

PROPUESTA DE MEJORA PARA LAS PINTURAS MULTIPROPOSITO DE
ALFACHEM SAS

KAREN STEPHANIE CARRANZA VERGARA
MIGUEL ANGEL VELASQUEZ BARACALDO

FUNDACION UNIVERSIDAD DE AMERICA
FACULTAD DE INGENIERIAS
PROGRAMA DE INGENIERIA QUIMICA
BOGOTÀ
2016

PROPUESTA DE MEJORA PARA LAS PINTURAS MULTIPROPOSITO DE
ALFACHEM SAS

KAREN STEPHANIE CARRANZA VERGARA
MIGUEL ANGEL VELASQUEZ BARACALDO

Proyecto Integral de Grado para optar al título de:
INGENIERO QUÍMICO

Orientador
EDGAR FERNANDO MORENO T.
Ing. Químico

FUNDACION UNIVERSIDAD DE AMERICA
FACULTAD DE INGENIERÍAS
PROGRAMA DE INGENIERIA QUÍMICA
BOGOTÀ
2016

Nota de aceptación

Edgar Fernando Moreno T.

Luis Hernán Vélez

Diego Nicolás Rodríguez

Bogotá, Junio de 2016

DIRECTIVAS DE LA UNIVERSIDAD

Presidente de la Universidad y Rector del Claustro

Dr. Jaime Posada Díaz

Vicerrector de Desarrollo y Recursos Humanos.

Dr. Luis Jaime Posada García-Peña

Vicerrectora Académica y de Posgrados.

Dra. Ana Josefa Herrera Vargas

Secretario General

Dr. Juan Carlos Posada García-Peña

Decano de Facultad de Ingeniería

Dr. Julio Cesar Cifuentes Arismendi

Director Programa Ingeniería Química

Dr. Leonardo de Jesús Herrera Gutiérrez

Las directivas de la Universidad de América, los jurados calificadores y el cuerpo docente no son responsables por los criterios e ideas expuestas en el presente documento. Estos corresponden únicamente a los autores.

DEDICATORIA

“El éxito se alcanza convirtiendo cada paso en una meta y cada meta en un paso”.

C. C. Cortez

En esta etapa que termina es inevitable no evocar el inicio de la misma y ver que mi propio esfuerzo no hubiera bastado para llegar aquí, no de tan feliz manera, entonces todo esto fue posible por quienes esperan solamente que dé lo mejor de mí y es por eso que quiero dedicar especialmente este logro a:

Dios por iluminar esta etapa y haberme permitido estar donde quería estar, bendecirme siempre y aún más durante este camino, también porque la fortaleza que me dio me impulsó a seguir, principalmente cuando no todo salía bien, además de su grandísima sabiduría ya que permitía que pasara de la forma más adecuada y en el momento preciso, todo esto brevemente resumido como su amor.

Mi madre quien me animo y me apoyo incondicionalmente sin importar lo que pasara, siempre a mi lado aun estando en desacuerdo la mayoría de veces, es para ti y por ti mamá este logro. A mi padre por su esfuerzo y confianza en mi formación no solo como profesional sino como persona.

Mis abuelos Ceci y Vicente quienes me dan siempre lo mejor de ellos y cuanto pueden, por su amor y entrega.

Mis tíos por ser más que mis tíos, mis cómplices, hermanos y amigos, porque su entrega total, su amor, enseñanzas y apoyo incondicional buscando siempre mi bienestar fueron claves para esta etapa que culmina.

Mi compañero Miguel Ángel por su esfuerzo, apoyo total, su paciencia en todos los momentos, especialmente aquellos donde había mayores dificultades, así mismo sus enseñanzas y las experiencias compartidas siempre quedaran en mí, por estar siempre allí. Deseo profundamente que su camino este lleno de muchos éxitos, felicidad y amor, gracias por todo.

Karen Stephanie Carranza V.

DEDICATORIA

“Aun no entiendo por qué evitamos decir estas palabras a nuestros seres queridos (amigos familiares etc.) y en vez de expresarles nuestros agradecimientos preferimos escribirles donde no los pueden leer.... Pero bueno también entiendo que es difícil expresar lo que sentimos pero imagínense que clase de mundo sería si lo hiciéramos, desde mi perspectiva sería uno realmente mejor.”

Este proyecto se lo dedico a mis padres porque son los que me han guiado durante este camino me han apoyado y me han enseñado los aspectos importantes de la vida, a mi papá quien me enseñó que todo lo que se pueda aprender hay que aprovecharlo y por enseñarme a pensar de manera lógica, a mi mamá por ser una luchadora y literalmente trabajar de sol a sol para darnos lo mejor, por enseñarnos a mí y a mis hermanos que hay que pensar en el futuro, que hay que ser “hormigas”, y que las cosas pueden ser difíciles pero que con esfuerzo se pueden lograr muchas gracias por creer siempre en mí incluso cuando yo no creía no saben cuánto los quiero.

A mis hermanos y amigos por los momentos compartidos durante estos años y por todo lo que han aportado en mi crecimiento personal y profesional, por ayudarme a olvidar los problemas.

A mi compañera Karen Carranza porque sin ti esto no hubiese sido posible, te agradezco por soportarme, porque trataste de aportar mucho en mi vida y de corregir algunos de mis defectos. Gracias a ti entendí que puedo ser mejor persona y lo más importante contigo aprendí lo mucho que puedo llegar a querer, espero y estoy seguro que tu vida estará llena de éxitos y bendiciones. Recuerda siempre confiar en ti en tus capacidades y tener mucha fe, las cosas no son fáciles pero si lo fueran no celebraríamos tanto los éxitos. Te quiero muchísimo nunca lo olvides.

Miguel V.

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan sus agradecimientos a:

Ingeniero Oscar Mauricio Moreno, director del proyecto y Gerente general de Alfachem S.A.S por creer en nosotros y apoyarnos con sus conocimientos, experiencia, paciencia, colaboración y motivación durante la realización de este proyecto.

Los trabajadores de Alfachem por su constante colaboración en el desarrollo de cada una de las tareas y su amabilidad en el tiempo compartido.

Ingeniero Fernando Moreno, asesor de este proyecto por su valiosa orientación y dedicación quien desde el inicio hasta su culminación nos animó y apoyo incondicionalmente.

Ingeniero Iván Ramírez por habernos asesorado en todas y cada una de nuestras inquietudes y además por orientar nuestras ideas y apoyarnos hasta la culminación del proyecto.

Nuestros amigos por su amistad llena de grandes momentos que hicieron de esta una etapa feliz y llena de grandes momentos como de aprendizaje, también por su apoyo y compañía en este proceso durante el cual siempre nos animaron a seguir adelante.

Por todo esto y muchas cosas más que no es posible expresar en palabras nuestra mayor gratitud.

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	22
1. MARCO TEORICO	24
1.1 FUNDAMENTOS DE LA CORROSION	24
1.1.1 Corrosión	24
1.1.2 Corrosión según el medio	24
1.1.3 Corrosión según su morfología	25
1.2 PROTECCION DE LA CORROSION POR MEDIO DE RECUBRIMIENTOS	27
1.2.1 Mecanismos de protección Anticorrosiva por pinturas o recubrimientos	28
1.3 RECUBRIMIENTOS	29
1.3.1 Tipos de recubrimientos	29
1.3.2 Composición de un recubrimiento	30
2. PROCESO DE PRODUCCIÓN DE PINTURAS MULTIPROPOSITO ALFACHEM	34
2.1 GENERALIDADES DE LA EMPRESA	34
2.2 DESCRIPCION DEL PROCESO	35
2.2.1 Alistamiento y pesaje	35
2.2.2 Pre Mezcla	35
2.2.3 Molienda	35
2.2.4 Dispersión	35
2.2.5 Punto de Control	35
2.2.6 Filtración y Envasado	35
2.3 DIAGRAMA DE BLOQUES DEL PROCESO	36
2.4 DIAGRAMA DE PROCESOS PFD	36
2.5.1 Pre- mezcla	38
2.5.2 Molienda	39
2.5.3 Dispersión I	39
2.5.4 Dispersión II	39
2.5.5 Filtración y envasado	40
2.5.6 Balance Global	40

2.6 DISTRIBUCIÓN DE PLANTA (LAYOUT)	42
2.7 DESCRIPCION DE EQUIPOS	45
2.8 DIAGNOSTICO DEL PROCESO	46
3. ESTUDIO DE ALTERNATIVAS PARA LA MEJORA EN LA CALIDAD DE PINTURAS MULTIPROPOSITO AFACHEM	48
3.1 PROPUESTAS DE MEJORA AL PROCESO DE PRODUCCIÓN	48
3.1.1 Selección de Equipos	49
3.1.2 Distribución de planta	51
3.2 EVALUACIÓN DE ALTERNATIVAS PARA LA MEJORA DE LAS PINTURAS ALFACHEM	55
3.2.1 Inhibidores	55
3.2.2 Aditivos	68
3.2.3 Selección de Alternativa de mejora	72
4. OBTENCION Y EVALUACION DE POLIANILINA	75
4.1 SÍNTESIS QUÍMICA DE POLIANILINA	75
4.1.1 Reactivos empleados	75
4.1.2 Metodología experimental	75
4.1.3 Balance de masa	79
4.2 EVALUACIÓN DE LA POLIANILINA COMO PIGMENTO INHIBIDOR	82
4.2.1 Formulación de Primer	82
4.2.3 Aplicación de Primers	84
4.2.4 Pruebas físicas	85
4.2.5 Pruebas Destructivas	86
4.3 DISEÑO DE EXPERIMENTOS	87
4.4 ANALISIS DE RESULTADOS	94
5. ESTUDIO FINANCIERO	98
5.1 VARIACIÓN DE COSTOS Y PRECIO DE VENTA PARA EL PRODUCTO	98
5.2 RELACIÓN COSTO/BENEFICIO	99
5.3 INVERSIÓN EN LÍNEA DE PRODUCCIÓN	100

6. CONCLUSIONES	104
7. RECOMENDACIONES	105
BIBLIOGRAFIA	106
ANEXOS	111

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Algunos de los tipos de corrosión más comunes	25
Figura 2. Mecanismo de protección ofrecida por los pigmentos inhibidores	28
Figura 3. Ubicación Alfachem SAS	34
Figura 4. Layout primer piso Empresa Alfachem SAS	43
Figura 5. Layout segundo piso Empresa Alfachem SAS	44
Figura 6. Molino de micro esferas	50
Figura 7. Tanque de Mezcla	50
Figura 8. Reorganización de Layout primer nivel	53
Figura 9. Propuesta de reorganización en áreas de producción segundo nivel	54
Figura 10. Sustratos sometidos a exposición de Niebla salina	57
Figura 11. Sustratos con recubrimientos A y B expuesto en cámara salina	60
Figura 12. Estructura de la Polianilina en diferentes estados de oxidación con los equilibrios acido-base	61
Figura 13. Descripción esquemática del efecto de pasivación catalítica de la PANI	63
Figura 14. Imágenes de las probetas de acero después de 80 h de inmersión en 3% NaCl	65
Figura 15. Panel después de 720 h en cámara salina	66
Figura 16. Probetas después de 30 días de inmersión en una solución de NaCl 3.5%	70
Figura 17. Resultados obtenidos luego de 24 horas de auto reparación y una posterior inmersión de 120 h en NaCl	72
Figura 18. Polianilina y diferentes modificaciones a su síntesis	76
Figura 19. Oxidación de Anilina con Persulfato de Amonio	79
Figura 20. Reacción propuesta para la oxidación de Polianilina con ácido fosfórico.	80
Figura 21. Dimensiones de probetas	83
Figura 22. Estequiometría de la combinación Resina Epoxi - Endurecedor	84
Figura 23. Proyección de flujo	102
Figura 24. Proyección de flujo recalcu	103

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Componentes principales de una Pintura	31
Tabla 2. Variables del balance de masa en el proceso de producción	38
Tabla 3. Corrientes de entradas y salidas de balance de masa	42
Tabla 4. Componentes químicos de Nubirox 106	56
Tabla 5. Formulaciones de recubrimientos A y B	59
Tabla 6. Pruebas de Adhesión	64
Tabla 7. Valores de resistencia a la polarización	64
Tabla 8. Formulaciones con PANI en resinas epóxicos	66
Tabla 9. Reactivos empleados en la síntesis de PANI y sus variaciones	75
Tabla 10. Corrientes de entradas de balance de masa en la síntesis de PANI	81
Tabla 11. Corrientes de salidas de balance de masa en la síntesis de PANI	81
Tabla 12. Propiedades de los tipos de PANI	82
Tabla 13. Porcentaje en peso de las diferentes materias primas del primer Alfa	82
Tabla 14. Viscosidad de Primers	85
Tabla 15. Espesor de Película Primers	86
Tabla 16. Masa perdida por cada una de las probetas	87
Tabla 17. Composición en peso de primers	88
Tabla 18. Grado de corrosión en sustratos	89
Tabla 19. Adhesión en psi de sustratos	89
Tabla 20. Tabla Anova. Grados de corrosión	92
Tabla 21. Tabla Anova. Variable respuesta: Adhesión	92
Tabla 22. Comparaciones de medias entre niveles Grados de corrosión	94
Tabla 23. Comparaciones de medias entre niveles Adhesión	94
Tabla 24. Componentes del precio de venta rico en Zn	98
Tabla 25. Componentes del precio de venta PANI	99
Tabla 26. Matriz de decisión	99
Tabla 27. Ingresos anuales	101
Tabla 28. Costos anuales de la síntesis de PANI	102
Tabla 29. Parámetros de evaluación económica	102
Tabla 30. Parámetros de evaluación económica recalculados	103

LISTA DE CUADROS

	pág.
Cuadro 1. Descripción de equipos Alfachem.	45
Cuadro 2. Cuadro comparativo de las alternativas estudiadas	73
Cuadro 3. Equipos para síntesis de PANI a escala industrial.	100

LISTA DE DIAGRAMAS

	pág.
Diagrama 1. Diagrama de flujo de proceso de producción de pinturas multipropósito Alfachem	36
Diagrama 2. Diagrama de equipos del proceso de producción de pinturas Alfachem	37
Diagrama 3. Balance de masa en Pre- Mezcla	38
Diagrama 4. Balance de masa en la molienda	39
Diagrama 5. Balance en dispersión	39
Diagrama 6. Balance en dispersión II	40
Diagrama 7. Balance de masa en Filtración y envasado.	40
Diagrama 8. Balance global	41
Diagrama 9. Diagrama de bloques Proceso de producción Polianilina.	76
Diagrama 10. Distribución F para la adhesión.	93

LISTA DE ECUACIONES

	pág.
Ecuación 1. Balance de masa en Pre-mezcla	38
Ecuación 2. Balance de masa en molienda	39
Ecuación 3. Balance en dispersión	39
Ecuación 4. Balance en dispersión II	39
Ecuación 5. Balance de masa en Filtración y envasado	40
Ecuación 6. Balance Global	40
Ecuación 7. Velocidad Tangencial de agitación	51
Ecuación 8. Agente de curado o catalizador para resina Epòxica.	85
Ecuación 9. Suma de cuadrados entre tratamientos	90
Ecuación 10. Suma de cuadrados dentro de tratamientos	90
Ecuación 11. Suma de cuadrados totales	90
Ecuación 12. Suma de datos por nivel	90
Ecuación 13. Suma Total de los datos por nivel	90
Ecuación 14. Número de réplicas por nivel	90
Ecuación 15. Número de niveles	91
Ecuación 16. Número de niveles por número de datos	91
Ecuación 17. Número de niveles por número de datos menos 1	91
Ecuación 18. Cuadrado medio entre tratamientos	91
Ecuación 19. Cuadrado medio dentro de tratamientos	91
Ecuación 20. Cuadrado medio total	91
Ecuación 21. Distribución F	91
Ecuación 22. Distribución F a partir de tablas	91
Ecuación 23. LSD (least square deviation)	93

LISTA DE GRAFICAS

pág.

Grafico 1. Resumen de resultados para recubrimientos epóxicos modificados con PANI. 67

Grafico 2. Eficiencia de la protección contra la corrosión durante pruebas de inmersión. 70

LISTA DE ANEXOS

	pág.
Anexo A. Control de calidad para las materias primas	110
Anexo B. Estandarización de ordenes de producción	113

GLOSARIO

ADHERENCIA: propiedad de la pintura de permanecer unida a la superficie. La adherencia es el resultado de fuerzas mecánicas y electroquímicas.

AGUA DOBLEMENTE DESTILADA: también llamada tipo 2, se obtiene por el doble proceso de desmineralización, ya sea doble destilación, doble desmineralización o doble paso de osmosis.

AMPOLLAMIENTO: defecto temporal o permanente, en el cual se presentan burbujas de aire o vapor de solvente o ambas, en la película aplicada.

ANTICORROSIVOS: material que impide el desgaste de una superficie y la protege de la corrosión química.

BENTONITA: es una arcilla de grano muy fino (coloidal) del tipo de montmorillonita que contiene bases y hierro.

CATALIZADOR: es un endurecedor o agente de curado, es un producto químico puro o mezclado, que cuando se añade a una sustancia, reacciona con ella, y la convierte en un polímero con nuevas características. Su principal función es la de endurecer el producto.

CPV: la concentración de pigmento en volumen es la fracción de volumen de pigmento o cargas en volumen de película seca.

CURADO: es el cambio de las propiedades físicas y químicas de un recubrimiento a un estado final más estable. Normalmente este cambio es por acción del calor, radiación o reacción entre componentes químicos.

DECAPADO: tratamiento químico a través del cual se le retira la calamina o cascarilla al material laminado en caliente con el fin de prepararlo para ser laminado en frío.

DESCASCARAMIENTO: separación, reblandecimiento o hinchazón de una o más capas de un sistema desde capas inferiores o del sistema completo desde el sustrato.

DISPERSION: estado donde los pigmentos deben estar finamente divididos y suspendidos en el vehículo líquido.

DOPADO: adición de reactivos químicos que oxidan (o algunas veces reducen) el sistema, para ceder electrones a las órbitas conductoras dentro de un sistema potencialmente conductor.

DUREZA: propiedad de un material que lo hace resistente a ser cortado, rayado o penetrado por un objeto duro.

ESPESOR DE PELÍCULA (Micra): altura de una película de recubrimiento curado medida en micras.

IMPRIMANTE: producto que se aplica como primera capa de un sistema de pintura y mejora la apariencia, el rendimiento, la adherencia de las capas de acabado.

MONTMORILLONITA: es un mineral del grupo de los silicatos, subgrupo filosilicatos y dentro de ellos pertenece a las llamadas arcillas. Es un hidroxisilicato de magnesio y aluminio, con otros posibles elementos.

OXIDACIÓN: proceso por el cual los átomos de un material ceden electrones en una reacción química. Formación de óxido.

PELICULA: capa que producen las pinturas y recubrimientos una vez aplicados sobre la superficie.

PICADO: es causado por la corrosión por picadura, la cual se presenta por la formación de orificios en una superficie relativamente inatacada.

PIGMENTO: material en partículas finamente divididas, natural o sintético, orgánico o inorgánico insoluble, que una vez dispersado en un vehículo líquido para la fabricación de pinturas, proporciona cualidades esenciales como color, consistencia y resistencia a la corrosión, entre otras.

PODER DE CUBRIMIENTO: habilidad de una pintura para ocultar una superficie sobre la cual ha sido aplicada como una película uniforme.

POLIANILINA: es un polímero conductor con excelentes propiedades eléctricas y elevada estabilidad al aire.

POLIMERO CONDUCTOR: son materiales formados por largas cadenas hidrocarbonadas con dobles enlaces alternos, o conjugados.

PRIMER: primera capa de imprimación de pintura que se ha de dar a una superficie, que se aplica directamente a los cuerpos de acero, y otros metales.

RESINAS EPOXICAS: corresponden a una variedad de resinas industriales de alto peso epóxido equivalente, las que se derivan del avance controlado de una resina epòxica líquida base.

SUSTRATO: sustrato o probeta es la superficie en la cual se aplicara el recubrimiento.

VEHICULO: solución de resina en solvente. Es la parte líquida del recubrimiento.

RESUMEN

En el presente trabajo se estudian propuestas de mejora para las propiedades de las pinturas o recubrimientos anticorrosivos de Alfachem a partir de revisión bibliográfica de algunos inhibidores y aditivos, seleccionando aquella que aporta mejores propiedades a las pinturas, caso tal de la Polianilina que se evaluó a escala laboratorio desde su síntesis hasta la incorporación de esta en la formulación de un primer.

La evaluación correspondiente para cada primer según el tipo de Polianilina sintetizado se ve descrito en el documento como pruebas fisicoquímicas y destructivas donde algunas de ellas se basan en las normas ASTM, evidenciando mejores propiedades en el primer Polianilina/Bentonita.

De igual forma se observó y posteriormente analizó la calidad en la producción de las pinturas multipropósito con el seguimiento del proceso implementado por Alfachem. Finalmente se realizó el estudio financiero de la propuesta o modificación realizada para las pinturas multipropósito elaboradas por la empresa.

Palabras claves: Recubrimientos, Corrosión, inhibidores, Polianilina, Adhesión, Aditivos.

