86. Armelina, E., Ramón, O., Liesa, F., Iribarrena, J. I., Estrany, F., & Alemán, C. (2007). Marine paint fomulations: Conducting polymers as anticorrosive additives. 59.
87. Nakayama, Y. (1998). Polymer blend systems for water-borne paints. *Progress in Organic Coatings*, 33(2).
88. Amir Saeid, P., Rezaei Behbahani, M., Reza Saeb, M., & Khonakdar, A. H. (2014). Evolution of Vinyl Chloride Conversion Below Critical Micelle Concentration: A Response Surface Analysis. *Journal of vinyl & additive technology*, 21(3).

89. Almeida, E., Santos, D., & Uruchurtu, J. (1999). Corrosion performance of waterborne coatings for structural steel. *Progress in Organic Coatings*, 37.
90. Uscanga Cruz, Y. (2014). *Estudio electroquímico de un acero X70 en agua de mar con un inhibidor de corrosión bajo condiciones de flujo*. Boca del Río: Universidad Veracruzana, 30-33.
91. Morcillo, J. S. (1998). Factores condicionantes de la durabilidad de los sistemas de pinturas anticorrosivas sobre acero en exposiciones atmosféricas. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 34.
92. Collaboration, C. f. (2013, 03 18). *The Essential Chemical Industry*. (Center for Industry Education Collaboration) Retrieved 05 29, 2019, from The Essential Chemical Industry: <http://www.essentialchemicalindustry.org/materials-and-applications/paints.html>
93. Moreno, R. (2010). *Fabricación de materiales compuestos con microestructuras complejas y propiedades mejoradas a partir de suspensiones*. Congreso Nacional de Propiedades Mecánicas de Sólidos.
94. Vincentz Network GmbH & Co. KG (2017,11,27). *Water-borne coatings: Fountain of growth* (Vincentz Network) Retrieved 08 23, 2019 from European Coating: <https://www.european-coatings.com/Markets-companies/Coatings-market/Water-borne-coatings-Fountain-of-growth>