INTRODUCCIÓN

Los recubrimientos tienen gran importancia en la protección y conservación de activos e inversiones ya que son compuestos que proporcionan a las superficies ciertas características funcionales a diferentes condiciones ambientales, cuentan con atractivo potencial de crecimiento por tener una amplia gama de productos de vanguardia, tecnología de punta y altos estándares de calidad para efectos de protección anticorrosiva lo que hace a este tipo de productos parte importante en el crecimiento de las industrias enfocadas en este sector. En Colombia la innovación y el desarrollo de la industria de recubrimientos se ve afectada por la facilidad de ingreso de productos extranjeros debido a los tratados de libre comercio, por otra parte la dependencia de materias primas importadas sumada a la constante variación del dólar genera inestabilidad en los costos de fabricación y comercialización de productos, lo que hacen muy difícil la competencia de productos en el mercado nacional e internacional.

Es por lo anterior que ALFACHEM SAS desea incursionar en este sector de manera competitiva con los recubrimientos industriales epóxicos frente a productos comerciales de este tipo, igualando o mejorando las propiedades de sus productos con el desarrollo de materias primas que cumplan con múltiples funciones entre ellas un menor impacto al medio ambiente.

Las modificaciones que se presentan, son establecidas de acuerdo a la información teórica y se basan en propuestas innovadoras o de vanguardia, ejemplo de ello es el uso de polímeros semiconductores como la Polianilina, también agentes o aditivos con mejores propiedades como el polidimetilsiloxano entre otras, que harán al producto de mejor calidad y amigable con el medio ambiente. Para estas modificaciones se evaluará su comportamiento frente al fenómeno de la corrosión y estabilidad química, posteriormente se procederá a realizar el análisis financiero de las propuestas para que Alfachem tome una decisión respecto al costo/beneficio e implementar o no dichas propuestas.

La incursión en el desarrollo, mejora y evaluación de los productos conllevaría al crecimiento competitivo de ALFACHEM SAS en sectores de aplicación de estos recubrimientos, además de su posible apertura económica.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Proponer una mejora en las pinturas multipropósito de ALFACHEM SAS.

OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Diagnosticar el proceso de producción de las pinturas multipropósito ALFACHEM SAS.
- Evaluar diferentes alternativas de mejora en las pinturas multipropósito ALFACHEM SAS.
- Evaluar la alternativa de mejora seleccionada a nivel laboratorio para las pinturas multipropósito ALFACHEM SAS.
- Realizar el análisis de costos de la propuesta seleccionada.

1. MARCO TEORICO

En el presente capítulo se reporta conceptos básicos y pertinentes para el desarrollo del proyecto, tales como los fundamentos de la corrosión, protección contra la corrosión a partir de recubrimientos y finalmente los componentes principales de un recubrimiento.

1.1 FUNDAMENTOS DE LA CORROSION

A continuación se desarrolla todo lo relacionado a la corrosión, su definición y clasificación de este según el medio y morfología.

1.1.1 Corrosión. Se entiende por corrosión la interacción de un metal con el medio que lo rodea, produciendo deterioro en sus propiedades tanto físicas como químicas. Las características fundamentales de este fenómeno, son que ocurre sólo en presencia de un electrolito, ocasionando regiones plenamente identificadas, llamadas anódicas y catódicas: una reacción de oxidación es una reacción anódica, en la cual los electrones son liberados dirigiéndose a otras regiones catódicas. En la región anódica se producirá la disolución del metal (corrosión) y, consecuentemente en la región catódica la inmunidad del metal.

Desde otro punto de vista la corrosión puede definirse como un proceso natural y normal de deterioro, el cual según Abarca García¹ refiere a ello como “el deterioro paulatino y permanente de los elementos metálicos por la acción del medio que los rodea”. Bajo este concepto general se considera sólo a los metales.

1.1.2 Corrosión según el medio. Para conocimiento de los procesos de corrosión pueden ser clasificados según el medio en el que se desarrollan de acuerdo a la naturaleza intrínseca de la misma.

1.1.2.1 Corrosión Electroquímica. La corrosión electroquímica es la forma más común de ataque de los metales, y ocurre cuando los átomos del metal pierden electrones y se convierten en iones. La corrosión electroquímica ocurre con mayor frecuencia en un medio acuoso, donde estén presentes iones en el agua o en el aire húmedo. En este proceso se crea un circuito eléctrico y el sistema se conoce como una celda electroquímica.

1.1.2.2 Corrosión Química o Atmosférica. Corresponde en esencia a todos aquellos casos en que el metal reacciona con un medio no iónico, Dentro de este tipo de ataque se pueden clasificar a todos los medios que por oxidación o

¹ ABARCA GARCIA, Juan. Manual de mantenimiento Industrial. San José, C.R. EDITORAMA. 2003. Pág. 3

reducción ocasionan un desgaste parejo y acentuado del metal, perdiendo prácticamente igual espesor en todas sus partes.

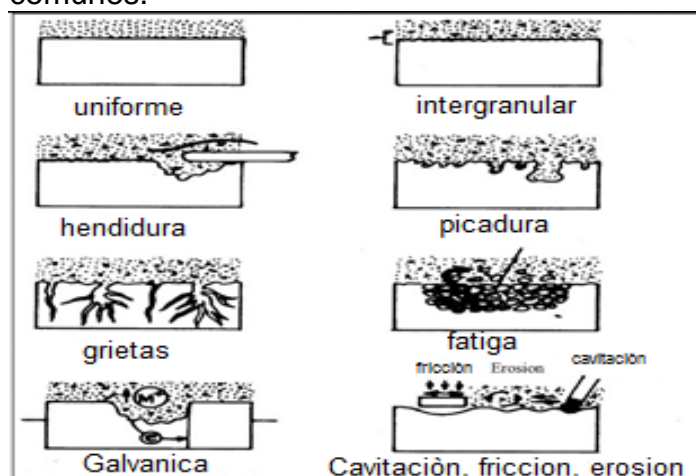
Este tipo de corrosión es común en todas las industrias, medios marinos y en el entorno rural por causas que se especifican a continuación como tipos de corrosión atmosférica²:

- Industria. Suelen contener una gran cantidad de partículas en suspensión aérea como compuestos sulfurosos, nitrosos y otros agentes ácidos, que favorecen el desarrollo del proceso de corrosión.
- Marino. La salinidad del agua del mar se debe a la presencia de clorhidro, un ión particularmente agresivo que favorece la corrosión de los sistemas metálicos, acelerando el proceso.
- Rural. Al existir bajos niveles de partículas ácidas y otros compuestos agresivos en este tipo de ambientes, se produce un menor efecto de corrosión atmosférica.

1.1.3 Corrosión según su morfología. Para diferenciar y evaluar los daños producidos por la corrosión es conveniente clasificarlos de acuerdo a la apariencia del metal corroído. En la

Figura 1 se puede apreciar algunos de los tipos más comunes de corrosión según la morfología y se describen a continuación:

Figura 1. Algunos de los tipos de corrosión más comunes.



Fuente: Medina Doroteo. Tipos de corrosión. Mantenimiento industrial (diapositivas). Universidad de Jalisco. 2013.12 diapositivas, Color.

² CABRERA DE LA CRUZ, David. Efecto del flujo turbulento de aceros de alta resistencia. Boca del río. Ver. 2013.

1.1.3.1 Corrosión uniforme. Cuando ocurre, el ataque se extiende sobre toda la superficie metálica de forma homogénea y, en consecuencia, la penetración media es aproximadamente la misma en todos los puntos. Este tipo de corrosión se produce a través del tiempo en forma paulatina, regular y pareja, sin acelerarse o acentuarse, bajo determinadas condiciones, en determinadas zonas de una superficie.

La llamada corrosión atmosférica se presenta generalmente en una primera etapa de tipo uniforme, derivando en la gran mayoría de los casos hacia la corrosión localizada.

1.1.3.2 Corrosión selectiva o localizada. Consiste en un ataque que no se distribuye de forma homogénea, localizándose en determinadas zonas de la superficie metálica. El ataque puede considerarse como un caso intermedio entre la corrosión uniforme y la corrosión por picadura, donde se produce la máxima localización del fenómeno³. Dentro de este tipo de corrosión se puede encontrar la corrosión de forma macroscópica y la microscópica, que se enuncian a continuación:

- **Corrosión Macroscópica.** Es una corrosión externa, es decir puede observarse a simple vista. En este se pueden encontrar varios tipos de corrosión.
 - **Galvánica.** Tiene lugar cuando se produce un contacto entre un metal noble y uno menos noble, disminuyendo la velocidad la velocidad de corrosión en el primero y aumentando en el segundo.
 - **Corrosión Erosión.** Tiene lugar cuando existe un movimiento relativo entre un fluido corrosivo y la superficie del metal, dando lugar al desgaste.
 - **Corrosión por grietas.** Se trata de una corrosión localizada en grietas en las que el espacio es suficientemente amplio como para que penetre líquido, y a la vez suficientemente estrecho como para que se estanque.
 - **Corrosión por picadura.** El ataque se localiza en zonas aisladas de la superficie que no suelen superar más de uno o dos milímetros cuadrados por picadura. Éstas se propagan hacia el interior del metal formando pequeños túneles que avanzan habitualmente con bastante rapidez, ya que su superficie es muy pequeña.

³ MOLINA PEREZ, Laura. Estudio avanzado de la corrosión: Análisis del estado de corrosión de un edificio modernista de Barcelona y estudio de mecanismo de protección basados en recubrimientos orgánicos. 2011.

- **Corrosión Microscópica.** Este tipo de corrosión selectiva requiere de un medio óptico microscópico para ser localizada. En esta se encuentran:
 - **Corrosión bajo tensión.** Este tipo de corrosión involucra efectos combinados de tensiones estáticas, dinámicas y un medio corrosivo actuando sobre los metales en servicio industrial. Los factores principales que intervienen son: tensión, medio corrosivo, tiempo y la estructura cristalográfica del metal, estos factores interaccionan entre sí produciendo como resultado el agrietamiento del metal. Las fallas que se producen normalmente son del tipo intercristalino (bordes de cristales).
 - **Corrosión por fatiga.** Corresponde a la destrucción de un metal por acción de un esfuerzo mecánico cíclicos sumado a la acción conjunta de un medio corrosivo. El daño causado por la corrosión por fatiga es mayor que la suma de la fatiga mecánica pura más la acción corrosiva. Las grietas generadas por este tipo de corrosión son preferentemente de tipo transcristalino (a través de los cristales). Este tipo de corrosión es común especialmente en máquinas que se encuentran en movimiento.
 - **Corrosión intergranular.** Cuando existe corrosión intergranular el ataque se localiza en los límites de grano del metal. Como consecuencia de esto, pierde la coherencia entre granos y el material ve alteradas sus propiedades mecánicas.

1.2 PROTECCION DE LA CORROSION POR MEDIO DE RECUBRIMIENTOS

La protección superficial de los materiales también se puede alcanzar artificialmente mediante la aplicación de recubrimientos. La deposición de capas metálicas o el uso de pinturas anticorrosivas, son métodos que prolongan la integridad de los aceros corrientes e incluso la de materiales más resistentes. Es importante destacar el enorme desarrollo en el campo de los recubrimientos orgánicos y la amplia gama de productos disponibles con propiedades y capacidades de protección muy específicas.

Los recubrimientos actúan como una barrera frente a la difusión de los agentes oxidantes, aislando el metal y evitando su acumulación sobre la superficie⁴. Sin embargo, las pinturas se degradan, también sufren procesos de oxidación y usualmente requieren con frecuencia otros métodos de mantenimiento.

⁴ CORTES María Teresa, ORTIZ Pablo. Corrosión; Hipótesis, apuntes científico. Uniandes. Colombia. 2004.

1.2.1 Mecanismos de protección Anticorrosiva por pinturas o recubrimientos.

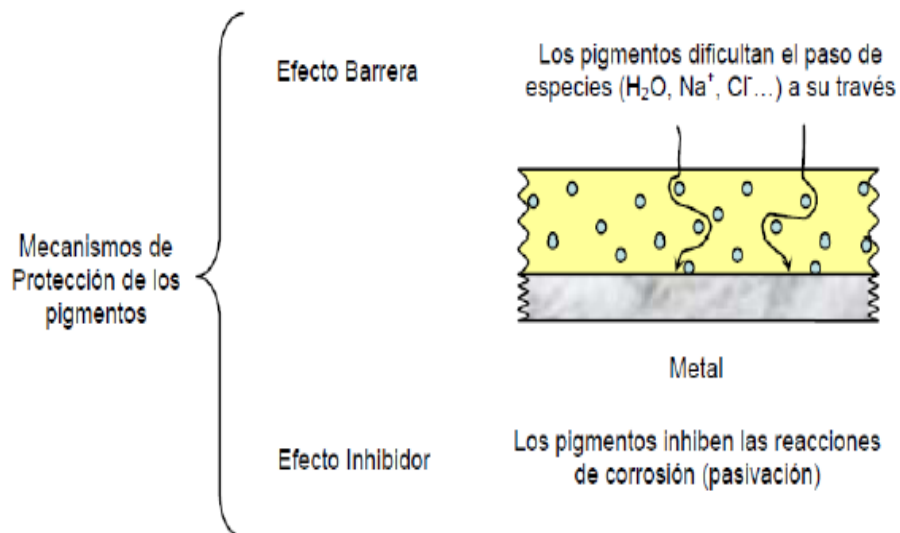
Los recubrimientos de Pintura tratan de impedir, o al menos mitigar el proceso corrosivo del sustrato metálico por alguno o algunos de los siguientes efectos.

1.2.1.1 Efecto Barrera. Consiste fundamentalmente en el efecto de formación de una capa que reduce el acceso del oxígeno y humedad a la superficie del metal y por lo tanto inhibiendo la reacción catódica del proceso corrosivo.

1.2.1.2 Efecto inhibidor. Este mecanismo de protección anticorrosiva lo presentan aquellas películas de pintura que en su formulación contiene pigmentos, por lo general de naturaleza inorgánica, que inhiben de algún modo la reacción de corrosión.

Los inhibidores pueden actuar sobre el proceso de corrosión de modo directo o indirecto. La acción directa corresponde a los inhibidores llamados solubles que promueven el mantenimiento de una película superficial protectora de óxido sobre el metal. La acción indirecta la efectúan los inhibidores llamados básicos, vía la formación de compuestos insolubles por su reacción con los productos o subproductos del vehículo. En definitiva mediante cualquiera de estas acciones lo que se consigue es polarizar los ánodos y/o cátodos que se forman, una vez el electrolito ha difundido a través de recubrimiento, reduciéndose por tanto la intensidad del proceso corrosivo. Se puede observar esquemáticamente en la **Figura 2** los mecanismos de protección ya descritos de barrera y de inhibidor en el metal.

Figura 2. Mecanismo de protección ofrecida por los pigmentos inhibidores.



Fuente: MOLINA PEREZ, Óp., cit.

1.2.1.3 Efecto de protección catódica. Algunas pinturas están formuladas a base de pigmentos como el comúnmente usado Zinc, que actúan de ánodo en beneficio del soporte metálico que actúa de cátodo. Como es sabido, en el caso del hierro, la disolución metálica o corrosión se produce en los ánodos mientras que los cátodos permanecen inalterados, presentándose en ellos otras reacciones químicas distintas de las de disolución metálica. Es este mecanismo básico de la protección catódica, en que toda la superficie metálica se protege por hacerla actuar de cátodo⁵.

1.3 RECUBRIMIENTOS

Un recubrimiento anticorrosivo es una composición que tienen como función fundamental controlar el fenómeno de corrosión para prolongar la vida útil del material. Una propiedad esencial es la adhesión al metal, la cual es función del material formador de película; su naturaleza depende de la pintura intermedia o de terminación seleccionada según las exigencias del medio ambiente⁶.

1.3.1 Tipos de recubrimientos. Los recubrimientos para la protección contra la corrosión se pueden dividir en dos grupos: los metálicos y los no metálicos, este último se subdivide en orgánicos e inorgánicos. Con cualquier tipo de recubrimiento que se seleccione el objetivo es el mismo: aislar la superficie metálica del medio corrosivo.

1.3.1.1 Recubrimientos metálicos. El recubrimiento metálico, desde el punto de vista de protección contra la corrosión puede actuar directa o como Sacrificio. En la protección directa el metal de recubrimiento debe de constituir una capa ininterrumpida, pues si esta se rompe el metal base entra en contacto con el electrolito; por ella la calidad de este revestimiento es de vital importancia.

En la protección metálica⁷ de tipo sacrificio, en cambio, en caso de interrupción o desgaste de la película protectora, esta es la que se convierte en el ánodo del sistema electrolítico y será el que sufrirá las consecuencias de la corrosión. Sin embargo, lo que se persigue con ambos recubrimientos es brindar una protección directa con el metal base.

⁵ GONZALES José. Teoría y práctica de la lucha contra la corrosión. Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas. Madrid.1984.

⁶ GIUDICE Carlos A. y PEREYRA Andrea M. Tecnología de pinturas y recubrimientos: componentes, formulación, manufactura y calidad.1a ed. - Buenos Aires : Edutecne, 2009.

⁷ PORTAL POLILIBROS. Introducción a los recubrimientos superficiales. [en línea]. <http://148.204.211.134/polilibros/portal/polilibros/P_Terminados/procman-Aguilar-Oros/UMD/Unidad4/Contenido/4.htm>. [citado en 14 de Abril de 2016].

1.3.1.2 Recubrimientos no metálicos. Impiden el contacto de la superficie de las piezas con los agentes que pudieran atacarlas. Su principal objetivo es proteger el material contra la corrosión por la intemperie y demás fenómenos del entorno, además de dar a las piezas otras propiedades como mejorar la luminiscencia y el aspecto de la superficie.

- **Recubrimientos inorgánicos.** Son recubrimientos de barrera, ejemplos de ellos son las porcelanas, las tintas de cemento, silicones, recubrimientos vítreos y otros cerámicos.
- **Recubrimientos Orgánicos.** Constituyen una barrera relativamente delgada entre el material del sustrato y el medio corrosivo. Aunque por lo general actúan como una barrera física entre el medio corrosivo y el metal a proteger, también pueden servir como sustrato para el depósito de inhibidores. Este grupo está formado por las pinturas, esmaltes, lacas y barnices.
 - Pinturas. Una pintura líquida es una mezcla heterogénea de productos que una vez aplicada y seca se transforma en una película continua sin pegajosidad y con las características para las que ha sido concebida.
 - Lacas. Es un producto pigmentado termoplástico (que varía con la temperatura) basado principalmente en resinas, es decir, cuyo mecanismo de secado se da por la evaporación de sus disolventes, dando un acabado de aspecto liso y duro. Este tipo de pinturas cubre la superficie de la madera, pero no penetra el grano de ésta.
 - Esmaltes. Es un producto compuesto a base de resinas alquídicas y pigmentos que dan como resultado una pintura de gran resistencia a los factores exteriores y rayos UV. Es una pintura que tiene también una alta resistencia a la pérdida de color en el tiempo y una gran adherencia a las superficies donde es aplicada.
 - Barnices. Son compuestos siempre sin pigmentación se emplea además el epoxiéster, que combina una resina tipo epoxi con un ácido graso y un agente de entrecruzamiento. El principal requisito de un barniz es su completa transparencia, de forma que la impresión y recubrimientos por debajo de él puedan poner de manifiesto por completo su efecto visual y estético.

1.3.2 Composición de un recubrimiento. La composición genérica de una pintura o recubrimiento es la siguiente, aun cuando algunos tipos pueden no contener todos los compuestos:

Tabla 1. Componentes principales de una Pintura.

PINTURA	PIGMENTOS	COLORANTES REFORZANTES QUIMICOS
	VEHICULOS	NO VOLATIL FORMADORES DE PELICULA VOLATIL SOLVENTES
	ADITIVOS	PLASTIFICANTES SECANTES HUMECTANTES DISPERSANTES TIXOTROIZANTES ACELERANTES ABRILLANTADORES ANTIFLUOCULANTES ANTINATA ANTIESTATICOS ANTIOXIDANTES

Fuente: ABARCA GARCIA, Juan. Manual de mantenimiento Industrial. San José, C.R. EDITORAMA. 2003. Pág. 18

Se distinguen en la **Tabla 1** tres grupos de productos, los cuales son los pigmentos, subdivididos en pigmentos colorantes y pigmentos reforzantes, también llamados extendedores y rellenos. Después se tiene el vehículo que está formado por el vehículo no volátil o formador de película y el vehículo volátil que son los solventes o diluyentes. El tercer grupo constituido por los aditivos, son aquellos productos que modifican con cierta medida las propiedades del formador de película, con el propósito de lograr ciertas cualidades específicas o ajustar sus características a los requerimientos.

1.3.2.1 Pigmentos. El pigmento es la parte sólida de la pintura, partículas sólidas, muy finas, que se mantienen insolubles y dispersadas en la parte líquida de la pintura en estado de suspensión. Son compuestos cuya misión es proporcionar a la pintura color y poder de cobertura, pueden ser naturales o sintéticos, inorgánicos u orgánicos, la elección se debe efectuar en función de las características que se desean obtener.

Encargados de disminuir la permeabilidad de la película y contribuir a la protección anticorrosiva, entre otras funciones. Si no aportan color, se les denomina pigmentos de extensión o refuerzo.

Entre los tipos o clasificaciones de pigmentos⁸ más importantes están los pigmentos inhibidores de corrosión o pigmentos anticorrosivos cuya composición

⁸ CALVO CARBONELL Jordi. Pinturas Y Recubrimientos: Introducción a su tecnología. 2009. pág. 25-28

química permite la protección del soporte de la formación del óxido, teniendo sinergia química con el metal base o con otros agentes como la humedad y/o agentes químicos presentes en el aire. Según su mecanismo de acción se subdividen en pigmentos solubles, formadores de complejos, básicos y metálicos.

- Los pigmentos solubles liberan iones que actúan como inhibidores, inicialmente oxidan el metal de base para formar luego compuestos estables que pasivan la reacción anódica.
- Los pigmentos formadores de complejos estables reaccionan con los iones ferrosos provenientes de la disolución del metal y con los iones férricos generados por la acción del oxígeno a partir de los primeros; estos productos polarizan el área anódica.
- Los pigmentos básicos incrementan la concentración de iones hidroxilo en el agua presente en la interfase sustrato / película que ingresa por permeación a través de la película; si bien los valores de pH registrados experimentalmente son inferiores a 8, generan un medio adecuado para controlar la oxidación del sustrato.
- Los pigmentos metálicos, particularmente el zinc, actúan como ánodo frente al hierro y el acero de base que se comportan como cátodo.

1.3.2.2 Cargas. Son en general, de naturaleza inorgánica, aportan cuerpo, materia sólida, y dan estructura, viscosidad y reología a la pintura. Las cargas son opacas cuando están secas pero son translúcidas en estado húmedo. Las cargas son productos generalmente inorgánicos que se utilizan para aportar materia sólida a la pintura en cuestión. Sin embargo en función de la carga utilizada las características finales de la pintura obtenida varían de forma notable.

1.3.2.3 Resinas o ligantes. Son productos cuya misión es la de mantener unidas las partículas sólidas, pigmentos y cargas, una vez la pintura está seca. Según el tipo de resina utilizada la pintura tendrá unas características de secado y resistencias determinadas. La terminología en el campo de las pinturas y recubrimientos es variada y por ello no debe extrañarnos encontrar indistintamente los términos resina, ligante, Vehículo, etc.

Entre sus clasificaciones se consideran más pertinentes ⁹ para el proyecto exponer las resinas acrílicas y epòxicas que se encuentran a continuación:

- **Resina acrílica.** Se elaboran por reacciones de adición de diferentes monómeros, tales como ésteres de los ácidos acrílico y metacrílico con alcoholes diversos, los cuales pueden presentar o no grupos funcionales

⁹ GIUDICE Carlos A. y PEREYRA Andrea M. Tecnología de pinturas y recubrimientos: componentes, formulación, manufactura y calidad. 1a ed. - Buenos Aires: Edutecne, 2009.

reactivos remanentes: reactivas o termoestables y no reactivas o termoplásticas, respectivamente.

Las resinas acrílicas termoplásticas se emplean para el repintado de automotores, para la protección de mamposterías y pisos y también para mantenimiento industrial. Por su parte, las resinas acrílicas termoestables generan películas con elevada retención de color, muy buena resistencia a la intemperie y agentes químicos y excelentes propiedades mecánicas.

- **Resina epoxi.** Son compuestos sintéticos con diferentes grados de polimerización; su peso molecular varía ampliamente desde productos prácticamente monoméricos en estado líquido hasta polímeros sólidos de varios miles de unidades de masa. Deben ser reticuladas con aminas, amidas, anhídridos de ácido de Lewis, y que pueden reaccionar con los más diversos productos.

La resina epóxica pura tiene un reducido índice de acidez y en consecuencia presenta una baja reactividad con los pigmentos normalmente empleados, incluyendo el óxido de cinc y otros pigmentos fuertemente básicos.

1.3.2.4 Solventes. Se llama así al agua y otros productos de naturaleza orgánica cuya misión es la de dar a la pintura una viscosidad óptima según el método de aplicación que debe utilizarse. Los disolventes se utilizan además para solubilizar las resinas y regular la velocidad de evaporación.

La utilización de solventes que no disuelven al ligante o pigmentos es frecuente en la formulación de pinturas en este caso se les nombra como co-solventes.

1.3.2.5 Aditivos. Son productos que se dosifican en pequeñas cantidades para facilitar el proceso de fabricación de la pintura, aportar unas características concretas a la pintura seca, crear las condiciones adecuadas para que el secado se produzca de forma correcta y para estabilizar la pintura en el periodo de almacenamiento.

De acuerdo a todo lo referido anteriormente se tiene pautas y/o conocimientos para aplicación de los mismos en el desarrollo de las diferentes fases del proyecto, dando así inicio a la descripción de los aspectos más representativos del proceso de producción realizado por Alfachem, pasando por su diagnóstico hasta propuestas de mejora y la selección de la más adecuada para la empresa.

2. PROCESO DE PRODUCCIÓN DE PINTURAS MULTIPROPOSITO ALFACHEM

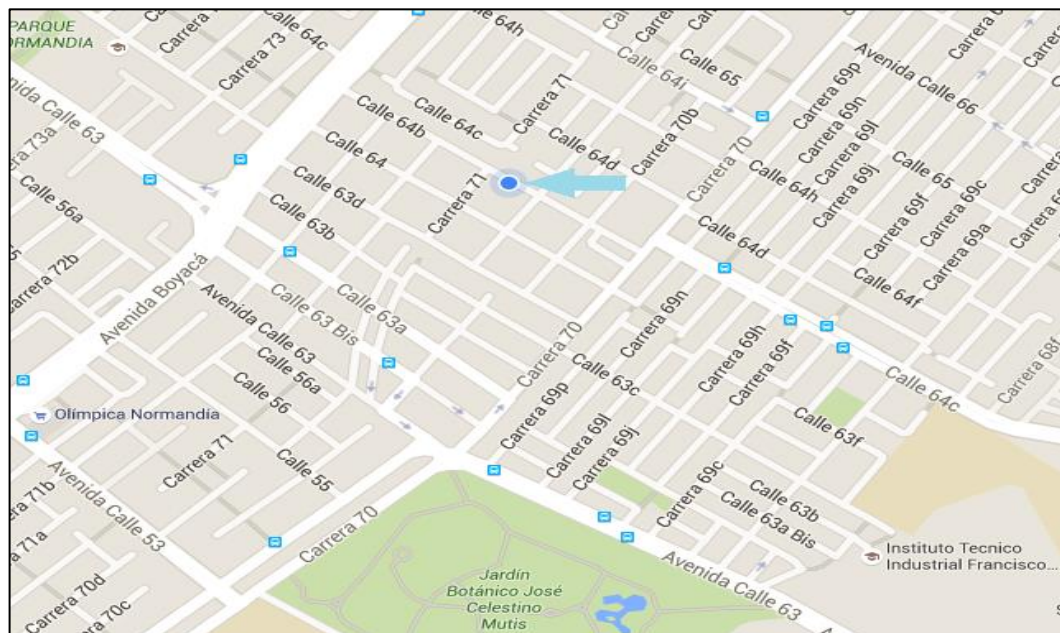
En esta sección se describe las generalidades de la empresa Alfachem, además de todo lo referente al proceso productivo de las pinturas multipropósito, para así realizar un diagnóstico general de las operaciones.

2.1 GENERALIDADES DE LA EMPRESA

ALFA CHEMICAL S.A.S es una empresa ubicada en la localidad de Engativá en el noroccidente de la ciudad de Bogotá, específicamente en la dirección CI 64 B 70 D-41 del barrio La cabaña, ver **Figura 3**. Creada en 1999 de capital Nacional, tiene como objetivo principal la transformación de productos químicos para aplicaciones industriales en sectores tales como; industrial, petróleo, metal-mecánica, textil, comercio, automotriz, etc.

Entre sus productos relevantes se encuentran; tratamiento de aguas, tratamiento de metales, desengrasantes, aerosoles y recubrimientos industriales. Es por ello que Alfachem se propone mejorar cada vez sus productos basados en desarrollos e innovaciones para competir e incursionar en la industria frente a marcas líderes del mercado, de esta manera continuar creciendo empresarialmente.

Figura 3. Ubicación Alfachem SAS.



Fuente: Google Maps. 2016.

2.2 DESCRIPCION DEL PROCESO

En la actualidad la empresa Alfachem está incursionando y abarcando una pequeña parte del mercado de pinturas, razón por la cual no se ha justificado aún realizar una gran inversión en esta línea de producción, sus estándares de calidad hacen parte de la experiencia del director del área y algunos controles realizados al producto. A continuación se describe brevemente el proceso de producción.

2.2.1 Alistamiento y pesaje. Todas las materias primas como los pigmentos, aglutinantes, aditivos y material de relleno o cargas, entre otros son alistadas según la necesidad del producto, es decir del tipo de pintura a realizarse, las materias primas ya definidas son pesadas con una exactitud que varía de acuerdo a la cantidad a producir con una tolerancia de ± 1 gramo.

2.2.2 Pre Mezcla. Para el uso de los pigmentos es necesario realizar una pre mezcla con el vehículo ligante, para lograr que el producto sea lo más homogéneo posible.

2.2.3 Molienda. Mediante un molino tri-cilíndrico o laminador de tres cilindros, se trituran en algunos casos, grumos o partículas de mayor tamaño de pigmentos y resinas hasta conseguir la fineza deseada, es importante que las partículas del pigmento no se dañen durante el proceso para que no varíe el color. Los tres cilindros giran en sentido contrario el uno del otro a velocidades diferentes, debido a esto las partículas de mayor tamaño se descomponen en uno mucho menor.

2.2.4 Dispersión. La dispersión consiste en la distribución constante y homogénea de los materiales que son parcialmente solubles en el vehículo volátil, aglutinantes, etc. Este procedimiento puede llegar a prolongarse hasta 4 h. Se realiza en un mezclador en el cual van suministrándose los polvos secos previamente pesados como los aditivos y cargas, donde se van deshaciendo los grumos, esparciéndose estos homogéneamente en la mezcla.

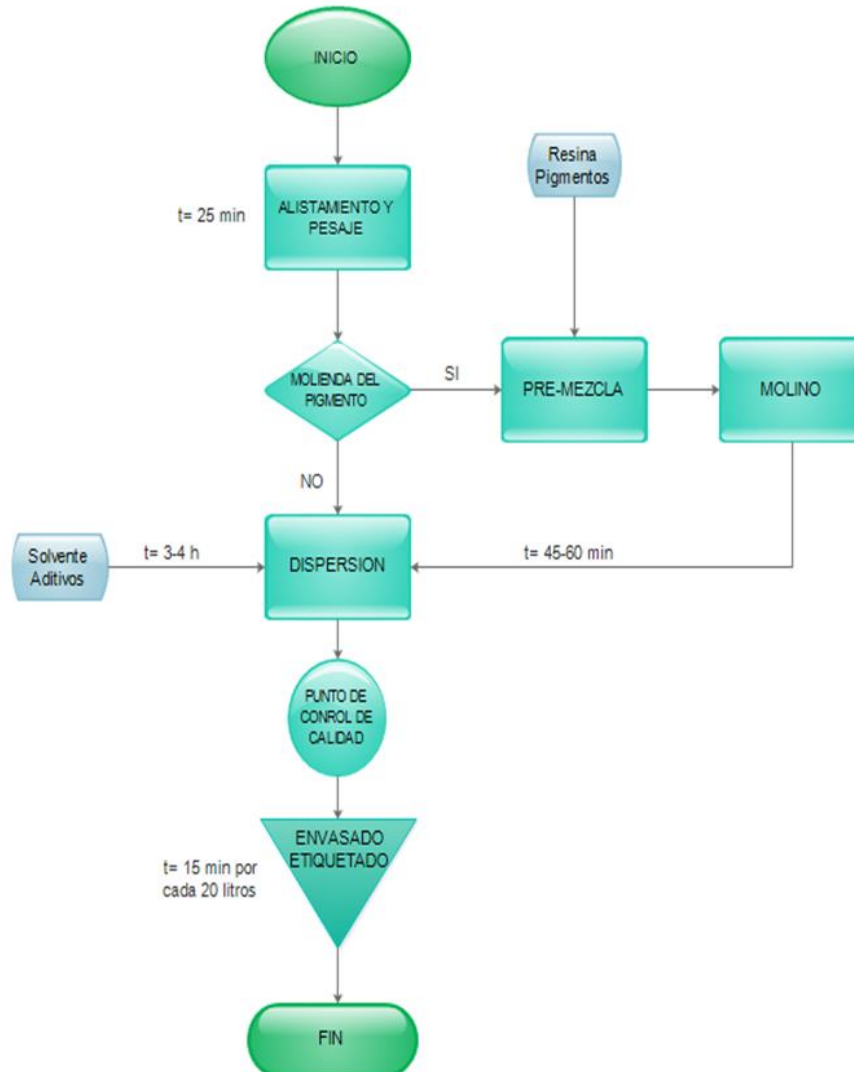
2.2.5 Punto de Control. Se asegura las características del producto que se desea obtener, es decir la viscosidad, dispersión o finura de molienda, brillo y demás particularidades del tipo de pintura a producir, con el fin de cumplir los estándares de la empresa y satisfacer la necesidad del cliente. Ejemplo de lo descrito es lograr la viscosidad determinada a través de la dilución y/o agregando agentes tixotrópicos, entre otros aditivos que realicen también funciones determinadas dentro de la misma mezcla, como humectantes para la total incorporación de las materias primas entre otros.

2.2.6 Filtración y Envasado. La filtración ocurre en el momento en que los cuñetes se llenan de forma manual por la parte inferior de la mezcladora, se controla la cantidad o peso que contienen los envases, para que sea la establecida, finalmente se cierran y etiquetan.

2.3 DIAGRAMA DE BLOQUES DEL PROCESO

Se especifican las operaciones unitarias y tiempos generales de cada operación del proceso de producción de pinturas multipropósito en el siguiente diagrama. Ver **Diagrama 1**.

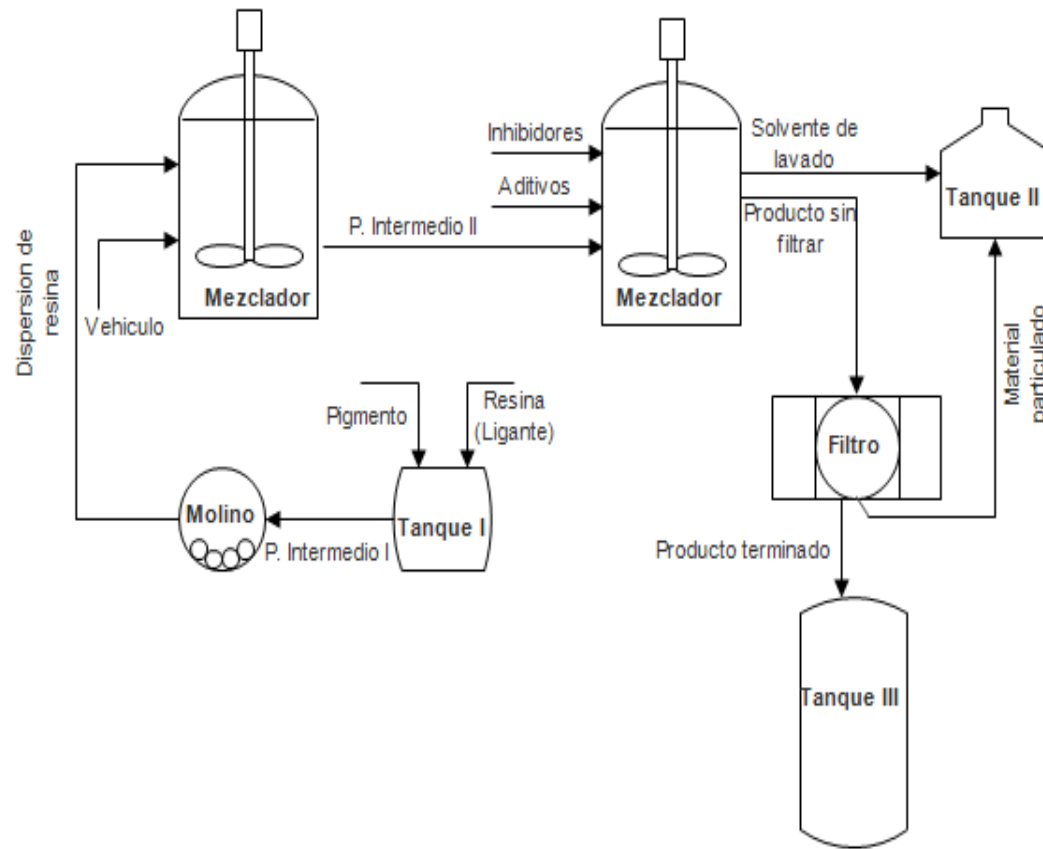
Diagrama 1. Diagrama de flujo de proceso de producción de pinturas multipropósito Alfachem



2.4 DIAGRAMA DE PROCESOS PFD

Se establece en el siguiente diagrama los equipos en operación del proceso de acuerdo a lo descrito en el numeral 2.2. Ver **Diagrama 2**.

Diagrama 2. Diagrama de equipos del proceso de producción de pinturas Alfachem



Nombre	Corriente	Flujo (g/h)
Vehiculo	S1	4513,75
Resina (Ligante)	S2	8970
Pigmento	S3	2135
P. Intermedio 1	S4	11105
Dispersion de resina	S5	10793.75
P. Intermedio 2	S6	15307,5
Aditivos	S7	392.5
Inhibidores	S8	3925
Producto sin filtrar	S9	19625
Solvente de lavado	S10	700
Material particulado	S11	250
Producto terminado	S12	19375

A continuación se presenta el balance para cada operación unitaria realizada durante el proceso y el balance global o general al finalizar. Los datos se obtuvieron pesando antes y después de cada operación las materias primas durante la producción de 20 Kg de pintura anticorrosiva.

Tabla 2. Variables del balance de masa en el proceso de producción.

Nombre	Símbolo
Vehículo	S1
Ligante	S2
Pigmento	S3
Producto intermedio 1	S4
Dispersión de ligante	S5
Producto intermedio 2	S6
Aditivos	S7
Inhibidores	S8
Producto sin filtrar	S9
Solvente de lavado	S10
Material particulado	S11
Producto terminado	S12
Pérdidas tanque	S13
Pérdidas molino	S14

El proceso de producción de pinturas de la empresa Alfachem tiene como variables las que se especifican en la **Tabla 2**.

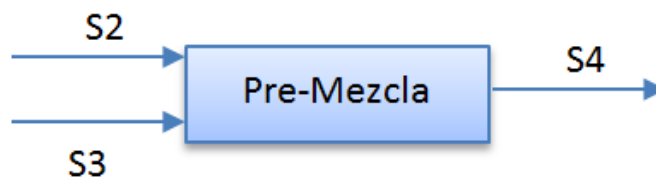
2.5.1 Pre- mezcla.

Ecuación 1. Balance de masa en Pre-mezcla

$$S2 = 8970g \quad S3 = 2135g.$$

$$S2 + S3 = S4$$

Diagrama 3. Balance de masa en Pre- Mezcla

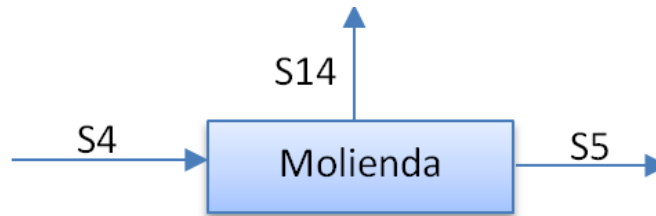


2.5.2 Molienda.

Ecuación 2. Balance de masa en molienda

$$\begin{aligned} S_4 &= 11104g & S_{14} &= 201,2g. \\ S_4 - S_{14} &= S_5 \end{aligned}$$

Diagrama 4. Balance de masa en la molienda

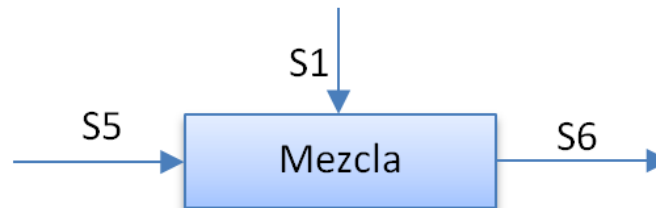


2.5.3 Dispersión I.

Ecuación 3. Balance en dispersión

$$\begin{aligned} S_1 &= 4513,75g & S_5 &= 10793,75g. \\ S_1 + S_5 &= S_6 \end{aligned}$$

Diagrama 5. Balance en dispersión

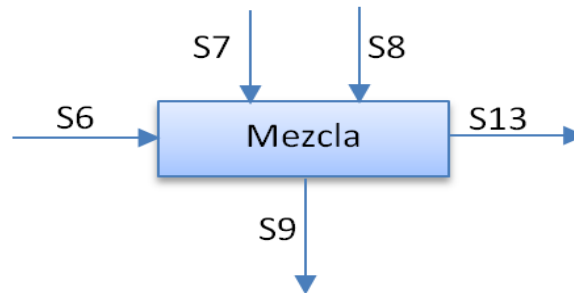


2.5.4 Dispersión II. La denominada dispersión II se realiza en el mismo tanque que la dispersión I, se toma como una operación separada porque es necesario dar un tiempo en el cual pueda lograrse una mezcla homogénea y una interacción adecuada entre las moléculas, este se da alrededor de 1h.

Ecuación 4. Balance en dispersión II

$$\begin{aligned} S_6 &= 15307,5g & S_7 &= 392,5g & S_8 &= 3925g & S_{13} &= 107,93g. \\ S_6 + S_7 + S_8 &= S_9 + S_{13} \end{aligned}$$

Diagrama 6. Balance en dispersión II

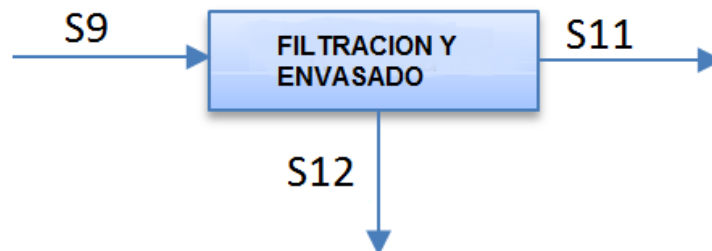


2.5.5 Filtración y envasado

Ecuación 5. Balance de masa en Filtración y envasado

$$S9 = 19625g \quad S11 = 250g \quad S12 = 19375g.$$
$$S9 = S11 + S12$$

Diagrama 7. Balance de masa en Filtración y envasado.

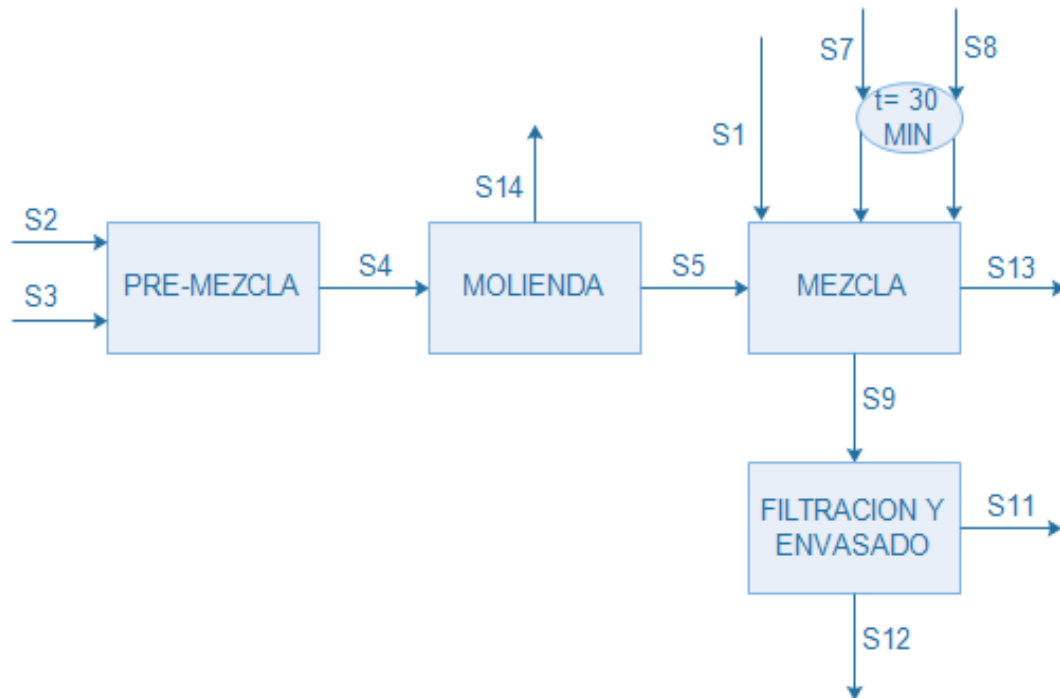


2.5.6 Balance Global. En el balance general se expresan en negro todas las entradas de materia prima y la salida del producto terminado, en rojo se expresan las pérdidas encontradas durante el proceso, es preciso aclarar que algunas de estas pérdidas son prácticamente inevitables y no son por acción del operario o falta de materiales y equipos.

Ecuación 6. Balance Global

$$S1 + S2 + S3 + S7 + S8 = S12 + S11 + S13 + S14$$

Diagrama 8. Balance global



Se presenta un resumen de las corrientes del proceso de producción con sus respectivas entradas y salidas donde las cantidades se presentan en gramo, ver la **Tabla 3** para apreciar de forma mas sencilla los calculos asociados al balance general. En los totales de este se aprecia un desfase de aproximadamente 6,02 gramos equivalente al 0,0301% que puede considerarse como error de medicion ya sea por falta de calibracion de balanza o pérdidas en algun punto del proceso que no se estan considerando como la volatilización de un solvente u otra parte liquida de la mezcla.

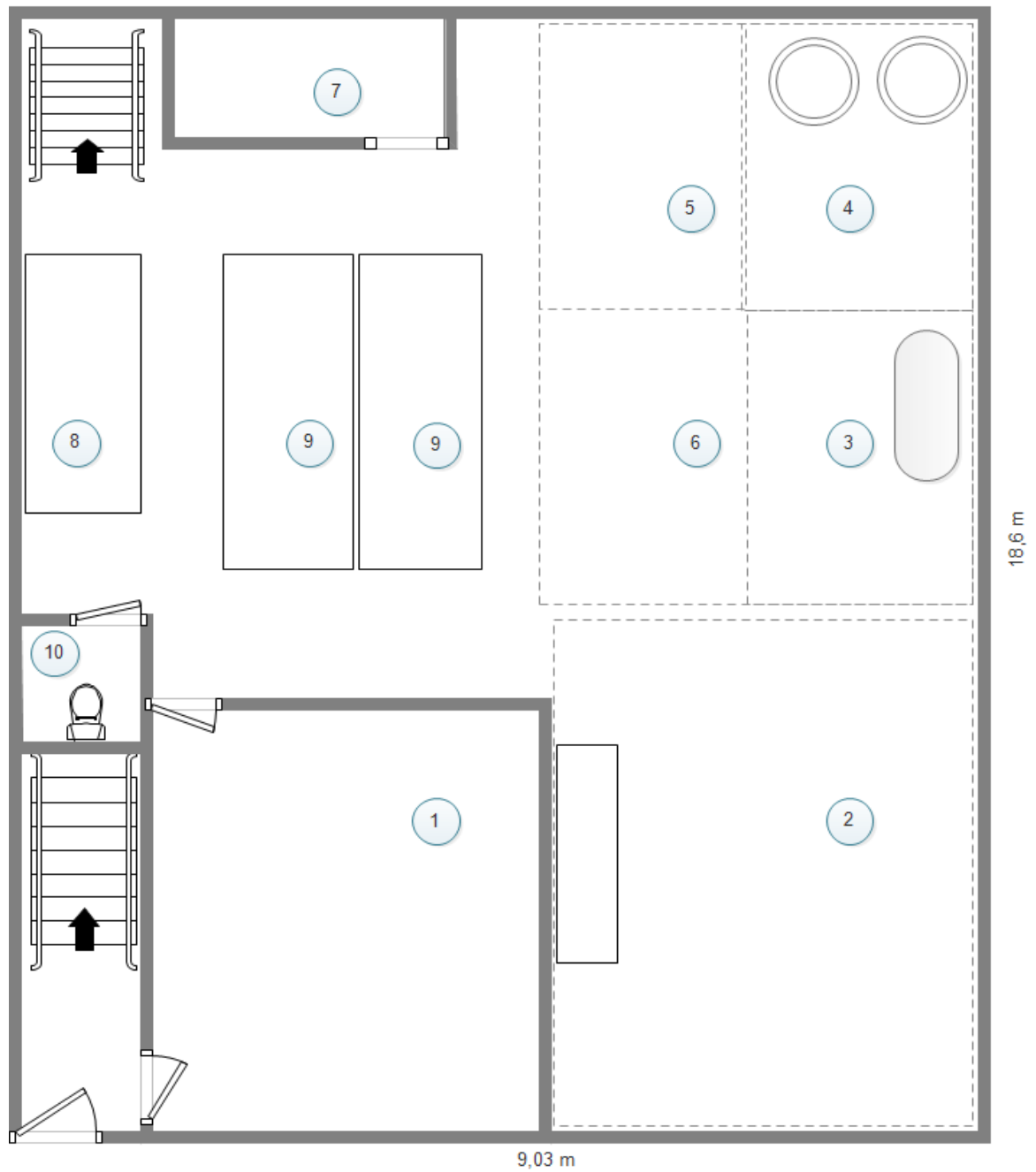
Tabla 3. Corrientes de entradas y salidas de balance de masa.

Nombre	Corriente	Entradas (g)	Salidas (g)
Vehiculo	S1	4513,75	
Resina	S2	8970	
Pigmento	S3	2135	
P. Intermedio 1	S4	11105	11105
Dispersion de resina	S5	10793,75	10793,75
P. Intermedio 2	S6	15307,5	15307,5
Aditivos	S7	392,5	
Inhibidores	S8	3925	
Producto sin filtrar	S9	19625	19625
Solvente de lavado	S10	700	696
Material particulado	S11		250
Producto terminado	S12		19375
Pérdidas Tanque	S13		107,93
Pérdidas Molino	S14		201,3
TOTALES		77467,5	77461,48

2.6 DISTRIBUCIÓN DE PLANTA (LAYOUT)

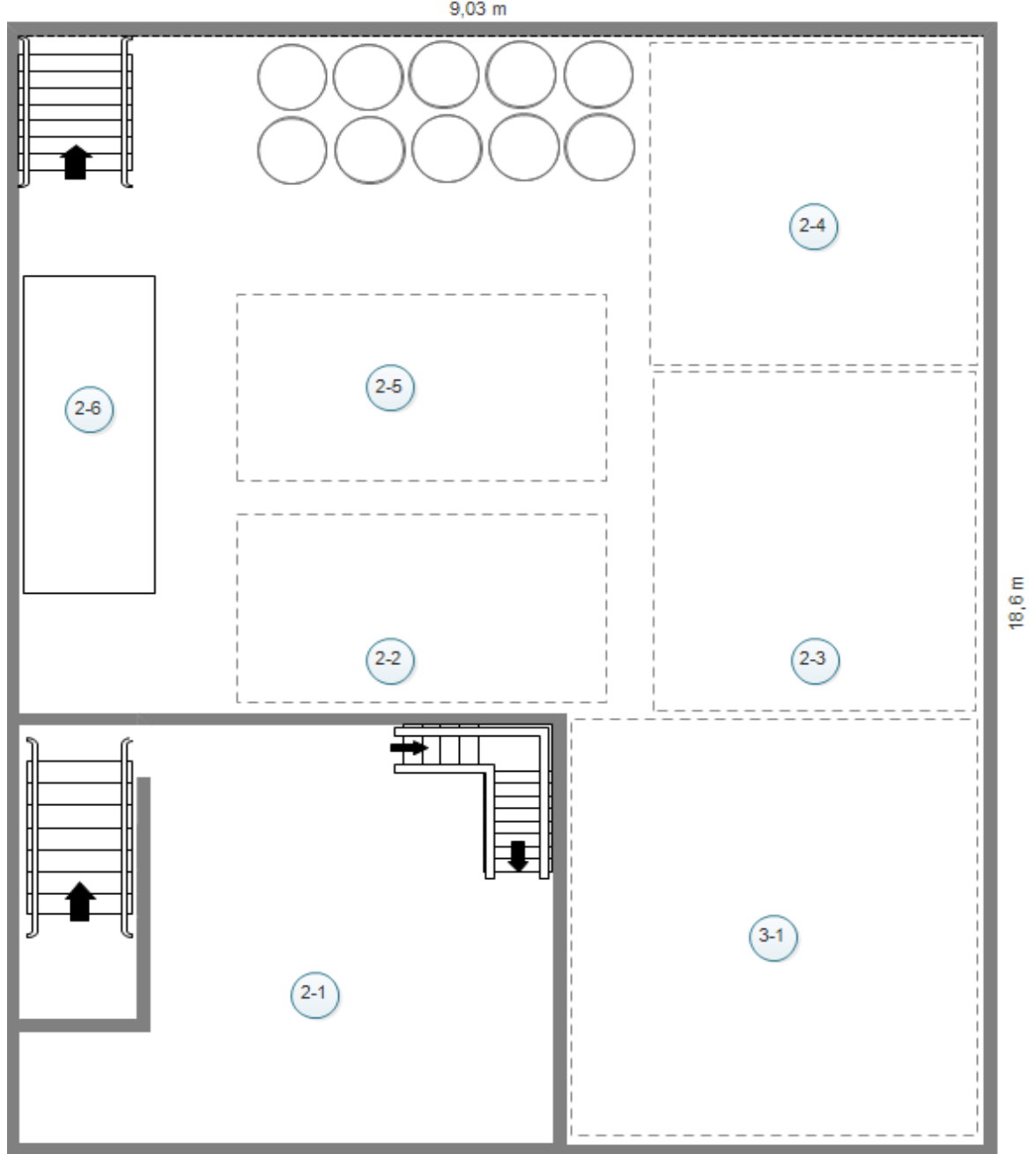
Se ilustra a continuación la distribución de planta y demás áreas de la empresa Alfachem, denotando con importancia aquellas que interfieren directamente en el proceso de las pinturas multipropósito. Ver **Figura 4 y 5**.

Figura 4. Layout primer piso Empresa Alfachem SAS.



PRIMER NIVEL	
Sector	Numero
Laboratorio	1
Zona de carga	2
Área de inyección	3
Área de producción aseo	4
Área de producción Mtto. Industrial	5
Área de producción pinturas	6
Cuarto de herramientas	7
Producto terminado	8
Materia prima	9
Baño	10

Figura 5. Layout segundo piso Empresa Alfachem SAS




SEGUNDO NIVEL	
Sector	Numero
Área administrativa	2-1
Área de embalaje	2-2
Área de etiquetado	2-3
Área de grafado	2-4
Despachos	2-5
Envases-cajas-válvulas	2-6




2.7 DESCRIPCION DE EQUIPOS

Para el proceso de producción de las pinturas Alfachem se emplean varios equipos de pesaje, dispersión, molienda y demás operaciones descritas anteriormente, por lo cual se describen algunos de estos especialmente los de gran uso en las operaciones unitarias.

Cuadro 1. Descripción de equipos Alfachem.

Equipos	Descripción	Imagen
Básculas	Para el pesaje de materia prima y producto terminado superior a 15 kg, Alfachem en la actualidad cuenta con dos básculas electrónicas con una capacidad de hasta 300 kg y una sensibilidad de 0,01 kg.	
	Para pesar menores cantidades de materia prima cuenta con dos básculas electrónicas con una capacidad de hasta 15 kg, sensibilidad de 0,1 g y otra con sensibilidad de 0,5 g.	
	Para realizar pruebas de laboratorio y desarrollo de nuevos productos cuentan con una gramera electrónica con una capacidad de 1 kg y una sensibilidad de 0,0001 g.	
Molino	Para disminuir los tamaños de partícula de algunas materias primas principalmente pigmentos y para lograr la completa dispersión de estos en los vehículos ligantes Alfachem cuenta con dos molinos tricilindricos, uno para realizar producciones a escala industrial en el que se muelen mínimo 10 kg y sus cilindros tienen una longitud de 1 m. El otro es a una escala mucho menor usado para realizar muestras, pruebas y desarrollos.	

Cuadro 1. (Continuación)

Equipos	Descripción	Imagen
Tanques	Alfachem en la actualidad no produce gran cantidad de pinturas por lo cual el tanque en el que se realiza la producción es un tanque cilíndrico en una base móvil hecho de acero inoxidable y con capacidad de 220 Litros.	
Mezcladores	Para lograr la total incorporación, mezcla y transformación de las materias primas Alfachem cuenta con un mezclador a escala industrial que tiene un motor que está instalado en una base diseñada para facilitar la producción de pintura.	
	Para producciones menores, pruebas, muestras y desarrollos tiene un mezclador cowless el cual permite graduar las revoluciones necesarias para lograr una correcta mezcla y dispersión.	

2.8 DIAGNOSTICO DEL PROCESO

En el proceso de producción de pinturas Alfachem lo primero que se evidenció es la falta de control de calidad a las materias primas, esto debido a que el stock de producto terminado es mínimo o inexistente así que se trabaja sobre pedido, por lo cual no se cuenta con el tiempo suficiente para realizar control de calidad a materias primas.

Se guarda cerca de un 5% del solvente para realizar un lavado de todos los recipientes y elementos usados en la producción como son canecas, espátulas, mezcladores etc.

Las ordenes de producción se generan en base a peso por la facilidad que conlleva al medir la cantidad de cada materia prima con una báscula, pero las ordenes de producción no están estandarizadas, razón por la cual no siempre se obtiene la cantidad de producto deseada, se presentan desviaciones cercanas al 2%.

Cuando no se consiguen materias primas con el tamaño de partícula deseado se procede a la molienda, principalmente de pigmentos que deben ir mezclados de

forma homogénea con el vehículo ligante, en la actualidad la empresa realiza este proceso en un molino tricilindrico que genera 200 g de pérdidas por cada 10 Kg alimentados, debido a la finura del polvo o materiales que los hace muy volátiles.

En la línea de producción actual se cuenta únicamente con un tanque agitado donde se elabora los diferentes tipos de pintura que maneja Alfachem, además de tener solo un aspa para todas las mezclas, en ese mismo tanque, finalizado el proceso de producción el remanente de producto que queda es lavado con solventes y posteriormente almacenado para realizar futuras producciones.

El tanque agitado fue construido sin verificar los parámetros de diseño (velocidad tangencial, dimensiones del tanque y del agitador) por lo que no es el adecuado para todos los productos, lo que conlleva a que durante el proceso se presenten algunos cambios indeseables en el mismo, tales como el cambio de viscosidad; generado por el incremento de temperatura a causa de la rápida agitación donde el solvente tiende a volatilizarse fácilmente. En algunas ocasiones se generan productos que no cumplen con los estándares básicos de calidad, como pinturas que se polimerizan generando grumos, sedimentaciones, o pigmentos dispersos parcialmente, etc. Cuando esto sucede en la mayoría de los casos el producto es desechado.

Una vez finalizada la dispersión de todas las materias primas, la mezcla pasa por la operación unitaria de filtración, luego se procede a sellar y etiquetar los envases, todo este procedimiento se realiza de forma manual y actualmente se están desarrollando pruebas para la automatización de tal proceso.

En cuanto al área de la planta **Figura 4** y **5** se puede observar que al estar mezcladas las líneas de producción se presenta una mala distribución de la planta, lo que desencadena la congestión, el desorden, y la acumulación de materiales en proceso. Los extensos recorridos para el transporte de producto entre la zona de producción-ensado y la zona de grafado-embalaje generan retrasos promedios del 15% en el tiempo total del proceso.

Durante la producción se ensucian algunos implementos que posteriormente se lavan en un cárcamo (rejilla de profundidad de piso), este cuenta con una trampa de grasas que retira lodos y sólidos del agua residual, sin embargo el lavado genera acumulación de agua, humedad y malos olores en las zonas contiguas al área dispuestas para el lavado.

De acuerdo a lo anterior se identificaron los puntos más críticos del proceso que afectan directamente la calidad del producto conforme a la descripción del mismo y del diagnóstico realizado correspondiente al primer objetivo, con lo que se da por concluida la primera fase del proyecto. A partir de la información obtenida se da paso a describir pautas o recomendaciones que mejorarían el proceso y con ello las propiedades de las pinturas, además se procede a establecer y posteriormente evaluar las posibles modificaciones que se realizarían al producto.

3. ESTUDIO DE ALTERNATIVAS PARA LA MEJORA EN LA CALIDAD DE PINTURAS MULTIPROPOSITO AFACHEM

Para la mejora de las pinturas multipropósito de Alfachem no solo se tomó como medida innovar en la formulación de las mismas sino que además cambios alternativos dentro del proceso que pueden llegar a afectar la calidad de las pinturas. Es por ello que durante el desarrollo de esta fase se describirá de forma general algunas propuestas de mejora en el proceso, área de producción y la descripción del estudio con base a la literatura relacionada a componentes innovadores para la aplicación en recubrimientos, seleccionando según sus propiedades cual sería el adecuado para implementar en Alfachem.

3.1 PROPUESTAS DE MEJORA AL PROCESO DE PRODUCCIÓN

De acuerdo a lo descrito en el diagnóstico se propone que durante la recepción de materias primas se realice un control de calidad para asegurar que las características más importantes de estas cumplan con los estándares pre establecidos por Alfachem y disminuir las posibles variaciones en la calidad del producto. Se describe una posible metodología para esta operación en el **Anexo A**, cabe mencionar que realizar un control de calidad significaría una inversión en equipos y personal capacitado para realizar las pruebas.

Como primera medida la estandarización de órdenes de producción es necesaria para lograr que desde el inicio de la producción de las pinturas se garantice la calidad con la que el producto debe realizarse y se disminuyan las variaciones que puedan presentarse, evitando sobre costos y el incremento en los tiempos del proceso, es por ello que se establece en el **Anexo B** la metodología general para la realización de las ordenes de producción.

Un factor importante en los sobrecostos son las pérdidas durante la molienda, además de que el tamaño de partícula es de importancia en el proceso, por lo cual se recomienda el cambio de equipo. Una opción para ello podría ser un molino de micro esferas, el cual realiza la molienda en un tambor reduciendo así las pérdidas del pigmento por la alta volatilización, además de garantizar la uniformidad en el tamaño de partícula obtenido.

También es imperativo la clasificación de las líneas de producción para las pinturas, contando con diferentes tanques de proceso que sean adecuados para los productos; es decir que cuenten con un sistema de enfriamiento, placas deflectoras y aspas acordes al tipo de producto; su número estará determinado agrupando pinturas con características similares. En cuanto a los residuos que quedan como remanente en los tanques que ya se aprovechan, es recomendable

que finalizado el proceso sea inmediatamente almacenado para ser usado en la siguiente producción.

Estos cambios por si solos podrían estandarizar la calidad de las pinturas Alfachem, además de disminuir sobre costos y un menor tiempo en la producción de éstas, también evitar al máximo pérdidas tanto en materia prima como en productos que en la actualidad se rechazan.

3.1.1 Selección de Equipos. A partir de lo descrito en la fase anterior se puede establecer algunas mejoras que podrían darse en la selección de equipos adecuados para la operación en cuestión.

- **Molinos de micro esferas.** El molino de micro esferas es un equipo cilíndrico de rotación horizontal impulsado por la rueda dentada de borde, o vertical y fijo en el cual el motor genera la rotación de unas paletas que impulsan las esferas (tipo Atritor). Por lo general hay dos cámaras y una rejilla.

El material ingresa en la primera cámara a través de la entrada de alimentación. Dentro de la primera cámara, hay revestimientos de etapa, revestimientos de la ondulación, así como bolas de acero. La carcasa gira a fin de generar electricidad, y esta fuerza atrae las bolas a una cierta altura, luego las bolas se despliegan por gravedad haciendo que el impacto sea la fuerza que genera la molienda del material.

Después de la molienda primaria, materiales entran en la segunda cámara a través de la pantalla de la segregación. En la segunda cámara, hay revestimientos de piso y esferas de acero, después de la molienda secundaria, el material se descarga.

La alternativa comercial es la que se aprecia en la **Figura 6** esta máquina tiene un valor de \$ 5.100.000 y está compuesta por la parte de alimentación, parte de descarga, la rotación y la parte motriz parte (reductor, pequeño engranaje de conducción, motor eléctrico y de control eléctrico). El eje hueco se adapta a la pieza de acero fundido y el forro es desmontable. El tambor está equipado con revestimiento resistente al desgaste, que tiene buena resistencia al desgaste. La máquina se encuentra con condiciones de funcionamiento estable, cuenta con una capacidad de trabajo de 45 Kg/h donde se obtiene un tamaño de partícula de 0.074 mm.

Figura 6. Molino de micro esferas



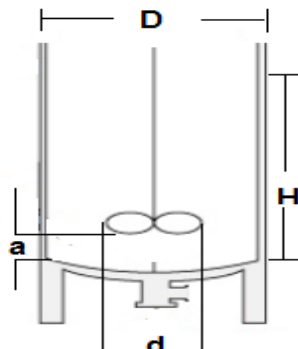
Fuente: Alibaba Mini Ball Mill

Para la capacidad de trabajo del molino hay que tener en cuenta la relación entre la masa de las esferas y la masa del material a moler, para lo cual la relación entre las bolas y el material a moler según la bibliografía es de 10:1 y de 20:1.

Se seleccionó una relación de 10:1 con el fin de evitar incrementos de temperatura; ya que a mayor número de micro esferas mayor número de colisiones, lo cual resulta en un incremento de temperatura en el interior del molino. Además se debe tener en cuenta el volumen que ocupan los elementos moledores (micro esferas) y el espacio vacío existente entre cada uno de ellos dentro del tambor, la bibliografía recomienda un volumen total ocupado por las micro esferas del 38%. Se planteó que el material de los elementos moledores y del tambor sea el mismo tipo de material resistente a los golpes y así evitar contaminación.

- **Tanque Agitado.** Un proceso de gran importancia en la producción de pinturas es la dispersión, por ello se describe a continuación la opción de un tanque de mezcla:

Figura 7. Tanque de Mezcla.



Fuente: Autores

En la figura anterior se aprecia el tanque de producción de pinturas cuyas medidas son: H= 0,9m; D= 0,6m; a= 0,15m; d=0,3m

Para el dimensionamiento de un agitador tipo Cowless se conoce que el diámetro del disco debe estar entre $\frac{1}{2}D$ y $\frac{1}{3}D$ y se representa con la letra d, el nivel del material a agitar debe estar entre d y 2d se representa con la letra H y la distancia entre el disco Cowless y el fondo del tanque debe ser $\frac{1}{2}d$ se representa con la letra a.

De acuerdo a las medidas presentadas el nivel de producto para este mezclador tipo Cowless se está excediendo, lo que podría generar baja dispersión al tener que mover un exceso de producto, para asegurarse que el mezclador funcione de la manera correcta se procede a calcular la velocidad de agitación. Se ha determinado de forma práctica que la velocidad tangencial óptima es de 15 a 17 m/s.¹⁰ El cálculo se puede hacer fácilmente mediante la expresión:

Ecuación 7. Velocidad Tangencial de agitación

$$V_t = \frac{RPM \times d\pi}{60}$$

$V_t = 18,85$ m/s; RPM = 1200

Fuente: ibíd.¹⁰

La velocidad tangencial calculada está un poco por encima del parámetro de comparación teórico, como es proporcional a los RPM la velocidad para una máxima dispersión debería ser de alrededor de 1000 rpm, lo que haría necesario el uso de un moto reductor.

3.1.2 Distribución de planta. En las áreas de producción el manejo de la materia prima y el producto terminado genera muchos desplazamientos y a su vez pérdida de tiempo, ya que las secciones de producción se ubican en el primer nivel, la sección de envases y etiquetado se encuentra en el segundo nivel. La empresa está en proceso de instalación de un elevador de carga para subir y bajar envases, producto terminado y demás materiales que necesiten moverse entre los niveles de la planta para evitar que los operarios se trasladen frecuentemente con material que podría ser peligroso para su integridad y la de la planta, sin embargo actualmente siguen laborando con tal orden que hace necesario la reubicación de las áreas de trabajo, una propuesta de ello puede ser como la que se plantea en el Layout del primer y segundo piso Ver **Figura 9 y 8**, la cual consiste en acomodar la sección de inyección del propelente en el segundo nivel, de esta forma los

¹⁰ CALVO CARBONELL Jordi. Pinturas Y Recubrimientos: Introducción a su tecnología. 2009. Pág. 16.

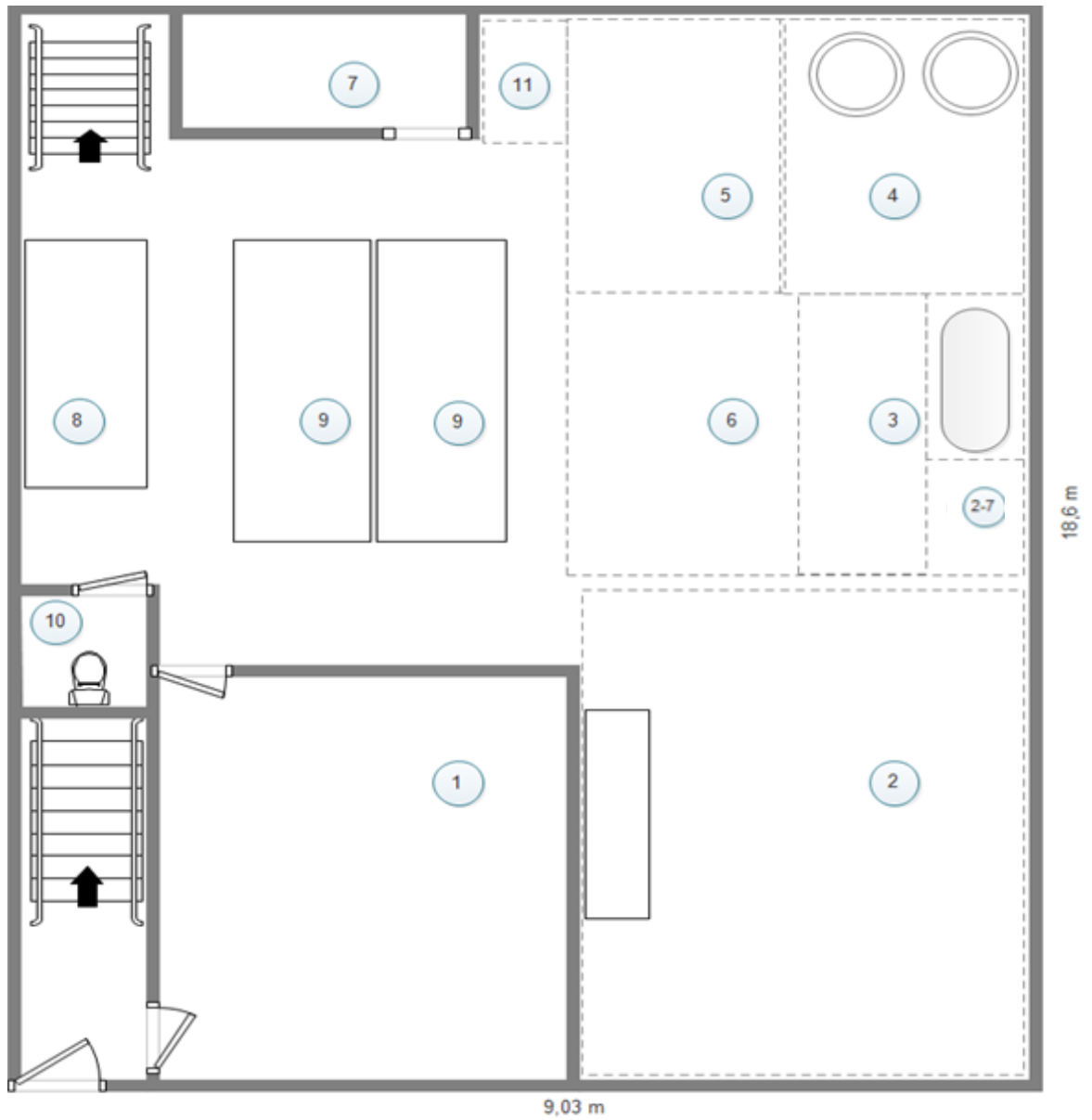
productos en general se envasaran, etiquetaran, embalaran y despacharan en el mismo piso lo que reduce los largos desplazamientos.

Durante la realización del proyecto se observó que los productos en presentaciones de 60 L en adelante por comodidad se envasan y etiquetan en el primer nivel lo que obstaculiza el paso, razón por la cual se tiene menor espacio para los trabajadores lo que puede significar sobreesfuerzos y posibles accidentes. Para solucionar este inconveniente se plantea acomodar la sección de despachos donde se organizan y revisan todos los pedidos antes de que salgan de la empresa en el primer nivel, de esta manera las presentaciones más grandes y pesadas de los productos se pueden ubicar donde no obstaculicen el paso.

En cuanto al área donde se encuentra el cárcamo para el lavado de implementos, se recomienda la instalación y uso de una poceta industrial al inicio de este, así evitar la acumulación de agua, humedad y malos olores en esta zona y en las contiguas a la misma.

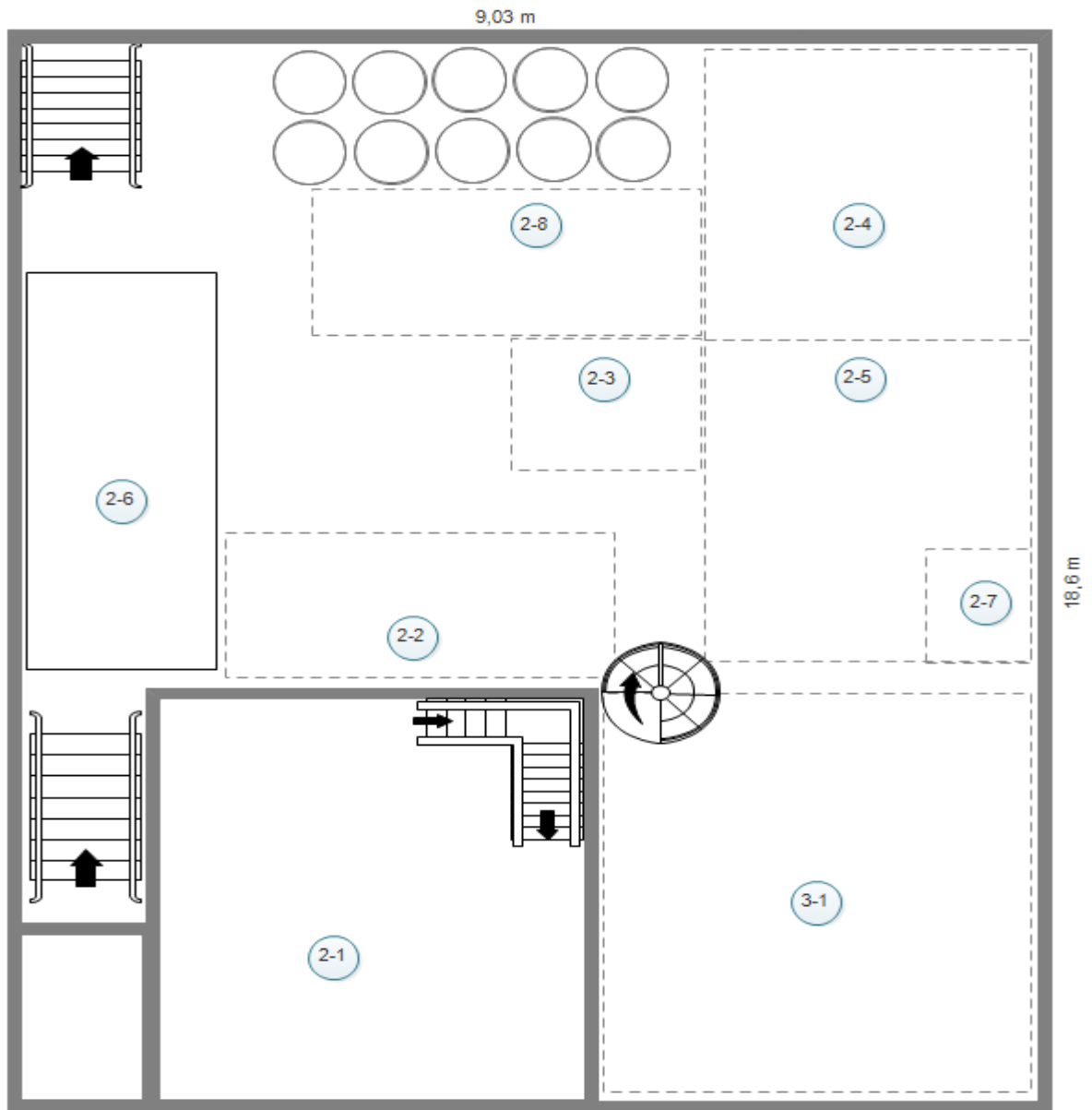
De esta forma las líneas de producción aun compartiendo espacios no desencadenaran congestión, desorden, y acumulación de materiales en proceso, reduciendo en gran medida la ineficiencia del espacio y el tiempo de despacho del producto.

Figura 8. Reorganización de Layout primer nivel.



PRIMER NIVEL	
Sector	Numero
Laboratorio	1
Zona de carga	2
Despachos	3
Área de producción aseo	4
Área de producción Mtto. Industrial	5
Área de producción pinturas	6
Cuarto de herramientas	7
Producto terminado (stock)	8
Materia prima	9
Baño	10
Bombas y tuberías hacia 2° piso	11

Figura 9. Propuesta de reorganización en áreas de producción segundo nivel.



SEGUNDO NIVEL	
Sector	Numero
Área administrativa	2-1
Área de embalaje	2-2
Área de etiquetado	2-3
Área de grafado	2-4
Área de inyección	2-5
Envases-cajas-válvulas	2-6
Elevador de carga	2-7

3.2 EVALUACIÓN DE ALTERNATIVAS PARA LA MEJORA DE LAS PINTURAS ALFACHEM

Alfachem en sus formulaciones para las pinturas multipropósito emplea principalmente inhibidores de corrosión metálicos basados en Zinc y Cromo, también maneja primordialmente las resinas epóxicas, además de catalizadores de curado compuestos por poliamidas e infinidad de aditivos según el tipo de pintura. Debido a ello se pretende estudiar alternativas de mejora que actualmente tienen un fuerte énfasis en el desarrollo de recubrimientos funcionales e inteligentes, por un lado hay una necesidad de recubrimientos más avanzados y por el otro lado, existe la necesidad de responder a las nuevas aplicaciones de alta tecnología.

Los últimos desarrollos proponen recubrimientos con pocos compuestos orgánicos volátiles, así como polímeros inteligentes y de recuperación automática o la modificación de las matrices de recubrimiento para la inclusión de cargas a través de la manipulación química.

3.2.1 Inhibidores. En el sector de protección contra la corrosión los inhibidores o pigmentos anticorrosivos a base de metales pesados como el cromo y sus derivados se han ido reemplazando desde el siglo pasado por alternativas menos tóxicas y ambientalmente estables. Los fosfatos, molibdatos, silicatos, nitratos, etanolaminas, polímeros conductores, etc. son algunos de los compuestos que ha sido la opción más amigable para el desarrollo de recubrimientos con bondadosas propiedades. De allí el interés en el estudio de algunos de estos.

3.2.1.1 Fosfato Molibdato De Zinc Organofilizado. Desde hace algunas décadas el fosfato de zinc ha sido el pigmento estándar no tóxico usado en lugar de cromatos¹¹. Desde entonces inicia la búsqueda en mejorar el comportamiento de protección de los fosfatos de zinc desarrollándose la "Segunda generación" de pigmentos a base de este mismo, esto se da a partir de la adición de elementos tales como molibdeno o aluminio¹². Esta segunda generación de pigmentos se origina con el objetivo de encontrar sinergias en las propiedades inhibidoras de la corrosión de fosfatos y otros materiales como el molibdeno, llamándose así pigmentos fosfomolibdatos.

¹¹ R. ROMAGNOLI, V.F VETERE, Heterogeneous Reaction between Steel and Zinc Phosphate Corrosion Science. (NACE) 51 (2)(1995) 116-123.

¹² GIMENO M.J, S. CHAMORRO, R. MARCH, E. ORO, P. PÉREZ, J. GRACENEA, J. SUAY. Anticorrosive properties enhancement by means of phosphate pigments in an epoxy 2k coating. Assessment by NSS and ACET. Progress in Organic Coatings [Base de datos en línea] Volume 77, mayo 2014. Pag. 2024–2030.

El fosfomolibdato de zinc o fosfato molibdeno de zinc se ha convertido en una excelente alternativa a los inhibidores tóxicos debido a su comportamiento anticorrosivo similar al de los cromatos y mejor que Fosfatos de zinc no modificado. Este pigmento perteneciente a la segunda Generación de fosfatos de zinc es diseñado para mejorar la continuidad entre el pigmento inorgánico y los demás aglutinantes orgánicos¹³. Es un inhibidor blanco compuesto por fosfato y molibdato de zinc organofilizado que se caracteriza por su excelente desempeño y rentabilidad en sistemas a base de solvente y agua, siendo apto para aplicaciones de película fina.

Hace parte de una gama de pigmentos anticorrosivos a base de fosfatos modificados de alta eficacia que mejoran sus propiedades respecto a los productos convencionales, llamada serie 100 basados en una tecnología única patentada por la compañía Nubiola®. En esta gama serie 100 se encuentra el Nubirox 106 que es descrito como “la combinación de agregados esféricos y de tamaño pequeño de diminutas láminas de fosfato de zinc con molibdato de zinc y un tratamiento de superficie con Titanato orgánico”¹⁴. La composición química del pigmento es descrita en la **Tabla 4**.

Tabla 4. Componentes químicos de Nubirox 106.

Compuesto	% (peso)
% Trizinc bis(orto fosfato)	87-97
Óxido de zinc	1-10
Titanato orgánico	1-5
Tetraoxido de zinc y molibdeno	0,5-5

Fuente: J. MOLINA, M. PUIG, M.J. GIMENO, R. IZQUIERD, J.J. GRACENEA, J.J. SUAY. Influence of zinc molybdenum phosphate pigment on coatings performance studied by electrochemical methods. Progress in Organic Coatings [Base de datos en línea].

Entre los beneficios que destacan las propiedades de este pigmento inhibidor están:

- Mejor desempeño de la interfase pigmento ligante.
- Dispersión muy homogénea dentro de la película de revestimiento.
- mayor eficiencia en comparación al fosfato de zinc convencional, incluso a combinaciones bajas.

¹³ S.J. GARCÍA, M.T. RODRÍGUEZ, R. IZQUIERDO, J. SUAY, PROG. Evaluation of cure temperature effects in cathophoretic automotive primers by electrochemical techniques. Progress in Organic Coatings. [Base de datos en línea]. Volume 60, Issue 4, November 2007, Pages 303–311.

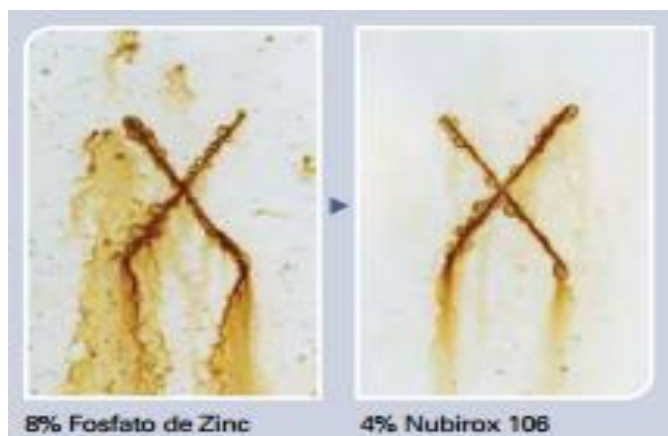
¹⁴ NUBIOLA. Company. [En línea]. <<http://www.nubiola.com/nubirox106.asp>>. [Consultado el 25 de marzo del 2016].

- Desarrollado para sistemas de agua y sistemas de solventes orgánicos.
- Adecuado para aplicaciones de capa delgada.

Muchas de sus propiedades pueden deberse a que el pigmento fosfomolibdeno de zinc produce un anión molibdato (MoO_4^{-2}) que actúa como un inhibidor anódico eficaz¹⁵ cuya capacidad para pasivar es sólo ligeramente inferior al anión Cromato. Entre todos los pigmentos a base de molibdato, fosfato de zinc es uno de los que registra las ventajas más altas debido a un efecto sinérgico entre los iones de fosfato y el molibdato¹⁶.

En el sector de recubrimientos el fosfomolibdato de zinc ha tenido gran auge debido a sus propiedades reportadas en la literatura, lo que desencadena en distintas pruebas experimentales que llegan a comprobar o reportar tales ventajas, una primera muestra de ello es claramente, la obtenida por la compañía Nubiola[®] quienes realizaron pruebas de exposición en cámara de Niebla salina por 192 horas a un acero laminado con imprimación estireno-acrítica aplicada en frío con un espesor seco de 35 micras.

Figura 10. Sustratos sometidos a exposición de Niebla salina.



Derecha; sustrato en sistema de agua con fosfato de zinc como pigmento inhibidor. Izquierda; sustrato en sistema de agua con Nubirox 106 como pigmento inhibidor.

Fuente: Nubiola[®]

¹⁵ FORSGREN A., Corrosion Control Through Organic Coatings, CRC Press, Boca Ratón (Florida), 2010.

¹⁶ YONG Zhiyi, ZHU Jin, QIU Cheng, LIU Yali. Molybdate/phosphate composite conversion coating on magnesium alloy surface for corrosion protection. Progress in Organic Coatings. [Base de datos en línea]. Volume 255, Issue 5, Part 1, 30 December 2008, Pages 1672–1680.

En la anterior figura se evidencia que el Nubirox 106 o fosfomolibdato de zinc presenta mejores propiedades contra la corrosión después de ser sometida a la exposición salina a pesar del bajo porcentaje en peso que fue añadido en el sistema (4%) frente al fosfato de Zinc tradicional, demostrando mejor comportamiento en la inhibición del deterioro al que fue sometido.

De igual manera se reporta en la literatura estudios experimentales que buscan evaluar las propiedades del inhibidor en diferentes sistemas de recubrimientos, Gimeno, Chamorro, March, Oro, Pérez, Gracenea y Suay¹⁷ realizaron pruebas de Niebla salina con dos recubrimientos epóxicos que difieren en el pigmento; el primero tiene como pigmento inhibidor el fosfomolibdato de zinc de Nubiola o Nubirox 106 y el segundo fosfato de zinc estándar o N2, estos sustratos fueron expuestos durante 1100 horas, tiempo en el cual observaron una máxima protección contra la oxidación en el recubrimiento epóxico que contiene el pigmento Nubirox 106 contrario del Nubirox N2 que no muestra ninguna mejora de las propiedades y posiblemente, infieren los investigadores no es un buen pigmento para este aglutinante.

Los anteriores análisis a los que llegaron los autores se argumentan a partir de los resultados que obtienen de la adherencia, en el primer recubrimiento Nubirox 106 presenta mayor adherencia sobre el acero laminado en frío diferente del Nubirox N2, esto debido al porcentaje del área delaminada en el panel que se reduce drásticamente de acuerdo con el aumento del contenido de Nubirox 106, también se relacionan los resultados con el alto rendimiento del aglutinante (recubrimiento epoxi) de baja permeabilidad y adhesión al sustrato. De esta manera concluyen que el Nubirox 106 permite un buen rendimiento anticorrosivo en proporciones bajas (mucho mejor con un contenido de 6 % de pigmento), en cantidades más altas podrían mostrar un mejor rendimiento con exposiciones más largas de ensayo en niebla salina como sugiere la de ligera cantidad que se agregó y mejoro la adhesión.

Por otro lado destacan otra propiedad del fosfomolibdato de zinc donde evalúan el comportamiento de este pigmento en pinturas alquídicas comparando en igual sistema el fosfato de zinc y Cromato de zinc. De esta manera indican que la especie activa del inhibidor de este pigmento de segunda generación es el anión de molibdato, que se cree re-pasiva las picaduras de corrosión en acero. Lo anterior es reportado por Bittner y compañeros de trabajo¹⁸. De esta manera varias investigaciones han reportado el uso de fosfato molibdeno de zinc como un

¹⁷ GIMENO M.J, S. CHAMORRO, R. MARCH, E. ORO, P. PÉREZ, J. GRACENEA, J. SUAY. Anticorrosive properties enhancement by means of phosphate pigments in an epoxy 2k coating. Assessment by NSS and ACET. Progress in Organic Coatings [Base de datos en línea] Volume 77, mayo 2014. Pag. 2024–2030.

¹⁸ A. GERHARD, A. BITTNER, J. COAT. Technology. 58 (740) (1986) 59–65.

pigmento anticorrosivo no tóxicos en epoxi, poliéster y sistemas acrílicos¹⁹ con resultados favorables para cada sistema, demostrando la versatilidad de este pigmento en diferentes tipos de recubrimientos anticorrosivos.

Teniendo grandes resultados de desempeño contra la corrosión por parte del fosfomolibdeno en diferentes sistemas, esta puede hacer parte de infinidad de formulaciones con aditivos u otros compuestos que conformen la totalidad del recubrimiento, si estos no afectan las propiedades inhibitoras de corrosión ya establecidas del fosfomolibdeno de zinc. Tal evaluación se realizó a dos recubrimientos A y B que están formulados como se especifica en la **Tabla 5**.

Tabla 5. Formulaciones de recubrimientos A y B.

Material	A (%)	B (%)
Resina	46,2	46,2
Agente de entrecruzamiento	2,6	2,6
TiO ₂	30	30
Sulfato de bario	16,9	1,9
Agente desgasificante	3	3
Agente nivelante	0,5	0,5
Benzoina	0,3	0,3
Cera de poliamida	0,3	0,3
Cera de TFPE	0,2	0,2
Fosfato de zinc y molibdeno	-	15
Total	100	100

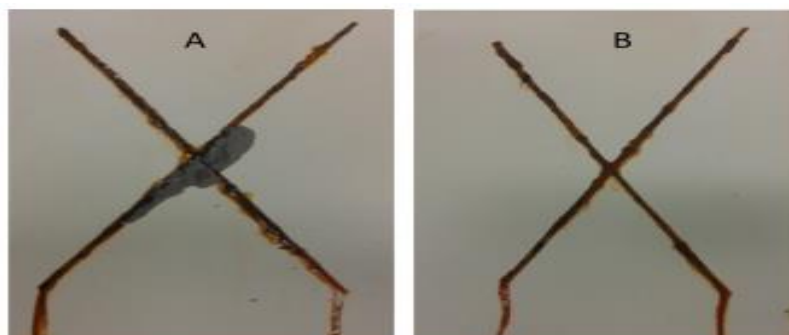
Fuente: J. MOLINA, M. PUIG, M.J. GIMENO, R. IZQUIERD, J.J. GRACENEA, J.J. SUAY. Influence of zinc molybdenum phosphate pigment on coatings performance studied by electrochemical methods. Progress in Organic Coatings [Base de datos en línea].

Se puede apreciar por la Tabla anterior que el recubrimiento A no posee fosfato molibdeno de zinc mientras que B si contiene el pigmento y ambos tipos poseen aditivos iguales, los autores proceden a realizar pruebas de corrosión acelerada con exposición por 264 horas de Niebla Salina.

Para la prueba de niebla salina el recubrimiento A logro resistir 100 h de cámara salina hasta que se produjo fallo por delaminación, esta se compara con las 264 h de exposición que tuvo el recubrimiento B hasta fallo por el mismo fenómeno del recubrimiento A. Ver **Figura 11**.

¹⁹ B. DEL AMO, L. VÉLEVA, A.R. DI SARLI, C.I. ELSNER, Performance of coated steelsystems exposed to different media, Prog. Org. Coat. 50 (2004) 179–192,

Figura 11. Sustratos con recubrimientos A y B expuesto en cámara salina.



Fuente: Ibíd.

Los resultados en la cámara salina confirmó para los autores la mejora en las propiedades de fosfomolibdato de zinc cuando se añade junto con otros aditivos, especialmente en las propiedades de barrera y la acción de la inhibición de pigmento, también llegan a establecer que las propiedades del anticorrosivo están asociadas con el proceso de mover iones y especies activas a la interfaz del sistema impidiendo la corrosión.

Otras aplicaciones para la protección metálica con este pigmento se encuentra en galvanizados como la expuesta por *Bi-Lan Lin, Jin-Tang Lu, Gang Kong*²⁰ donde describen una técnica de post-sellado con molibdeno para recubrimientos de fosfato de zinc con inmersión caliente en acero galvanizado, técnica que de acuerdo a pruebas realizadas como polarización potenciodinámica, medición de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) y ensayo de niebla salina neutra (NSS) establecen que la película de molibdato se forma en los poros de la capa de fosfato y no se forman grietas en la película de molibdeno. Los revestimientos compuestos compactos y continuos de capa de fosfato y películas de molibdato se formaron en la superficie de zinc, lo que resulta en la inhibición tanto en procesos anódicos y catódicos de la corrosión de zinc notablemente.

Por sus propiedades ampliamente evaluadas, su versatilidad en diferentes sistemas de recubrimientos, considerable tolerancia con diversidad de aditivos y ambientalmente amigable el fosfomolibdeno de zinc o Nubirox 106 se plantea como una propuesta o alternativa de mejora para las pinturas Alfachem.

3.2.1.2 Polianilina. Los estudios expuestos a continuación demuestran que los inhibidores a base de metales siguen superando a los diferentes materiales alternativos que se han probado con excepción de los polímeros conductores, ya

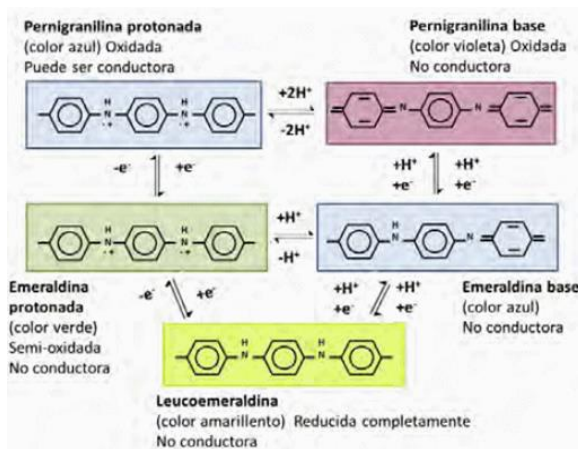
²⁰ BI-LAN LIN, JIN-TANG LU, GANG KONG. Effect of molybdate post-sealing on the corrosion resistance of zinc phosphate coatings on hot-dip galvanized steel. *Corrosion Science* 50. (2008) Pág. 962–967.

que el uso de estos por si solos o en combinación con otros inhibidores presenta grandes ventajas en las propiedades mecánicas y químicas de los recubrimientos.

De los polímeros conductores, la Polianilina (PANI) es de considerable interés en investigación por la versatilidad de aplicaciones tecnológicas que tiene este material en diversos campos particularmente relacionados con sus propiedades conductoras, estabilidad ambiental, el relativo bajo costo y facilidad de síntesis, su reversibilidad de dopado, des-dopado y re-dopado químico, lo que hace a este polímero un prometedor candidato para varias aplicaciones tecnológicas como la protección contra la corrosión de los metales, las baterías recargables, los capacitores, los actuadores y los sensores.

La Polianilina es un polímero orgánico conjugado, producto de la polimerización oxidativa de la anilina en medio ácido, que generalmente presenta conductividad electrónica debido a la deslocalización de carga en su estructura²¹. Esta puede ser obtenida en tres estados de oxidación que se diferencian no solo por sus propiedades conductoras sino que también por presentar electrocromismo, en la **Figura 12** se presentan los tres estados de oxidación: la forma oxidada (Pernigranilina), un estado de oxidación intermedio (Esmeraldina) y la forma reducida (Leucoesmerladina).

Figura 12. Estructura de la Polianilina en diferentes estados de oxidación con los equilibrios ácido-base.



Fuente: Ibíd.²²

²¹ GOSPODINOVA, N.; TERLEMEZYAN, L. Conducting polymers prepared by oxidative polymerization: polyaniline. Progress in Polymer Science. [en línea] 1998. Disponible en http://pirg.ch.pw.edu.pl/instrukcje/conductive_polymers-pani.pdf > [Fecha de consulta 5 de marzo de 2016].

²² OLIVA, CODEGHINI, QUIROZ, ROSALES. Uso de películas de Polianilina (PANI) sobre aceros al carbono como protector contra la corrosión y sensor de hidrógeno. Revista de la facultad de ingeniería. Universidad central de Venezuela. 2011.

Entre las aplicaciones anteriormente nombradas el sector de los recubrimientos anticorrosivos es muy amplio, ya que a partir de los polímeros conductores se puede proveer protección de sacrificio catódico además de barrera física contra cualquier ambiente agresivo, pues se ha evidenciado que al exponerse el sustrato a un ambiente corrosivo y como resultado de daños en el sistema del recubrimiento las propiedades de sacrificio del polímero conductor inhiben los procesos de corrosión incluso en concentraciones muy bajas (0,1% p/p) y de este modo protege la estructura del deterioro acelerado²³. Este material brinda una protección adecuada con solo una capa en comparación a los sistemas tricapa tradicionales, que ofrecen ahorros sustanciales tanto en costos de material como de aplicación.

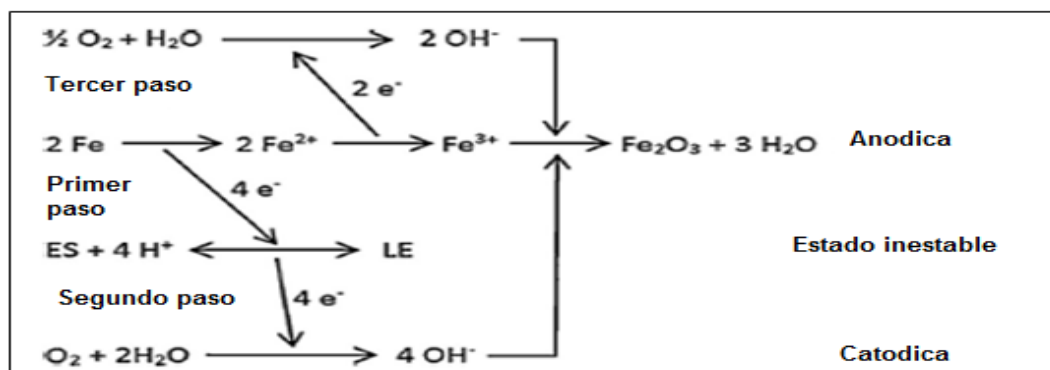
Estos prometedores comportamientos son atribuidos a la elevación del potencial de corrosión junto con una capa de pasivación de protección a partir de las propiedades redox de la PANI²⁴. El mecanismo de pasivación del metal puede deberse al efecto catalítico de la PANI, como se indica en la **Figura 13**, el acero es directamente oxidado a un estado férrico, donde se forma óxido férrico y actúa como una capa pasivante. *“Este proceso de oxidación es directamente acelerado por PANI proporcionando un estado férrico en vez de hierro ferroso, el que es soluble en agua. El poder de oxidación de la PANI es característico por el tipo de agente dopante”*²⁵.

²³ M. KOHL, A. KALEDOVÁ. Effect of polyaniline salts on the mechanical and corrosion properties of organic protective coatings. Progress in Organic Coatings [Base de datos en línea] Volume 86, September 2015, Pages 96–107 [fecha de consulta 15 de marzo de 2016] Disponible en ScienceDirect ELSEVIER databases.

²⁴ L. LV, S. YUAN, Y. ZHENG, B. LIANG, S.O. PEHKONEN, Surface Modification of Mild Steel with Thermally Cured Antibacterial Poly(vinylbenzyl chloride)–Polyaniline Bilayers for Effective Protection against Sulfate Reducing Bacteria Induced Corrosion. Industrial & Engineering Chemistry Research. Citado por: Y. ZHAO, Z. ZHANG, L. YU, Q. TANG, Electrospinning of polyaniline microfibers for anticorrosion coatings: An avenue of enhancing anticorrosion behaviors. Synthetic Metals. [Base de datos en línea] Volume 212, February 2016, Pages 84-90 [fecha de consulta 31 de marzo de 2016] Disponible en ScienceDirect ELSEVIER databases.

²⁵ B. WESSLING, Scientific and commercial breakthrough for organic metals. Synthetic Metals [Base de datos en línea] volume 85 (1997). pages 1313-1318 [fecha de consulta 17 de marzo de 2016] disponible en ScienceDirect ELSEVIER databases.

Figura 13. Descripción esquemática del efecto de pasivación catalítica de la PANI.



Fuente: B. WESSLING, Scientific and commercial breakthrough for organic metals. Synthetic Metals [Base de datos en línea] volume 85 (1997). pages 1313-1318 [fecha de consulta 17 de marzo de 2016] disponible en ScienceDirect ELSEVIER databases.

Los estudios previos realizados durante la última década no solo describen las propiedades anteriormente especificadas de la Polianilina en los recubrimientos anticorrosivos sino que además comparaciones entre los inhibidores usados comúnmente y posibles relaciones entre diferentes mezclas de inhibidores, todos estos exponen resultados de corrosión acelerada usando cámaras de intemperismo, salinas, de atmosfera modificada y equipos de medición electroquímica tales como técnica de polarización lineal y espectroscopia de impedancia electroquímica basados en normas internacionales principalmente las normas ASTM mas concernientes para la evaluación de recubrimientos anticorrosivos en superficies metálicas.

Ejemplo de ello puede verse en el artículo publicado por Baldissera & Ferreira²⁶ donde obtienen resultados de un primer anticorrosivo de base epòxica con diferentes inhibidores en una concentración del 0,5% en peso y clasificados de la siguiente manera:

- P1- primer con inhibidor de fosfato de zinc.
- P2- primer con inhibidor de Cromato de zinc
- P3- primer con inhibidor de polianilina base esmeraldina.
- P4- primer con inhibidor de polianilina sal esmeraldina dopada con HCl.

²⁶ A.R.F. BALDISSERA, C.A. FERREIRA, Coatings based on electronic conducting polymers for corrosion protection of metals. Progress in Organic Coatings[Base de datos en línea] volume 75 (2012). pages 241-247 [fecha de consulta 31 de marzo de 2016] disponible en ScienceDirect ELSEVIER databases

P5- se tomó como un blanco tiene todo a excepción de inhibidor de corrosión.

P6- primer con inhibidor de Polianilina sal esmeraldina sulfonada.

P7- primer con inhibidor de fibras de Polianilina.

En la **Tabla 6** se presentan los resultados de la prueba de adhesión ASTM donde añadieron dos capas de primer a cada probeta, en los resultados se observa que la adhesión disminuye al agregar cualquier tipo de pigmento pero que disminuye en mayor cantidad para el recubrimiento con fibras de Polianilina en el cual se removió cerca del 35 % del recubrimiento.

Tabla 6. Pruebas de Adhesión

Primer	Classification ^a
P1-PhoZn	3B
P2-ChroZn	3B
P3-PAniEB	3B
P4-PAniES	3B
P5-Blank	4B
P6-SPAN	3B
P7-PAniFB	2B

Fuente: Ibíd. ²⁵

En este mismo artículo presentan los resultados de las mediciones de la resistencia electroquímica por el método de polarización lineal luego de mantener las probetas sumergidas en una solución al 5% de NaCl por un tiempo determinado como se muestra en la **Tabla 7**, en esta se aprecia que el Cromato de zinc es el inhibidor que presenta mayor resistencia a la corrosión con respecto al tiempo seguido por la polianilina sulfonada y las fibras de la misma. Es de destacar en los resultados obtenidos por este estudio que la Polianilina en la forma base esmeraldina presento el peor comportamiento frente a la corrosión, fenómeno que es atribuido a una mala dispersión de las partículas de PANI en el recubrimiento ya que este tipo de polianilina presenta pobre solubilidad en solventes polares y apolares por lo que puede presentar precipitación o aglutinamiento en la mezcla.

Tabla 7. Valores de resistencia a la polarización.

Tiempo(h)	24	504	696	840	936	1344	1464	1728
Primer	Resistencia (Ωcm^2) ^a							
P1	∞	∞	∞	3.0×10^7	-	-	-	-
P2	∞	∞	∞	∞	∞	∞	∞	∞
P3	2.7×10^8	-	-	-	-	-	-	-
P4	∞	∞	4.5×10^7	-	-	-	-	-
P5	∞	6.0×10^6	-	-	-	-	-	-
P6	∞	∞	∞	∞	∞	∞	9.0×10^7	-
P7	∞	∞	∞	∞	8.5×10^8	-	-	-

Fuente: A.F. BALDISSERA, C.A. FERREIRA, Coatings based on electronic conducting polymers for corrosion protection of metals. 2012. Pág. 241-247.

De acuerdo a lo anterior es importante tener como prerrequisito en la síntesis de los recubrimientos altamente eficientes contra la corrosión dispersar homogéneamente las microestructuras de PANI, ya que una mala dispersión generara zonas sin PANI y defectos en la superficie para esto varios investigadores han demostrado que la polianilina a simple vista se solubiliza pero al analizar de manera más estricta solo presenta una mezcla coloidal en la cual las nano estructuras de PANI están dispersas.

En cuanto a la concentración de PANI en la cual las propiedades anticorrosivas son mejores; diversos estudios han expuesto el hecho de que no solo depende del tipo de PANI si no de la resina y demás aditivos usados en la formulación de la pintura, como lo discuten *Grgur, Elkais, Gvozdenović, Drmanić, Trišović y Jugović*²⁷ connotando que la mejor concentración para el producto utilizado está cercana al 5%, a esta conclusión llegaron luego de realizar pruebas de inmersión y verificar el grado de corrosión que presentan las muestras, esto se puede apreciar en la **Figura 14** donde el producto al que se agregó el 5% en peso de PANI presenta mejoras significativas en la protección contra la corrosión, pues hay poca formación de óxido en la superficie donde se realizó el defecto, sin embargo el producto al que se agregó 10% en peso de PANI presenta mayor protección anticorrosiva que el mismo producto sin PANI.

Figura 14. Imágenes de las probetas de acero después de 80 h de inmersión en 3% NaCl.



Fuente: *Ibíd.*²⁶

En este mismo artículo se realizaron las mediciones electroquímicas y pruebas en cámara de humedad a recubrimientos modificados con Polianilina sal esmeraldina y esmeraldina base sintetizadas por vía química y electroquímica con el objetivo de comprobar cuál de estas presenta mejores propiedades anticorrosivas, llegando a la conclusión que la PANI en forma de sal esmeraldina expone mejoras en la protección de la corrosión y que la sintetizada de forma química es la que

²⁷ B.N. GRGUR, A.R. ELKAIS, M.M. GVOZDENOVIĆ, S.Ž. DRMANIĆ, T.LJ. TRIŠOVIĆ, B.Z. JUGOVIĆ, Corrosion of mild steel with composite polyaniline coatings using different formulations. *Progress in Organic Coatings* [Base de datos en línea] Volume 79, February 2015, Pages 17–24 [fecha de consulta 1 de abril de 2016] disponible en ScienceDirect ELSEVIER databases.

mejores propiedades anticorrosivas manifiesta, esto concuerda con los resultados obtenidos por Baldissera y Ferreira presentados anteriormente.

En el artículo de Armelin, Aleman e Iribarren²⁸ se evalúa la comparación de recubrimientos epóxicos modificados con Polianilina en forma de sal esmeraldina y esmeraldina base a una concentración del 0,3 % en peso contra un recubrimiento epóxico con el 10% en peso de fosfato de zinc, la diferencia en estos resultados es que encuentran una mayor protección a la corrosión con la base esmeraldina como se puede apreciar en la **Figura 15**.

Figura 15. Panel después de 720 h en cámara salina.



Fuente: *Ibíd.*²⁷

En la bibliografía se encuentra que la concentración crítica en volumen de este pigmento anticorrosivo es de alrededor de 24%²⁷, pero el uso de la PANI en recubrimientos presenta diferentes rangos óptimos, Kalendová, Veselý, Sapurina, Stejskal²⁹ presentan resultados en pruebas de corrosión acelerada para recubrimientos de resina epóxica y de Polianilina dopada con ácido fosfórico en diferentes concentraciones como se pueden apreciar en la **Tabla 8**.

Tabla 8. Formulaciones con PANI en resinas epóxicos

CPV _{PANI} (vol%)	PANI (masa%)	resina Epoxy-éster (masa%)
3	2.34	97.66
5	3.94	96.06
10	7.94	92.06
15	12.05	87.95
20	16.27	83.73
24	19.69	80.31

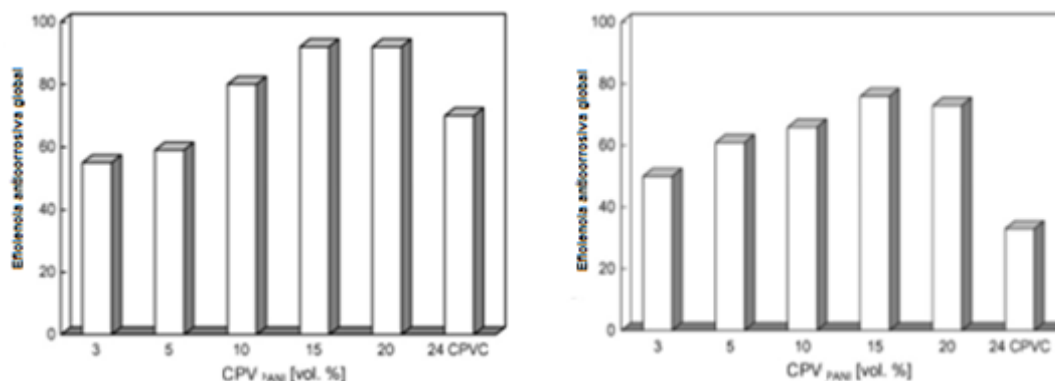
Fuente: *Ibid*²⁸

²⁸ ARMELIN Elaine, ALEMÁN Carlos, IRIBARREN Jose Ignacio, Anticorrosion performances of epoxy coatings modified with polyaniline: A comparison between the emeraldine base and salt forms. *Progress in Organic Coatings* [Base de datos en línea] Volume 65, April 2009, Pages 88–93.

²⁹ A KALEDOVÁ, D VESELÝ, I SAPURINA, J STEJSKAL, Anticorrosion efficiency of organic coatings depending on the pigment volume concentration of polyaniline phosphate. *Progress in Organic Coatings* [Base de datos en línea] Volume 63, September 2008, Pages 228-237 [fecha de consulta 1 de abril de 2016] disponible en ScienceDirect ELSEVIER databases.

Estas pruebas fueron llevadas a cabo según las normas ASTM más concernientes para la evaluación de recubrimientos anticorrosivos y para apreciar de forma más simple las comparaciones se compilaron los resultados en el **Grafico 1**, donde se aprecia que la concentración de PANI en la cual se presenta mayor protección contra la corrosión es al 15% en volumen.

Grafico 1. Resumen de resultados para recubrimientos epóxicos modificados con PANI.



A la izquierda resultados de cámara de niebla salina, a la derecha resultados en cámara de condensación.

Fuente: Ibíd.²⁸

Así como algunos autores indican que la mejor concentración de PANI está entre el 10%-20% en volumen los estudios llevados a cabo por Khol y Kalendova³⁰ demuestran que independiente del tipo de dopante utilizado las mejores propiedades mecánicas y anticorrosivas se dan en un rango de concentración en volumen entre 0,1 y 5%, por lo que es lógico interpretar que este punto donde mejoran las propiedades del recubrimiento dependen de las interacciones físicas y químicas entre el inhibidor y los demás componentes de la pintura.

En el sector de recubrimientos como inhibidores de corrosión comúnmente se usan la forma esmeraldina de la Polianilina tanto la base esmeraldina que es aislante como la sal esmeraldina que es la única forma conductora de PANI, sin embargo, estas formas de PANI tienen el inconveniente de pobre procesabilidad y solubilidad en solventes orgánicos comúnmente usados. Con el fin de mejorar las propiedades de la PANI han realizado diversos estudios que revelan la dependencia en gran medida del método de síntesis, tipos de dopantes, oxidantes y el sistema de solvente usado durante su síntesis.

³⁰ M. KOHL, A. KALEDOVÁ. Effect of polyaniline salts on the mechanical and corrosion properties of organic protective coatings. Progress in Organic Coatings [Base de datos en línea] Volume 86, September 2015, Pages 96–107 [fecha de consulta 15 de marzo de 2016] Disponible en ScienceDirect ELSEVIER databases.

Ejemplo de ello es lo reportado por Bay, Armes, Pickett y Ryder³¹ donde la procesabilidad de la polianilina fue mejorada significativamente al co-polimerizarla en un surfactante modificado. El ácido dodecibencensulfónico ha surgido como un prometedor dopante y surfactante que ha sido frecuentemente aplicado en diferentes protocolos para la síntesis de polianilina soluble. La solubilidad de la PANI, dopada con ácido dodecibencensulfónico o ácido alcanfor sulfónico, en cloformo y xileno han sido reportadas³².

Teniendo en cuenta los estudios previos se propone el uso de Polianilina en su forma de sal esmeraldina para modificar las pinturas de Alfachem en una concentración promedio del 2% CPV, sin embargo como la Polianilina que se consigue en el mercado es exageradamente costosa (alrededor de 73 US/5g)³³ se plantea no solo el uso de Polianilina sino la síntesis por vía química de este polímero, para el dopado lo mejor es que se realice con ácido fosfórico ya que se han hecho estudios del dopado de PANI con este ácido obteniendo buenos resultados, además que es económico, el menos peligroso que se usa en este proceso, no es de venta restringida y se usa frecuentemente en la empresa.

3.2.2 Aditivos. Los aditivos o cargas en las pinturas cumplen diferentes funciones, desde nivelar y cubrir imperfecciones de la superficie hasta mantener las propiedades físicas de la pintura, en la actualidad se han realizado incontables estudios para incorporar aditivos que cumplan con funciones mucho más relevantes como la capacidad de auto regenerarse en las zonas dañadas, facilidad de limpieza de las películas, reducir la permeabilidad de la película de recubrimiento y atrapar o liberar compuestos para reducir la liberación de agentes tóxicos al medio ambiente. Algunos de los aditivos más relevantes serán discutidos.

3.2.2.1 Bentonita. Una bentonita es una roca compuesta esencialmente por minerales del grupo de las esmécticas, la bentonita comercial es una arcilla dioctaédrica trilaminar rica en montmorillonita. Está formada esencialmente por silicatos aluminicos hidratados de estructura reticular aplanada.

³¹ R.F. BAY, S.P. ARMES, C.J. PICKETT, K.S. RYDER, Poly(1-vinylimidazole-co-4-aminostyrene): steric stabilizer for polyaniline colloids, Polymer [base de datos en línea] volume 32 (1991), pages 2456-2460, [fecha de consulta 7 de abril de 2016] disponible en ScienceDirect ELSEVIER databases.

³² Y. CAO, P. SMITH, A. J. HEEGER, Counter-ion induced processibility of conducting polyaniline and of conducting polyblends of polyaniline in bulk polymers Synthetic Metals [Base de datos en línea] Volume 48, 15 June 1992, Pages 91-97, [fecha de consulta 8 de abril 2016] disponible en ScienceDirect ELSEVIER databases.

³³ Sigma-Aldrich company [disponible en línea]
<<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/428329?lang=en®ion=CO>> [consultado el 22 de febrero de 2016]

Los hidróxidos de doble capa y otros intercambiadores de cationes como arcillas naturales zeolitas y bentonitas se han utilizado para almacenar los inhibidores de corrosión inorgánicos, liberando estos inhibidores por medio de mecanismos de intercambio de iones. Se ha investigado la capacidad de intercambio iónico y cinética de liberación de bentonitas y su capacidad para retrasar la delaminación catódica³⁴.

Las bentonitas son de gran interés en el sector de recubrimientos debido a su alta relación de aspecto lateral que promueve mejores propiedades de barrera cuando se dispersan en matrices poliméricas y a su capacidad de intercambio de iones, se ha demostrado que tienen una alta afinidad por los iones cloruro dando como resultado que actúen como captadores de estos. Cuando está presente en las zonas catódicas puede atrapar bien sea cloruros o aniones hidroxilo en un proceso de intercambio con el inhibidor intercalado lo que produce su liberación. Las dispersiones de estos materiales en matrices poliméricas pueden resultar en mejoras en las propiedades mecánicas y la capacidad de disipación de la tensión, además no dañan las propiedades de barrera de las matrices orgánicas como se ha demostrado en estudios recientes³⁵.

Se ha determinado que dentro de las propiedades que puede aportar la bentonita se destaca la formación de una barrera impermeable al entrar en contacto con la humedad lo que impide la inclusión de agua en la superficie del metal. Dentro de sus características para almacenar moléculas hay que resaltar que al ser soluble en pH ácidos, los gradientes de pH a causa de las reacciones redox, producen la liberación de las moléculas almacenadas lo que genera grandes expectativas para su uso como depósitos de inhibidores de corrosión y otros agentes que pueden reaccionar con la matriz para proteger la superficie del metal del deterioro acelerado producto de la corrosión, desde el punto de vista ambiental al no presentar exceso de agentes tóxicos libres en la matriz del recubrimiento se podría usar para lograr una disminución en la liberación de agentes tóxicos al medio ambiente ya que al estar encapsulados en este material serían liberados únicamente cuando fuesen necesarios.

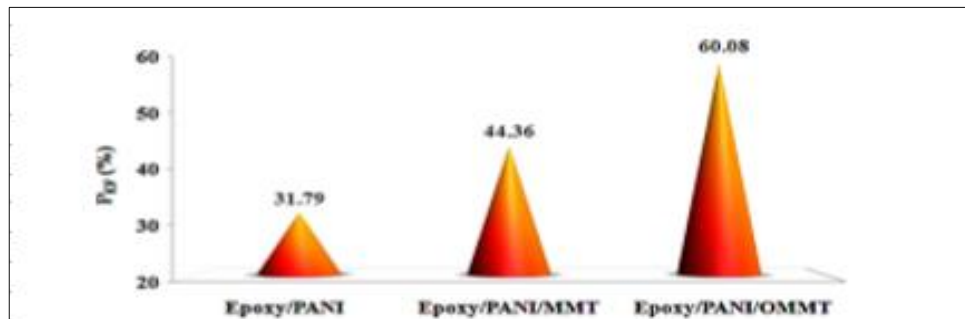
Se han realizado estudios con bastantes intercambiadores de cationes en donde se aprecian los beneficios de usar este tipo de compuestos como aditivos en las

³⁴ I.A. KARTSONAKIS, E. ATHANASOPOULOU, D. SNIHIROVA, B. MARTINS, M.A. KOKLIOTI, M.F. MONTEMOR, G. KORDAS, C.A. CHARITIDIS. Multifunctional epoxy coatings combining a mixture of traps and inhibitor loaded nanocontainers for corrosion protection of AA2024-T3. Corrosion Science, [Base de datos en línea] Volume 85, Agosto 2014, Pages 147-159 [fecha de consulta 1 de abril de 2016] Disponible en ScienceDirect.

³⁵ M.L. ZHELUDKEVICH, S.K. POZNYAK, L.M. RODRIGUES, D. RAPS, T. HACK, L.F. DICK, T. NUNES, M.G.S. FERREIRA, Active protection coatings with layered double hydroxide nanocontainers of corrosion inhibitor, Corrosion Science, [Base de datos en línea] Volume 52, February 2010, Pages 602-611 [fecha de consulta 1 de abril de 2016] Disponible en ScienceDirect ELSEVIER databases.

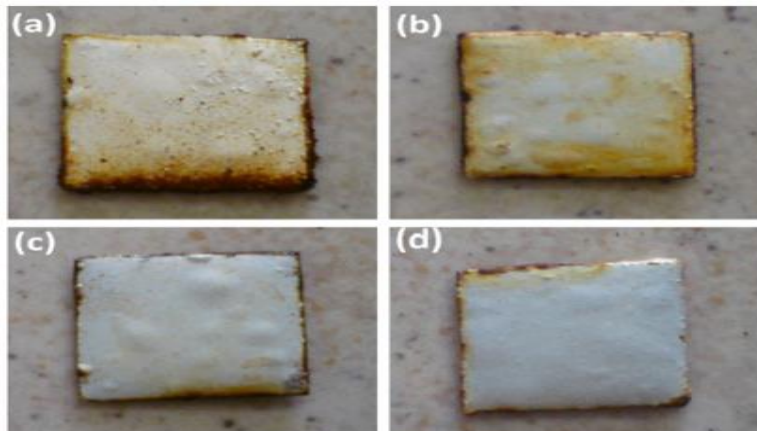
pinturas anticorrosivas, Navarchian, Joulazadeh y Karimi³⁶ muestran resultados de mezclar montmorillonita y montmorillonita organofilicas con Polianilina, como se aprecia en la **Grafico 2** y en la **Figura 16** donde se alcanza una mejora significativa en la protección de la corrosión para probetas sumergidas en un electrolito de NaCl al 35% en peso.

Grafico 2. Eficiencia de la protección contra la corrosión durante pruebas de inmersión.



Fuente: A KALEDOVÁ, D VESELÝ, I SAPURINA, J STEJSKAL, óp. cit.

Figura 16. Probetas después de 30 días de inmersión en una solución de NaCl 3.5%.



(a) Epóxica. (b) Epóxica/ PANI. (c) Epóxica/ PANI MMT.(d) Epóxica/ PANI OMMT

Fuente: Ibid²⁸

³⁶ A.H. NAVARCHIAN, M. JOULAZADEH, F. KARIMI, Investigation of corrosion protection performance of epoxy coatings modified by polyaniline/clay nanocomposites on steel surfaces, Progress in Organic Coatings, [Base de datos en línea] Volume 77, February 2014, Pages 347-353 [fecha de consulta 1 de abril de 2016] Disponible en ScienceDirect ELSEVIER databases.

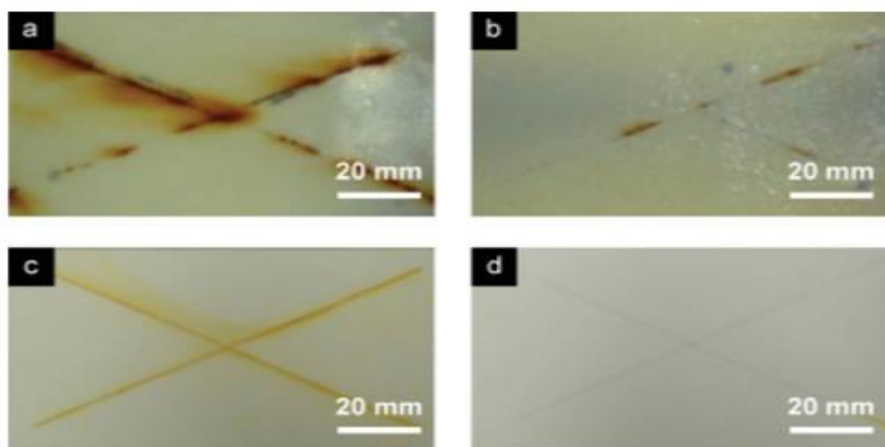
3.2.2.2 Siloxano. Los compuestos de siloxano son en gran parte de naturaleza inorgánica, y resistentes a los procesos de envejecimiento más comunes, como la oxidación, corrosión, degradación UV, gradientes de temperatura y tensiones mecánicas. El enlace Si-O tienen mayor fuerza de enlace comparado con los enlaces C-C y el efecto de protección de barrera de las matrices modificadas con Si-O es fuertemente reforzada. Los siloxanos tienen baja viscosidad y son buenos promotores de adhesión por lo que son usados en recubrimientos que son menos propensos a presentar delaminación. Las matrices modificadas con siloxanos pueden curar a temperaturas relativamente más bajas incluso en presencia de humedad lo que facilita el proceso de pintado.

Como las matrices modificadas con siloxano presentan muy buenas propiedades de barrera mejoran la protección contra la corrosión pero además de estos efectos cuando se combina con matrices epóxicos mejora las propiedades visuales del recubrimiento, ya que a diferencia de los recubrimientos epóxicos convencionales no presenta los efectos del envejecimiento como son degradación del brillo, pérdida del color y tizamiento. Además los recubrimientos epóxicos modificados con siloxano presentan una reducción en la permeabilidad y algunos se han diseñado para que sean curados con luz UV.

Cho, White, y Braun³⁷ estudiaron la encapsulación de polidimetilsiloxano (PDMS) en micro cápsulas de urea-formaldehído y un catalizador $\text{Si}[\text{OS}_n(\text{n-C}_4\text{H}_9)\text{2OOCCH}_3]_4$ donde se obtuvo un recubrimiento que se auto-repara de las grietas, como se puede ver en la **Figura 17** donde se realiza un corte y se procede a curar durante 24 horas a temperatura ambiente luego se realiza una prueba de inmersión de 120 h en una solución salina, en las figuras b y d se puede apreciar la diferencia que presentan los recubrimientos al dispersar capsulas PDMS y catalizador. Se hace evidente que tendrá un mejor efecto el PDMS si es disperso en la capa intermedia o en la capa final del recubrimiento, lo que aseguraría la regeneración de la película sin que el agua y el oxígeno penetren la superficie del metal.

³⁷ S. H. CHO, S. R. WHITE, P. V. BRAUN, Self-healing polymer coatings, Advanced Materials, [en línea] 2009. Volumen 21, pág. 645-649. Disponible en <<http://autonomic.beckman.illinois.edu/files/pvb080.pdf>> [Fecha de consulta 25 de abril de 2016].

Figura 17. Resultados obtenidos luego de 24 horas de auto reparación y una posterior inmersión de 120 h en NaCl.



(a) Muestra control, (b) epòxica con PDMS y catalizador, (c) pintura marina comercial, (d) igual que la c pero con PDMS y catalizador.

Fuente: Ibid³⁶

3.2.3 Selección de Alternativa de mejora. Después de la previa revisión y presentación de alternativas para modificar los recubrimientos se realizó un cuadro comparativo donde se establecieron diferentes criterios; tales como el comportamiento ambiental y técnico-financiero, propiedades a fines al objetivo de mejora en los recubrimientos, innovación, disponibilidad en el mercado nacional y/o posibilidad de síntesis del compuesto en cuestión. Estos criterios fueron muy útiles en el análisis de las posibles ventajas y desventajas cada alternativa pudiera presentar y así finalmente seleccionar la más viable y/o adecuada para Alfachem.

A continuación se presenta brevemente las ventajas y desventajas de cada alternativa de acuerdo a la revisión bibliográfica realizada de cada una.

Cuadro 2. Cuadro comparativo de las alternativas estudiadas

ALTERNATIVAS DE ESTUDIO		VENTAJAS	DESVENTAJAS
INHIBIDORES	Fosfomolibdato de Zinc	<ul style="list-style-type: none"> -Dispersión homogénea. -Desarrollado para sistemas de agua y de solventes orgánicos. -Viabilidad técnico-financiera. -Disponibilidad en el mercado y bajo costo. 	<ul style="list-style-type: none"> -Bio-acumulable a largo plazo en el medio ambiente. -Tecnología ampliamente aplicada en recubrimientos.
	Polianilina	<ul style="list-style-type: none"> - Viabilidad técnico-financiera. - Fácil proceso de síntesis. -Gran efectividad como pigmento inhibidor de aleaciones ferrosas y no ferrosas. -Estabilidad Térmica y/o ambiental. - Nueva Tecnología. 	<ul style="list-style-type: none"> -Reactivo Toxico (Anilina). -Mala dispersión en solventes comunes. -Poca Disponibilidad en el mercado. -Alto Costo. -Pigmentación definida.
ADITIVOS	Bentonita	<ul style="list-style-type: none"> -Buenas propiedades de barrera. -Almacena inhibidores de corrosión por su capacidad de intercambio de iones. -No presenta exceso de agentes tóxicos libres. -Logra una disminución en la liberación de agentes tóxicos al medio ambiente. -Disponibilidad en el mercado y bajo costo. -Nueva Tecnología. 	<ul style="list-style-type: none"> -Pureza de la arcilla intercambiadora.
	Siloxano	<ul style="list-style-type: none"> - Buen promotor de adhesión. - Cura a temperaturas bajas y/o en presencia de humedad. -No presenta efectos de envejecimiento. -Buenas propiedades de barrera. 	<ul style="list-style-type: none"> - Poca Viabilidad técnico financiera. - Poca disponibilidad en el mercado nacional. -Proceso de síntesis y modificación de matrices dificultosas.

De acuerdo a lo descrito anteriormente en el **Cuadro 2** se escogió el uso de Polianilina porque además de tener una alta efectividad anticorrosiva como pigmento inhibidor es un compuesto innovador que a pesar de tener ya mucho tiempo de estudio sus propiedades no dejan de sorprender, es amigable con el medio ambiente factor importante en productos de vanguardia y su síntesis es posible técnica y financieramente lo que opaca en gran medida su desventaja de no estar altamente disponible en el mercado.

De igual forma podría realizarse la evaluación del fosfomolibdato de zinc pero este compuesto ya ha sido ampliamente evaluado en recubrimientos no superando la eficiencia que afirma la teoría tiene la Polianilina, además necesita estar en mayor concentración en la formulación de un recubrimiento, lo que puede generar a largo plazo sólidos bioacumulables que estarán en contacto con el medio ambiente lo cual no sería la manera ideal de mejorar un producto. También se presentó la alternativa de recubrimientos que se auto reparan incorporando en su matriz polidimetilsiloxano, aunque esta sea una de las alternativas más interesantes para evaluar en un recubrimiento la imposibilidad técnico financiera de conseguir y encapsular moléculas de siloxano y catalizador no es factible en la actualidad para Alfachem, sin embargo tal conocimiento sobre los mecanismos de auto-reparación encamino la evaluación de Polianilina con variaciones en la síntesis de la misma, buscando mejorar o dar nuevas propiedades a este polímero y tenga un buen comportamiento como pigmento inhibidor.

4. OBTENCION Y EVALUACION DE POLIANILINA

En el siguiente texto se describe la obtención de Polianilina, las diferentes pruebas físicas, destructivas y de corrosión acelerada para evaluar su comportamiento frente a propiedades básicas de un recubrimiento, se expondrá el diseño escogido para el desarrollo experimental y finalmente los resultados y análisis de los mismos obtenidos de la evaluación.

4.1 SÍNTESIS QUÍMICA DE POLIANILINA

Se presenta a continuación las modificaciones realizadas durante la síntesis química de Polianilina (PANI) a partir de variaciones en los compuestos o condiciones que representan cambios significativos en las propiedades del polímero conductor buscando mejorar los recubrimientos anticorrosivos. Los compuestos empleados tanto para la síntesis de PANI como para las modificaciones alternativas dentro de esta se reportan con información específica y pertinente para el desarrollo.

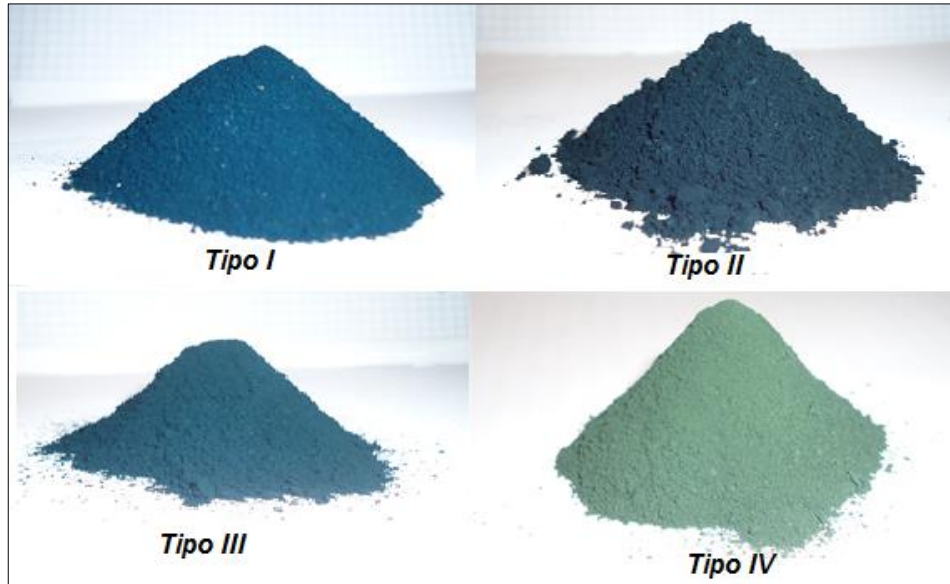
4.1.1 Reactivos empleados. A continuación se presentan los diferentes reactivos que fueron empleados para el desarrollo experimental de la síntesis de Polianilina y sus distintas variaciones, entre las materias primas se encuentran unas de grado analítico y otras de tipo comercial.

Tabla 9. Reactivos empleados en la síntesis de PANI y sus variaciones.

Reactivo	Marca	Formula	Pureza	Peso (g/mol)
Anilina	Panreac	$C_6H_5NH_2$	99,5%	93,13
Persulfato de Amonio	Panreac	$(NH_4)_2S_2O_8$	98%	228,20
Ácido Fosfórico	Northeast Pharmaceutical	H_3PO_4	85%	98
Bentonita sódica	Transmerquim	$(Al_2(OH)_2[Si_4O_{10}])$	86.85 %	360,36
Ácido Dodecibencensulfonico	Conquimica	$C_{18}H_{30}SO_3$	97,02 %	326
Agua Destilada	Asepsia's Lab	H_2O	Tipo II	18,02

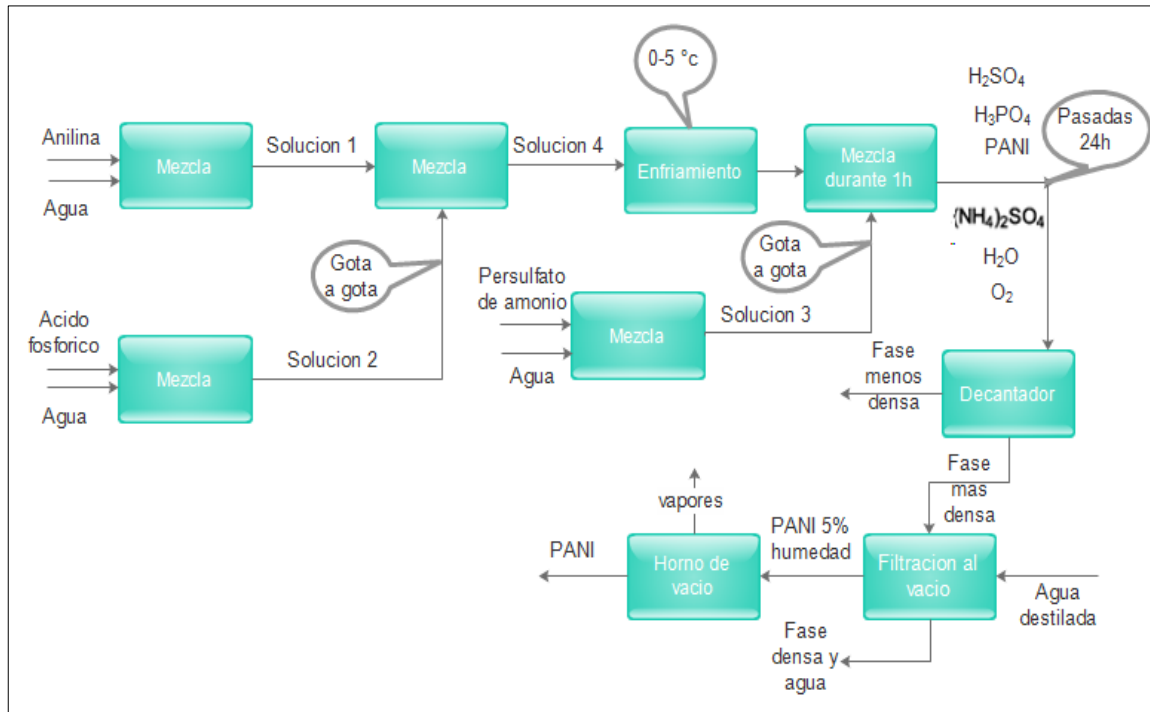
4.1.2 Metodología experimental. En seguida se describen los procedimientos que se llevaron a cabo para la obtención de Polianilina y las variaciones de la misma con modificaciones durante la síntesis para su posterior aplicación en recubrimientos anticorrosivos como pigmento inhibidor.

Figura 18. Polianilina y diferentes modificaciones a su síntesis.



La síntesis de los diferentes tipos de Polianilina se llevaron a cabo en condiciones de temperatura y presión estándar (17 °C - 0,736 atm), en la **Figura 18** se evidencia los diferentes tipos sintetizados en su estado sólido después de realizar la operación de molienda.

Diagrama 9. Diagrama de bloques Proceso de producción Polianilina.



4.1.2.1 Tipo I. Polianilina. Se obtiene a partir de la oxidación de la anilina por Persulfato de amonio en un medio ácido, para este caso se utiliza como medio el ácido Fosfórico a una concentración del 85%. Se describe de acuerdo al **Diagrama 9** el proceso de obtención de la Polianilina esmeraldina.

Se preparan 250 mL de una solución de Anilina 1 M en agua destilada la cual se disuelve parcialmente siendo esta la solución 1. De igual manera se obtiene 250 mL de una solución de Ácido Fosfórico 4 M, siendo esta la solución 2.

Enseguida se preparan 500 mL de una solución de Persulfato de Amonio 0.62 M en agua doble destilada en la cual debe disolverse totalmente el Persulfato. Esta es la solución 3.

Las soluciones 1 y 2 se mezclan de la siguiente manera: sobre la solución 1 se agrega gota a gota la solución 2 con agitación constante hasta que la solución resultante quede totalmente homogénea; la mezcla se llevó a baño de hielo a 0 °C y posteriormente se adiciona, gota a gota la solución 3 con agitación constante y controlando la temperatura a la cual se lleva a cabo la reacción durante 60 min.

Durante la polimerización el color originalmente es azul y finalmente asume el color verde oscuro indicando el estado de oxidación de la PANI. La reacción se deja durante 24 h. A la solución obtenida se agrega acetona para precipitar el polímero luego se filtra al vacío, el sólido resultante se lava con agua destilada y Etanol.

El producto se seca a 40°C y a temperatura ambiente por 24 h donde se obtienen sólidos que posteriormente son molidos hasta quedar convertido en polvo fino.

Este procedimiento se realiza de acuerdo a lo reportado por M. Kohl y A. Kalendova²⁹, el polvillo resultante del secado puede verse en la **Figura 18**.

4.1.2.2 Tipo II. Polianilina sin control de temperatura. De acuerdo a la bibliografía previamente estudiada es recomendable realizar la síntesis de PANI a temperaturas cercanas a 0 °C, ya que permite que los dímeros se organicen lentamente haciendo de esta una estructura más uniforme u ordenada, debido a que el mantenimiento de una reacción exotérmica puede ser un proceso costoso se planteó sintetizar la PANI tipo II a temperatura ambiente y evaluar los posibles cambios en cuanto a sus propiedades y comportamientos frente a la corrosión entre otros.

Para el tipo II se evidencia que los procedimientos son iguales al protocolo anterior (Tipo I) con la variación de temperatura en la operación de mezcla, ocurriendo la síntesis a 17 °C o temperatura ambiente.

El avance de la reacción sucede rápidamente, observándose el cambio de colores de azul a verde y finalmente negro en lapsos muy cortos, provocando la liberación

de grandes cantidades de calor y gases tóxicos, lo que incrementa la temperatura de la mezcla de acuerdo a lo observado.

El producto se seca a 40°C por 24 h donde se obtienen sólidos que posteriormente son molidos hasta quedar convertido en polvo fino, **Figura 18**.

4.1.2.3 Tipo III. Polianilina con Bentonita (Montmorillonita). Con el fin de realizar una aproximación a recubrimientos funcionales e inteligentes se realizó la modificación con bentonita sódica que además de su capacidad de intercambio de iones promueve mejores propiedades de barrera. La encapsulación de partículas de Polianilina en la arcilla intercambiadora de cationes o bentonita pretende dar propiedades funcionales a un recubrimiento anticorrosivo puesto que esta libera las partículas de polímero inhibidor cuando se presenta un agente desencadenante (pH, fracturas, iones).

Para este tipo de PANI se disuelve la bentonita (3% de bentonita con respecto a la anilina añadida³⁵) en 100 mL de agua destilada con agitación constante durante una hora para formar una solución, esta será llamada solución 1. Paso seguido se obtiene una solución 1M de anilina en agua destilada la cual se disuelve parcialmente, siendo esta la solución 2. De igual manera se obtiene la solución de Ácido Fosfórico 4 M, obteniendo la solución 3, en paralelo se obtiene la solución de Persulfato de Amonio 0.775 M en agua doble destilada en la cual debe disolverse totalmente el Persulfato. Esta es la solución 4.

Se mezclan las soluciones 2 y 3, ocurre de la siguiente manera; sobre la solución 2 se agrega gota a gota la solución 3 con agitación constante, cuando la solución resultante quede totalmente homogénea se procede a agregar la solución 1 y esta se mezcla por 30 min para obtener la solución 5.

Esta última solución se llevó a baño de hielo a 0 °C y posteriormente se adiciona, gota a gota la solución 4 con agitación constante y controlando la temperatura a la cual se lleva a cabo la reacción durante 75 min. Durante la polimerización el color originalmente es azul y finalmente asume el color verde indicando el estado de oxidación de la PANI, la reacción se deja durante 24 h. Se realiza a la solución obtenida un lavado con etanol para precipitar el polímero luego se filtra al vacío, el sólido resultante se lava con agua destilada.

El producto se seca a 40°C y temperatura ambiente por 24 h donde se obtienen sólidos que posteriormente son molidos hasta quedar convertido en polvo fino. Ver **Figura 18**.

4.1.2.4 Tipo IV. Polianilina con Ácido sulfónico (PANI-DBSA). Los polímeros conductores tienen como propiedad la fuerte interacción entre sus cadenas, debido al solapamiento electrónico que permite la conductividad lo que hace a estos no solubles en solventes comunes, de acuerdo a lo anterior con este Tipo

de PANI se buscó mejorar la solubilidad del polímero conductor con la adición de ácido dodecilbencensulfónico, el cual actúa como surfactante.

Para la síntesis de PANI-DBSA inicialmente se disuelven 0,430 moles de Anilina en agua destilada agitándose parcialmente, se procede a agregar 0,195 moles de Ácido sulfúrico mezclando durante 10 minutos para después agregar 0,484 moles de Ácido fosfórico la cual se incorpora hasta disolver completamente.

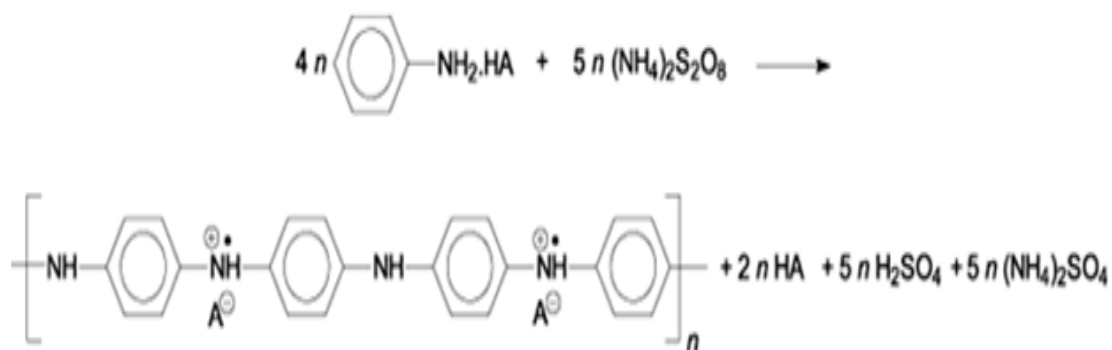
Durante este proceso la mezcla libera calor por lo que se lleva a baño de hielo a 0° C, una vez alcanza una temperatura entre 0 - 2 °C se procede a agregar gota a gota una solución que contiene 0,033 mol de Persulfato de amonio en agua destilada, se agita durante 90 min.

En la polimerización el color originalmente es azul asumiendo finalmente el color verde indicando su estado de oxidación. La reacción se deja durante 24 h. Se realiza a la solución obtenida un lavado con etanol para precipitar el polímero luego se filtra al vacío, el sólido resultante se lava con agua destilada.

Igualmente a los procedimientos anteriores el producto se seca a 40°C y a temperatura ambiente por 24 h donde se obtienen sólidos que son molidos hasta quedar convertido en polvo fino, Ver **Figura 18**.

4.1.3 Balance de masa. Se presenta el esquema de la reacción de polimerización oxidativa con Persulfato de amonio y en presencia un ácido monoprótico, necesario para poder realizar el balance de masa en la síntesis de la polianilina.

Figura 19. Oxidación de Anilina con Persulfato de Amonio



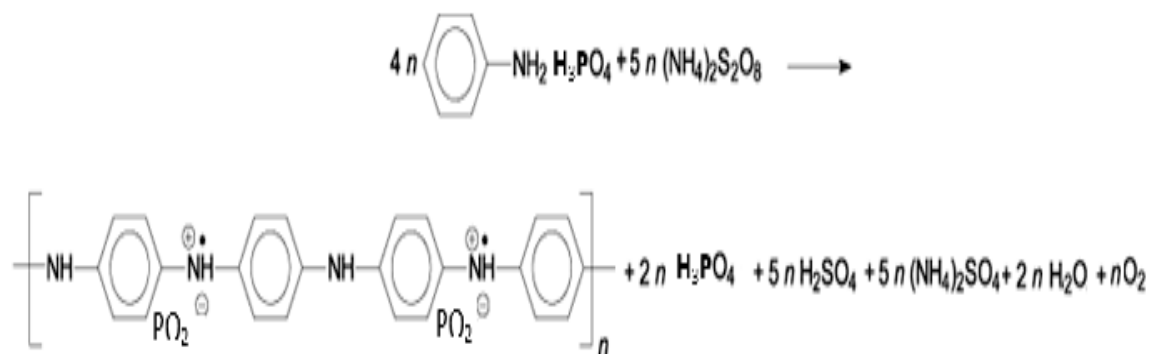
Fuente: Rafael Arromba de Sousa; Olacir Alves Araújo; Patrícia S. de Freitas; Marco-A. De Paol. Tratamento dos resíduos gerados na síntese de polianilina em escala pré-piloto. Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, CP 6154, 13084-971 Campinas. Modificado por los autores.

La función principal del oxidante es retirar un protón de una molécula de anilina, sin la formación de un enlace coordinado fuerte bien sea con el sustrato intermedio o con el producto final. Sin embargo una cantidad más pequeña de oxidante se utiliza para evitar la degradación oxidativa del polímero formado. Se considera que la polimerización se inicia por la oxidación del monómero a un catión radical (estabilizado por resonancia). Es importante saber que la propagación de las cadenas de polímero procede por procesos de oxidación y de acoplamiento (crecimiento) entre la cadena en crecimiento (como oxidante) y anilina (como reductor) con adición de monómero al extremo de la cadena.

Para la síntesis realizada el ácido utilizado fue fosfórico por lo que en el diagrama anterior la letra A es equivalente a PO_4 , pero en este caso particular el anión que queda atraído al grupo amino (NH) es PO_2 por lo que a esta ecuación se le añade la liberación de dos moléculas de agua ($2\text{H}_2\text{O}$) y oxígeno molecular (O_2).

La siguiente ecuación parte de la **Figura 19** ya que es la reacción más discutida y aceptada en la teoría de polimerización oxidativa de la anilina, representa en términos generales como se lleva a cabo la polimerización oxidativa de Polianilina en presencia de Persulfato de amonio y ácido fosfórico, la reacción propuesta para este caso es:

Figura 20. Reacción propuesta para la oxidación de Polianilina con ácido fosfórico.



De acuerdo a la reacción propuesta se realizan los balances de materia usando las relaciones molares descritas anteriormente, (síntesis de PANI tipo I), donde se expresa que al inicio se agregan 0,25 moles de anilina, 1 mol de ácido fosfórico y 0,31 mol de Persulfato de amonio, como corrientes de salida se tiene la cantidad de Polianilina producida en gramos ya que no se conoce el peso molecular de esta. En las tablas siguientes se evidencia tal información.

Tabla 10. Corrientes de entradas de balance de masa en la síntesis de PANI.

Entradas	
Compuesto	gramos
Anilina	23,28
Ácido fosfórico	98,00
Persulfato	70,74
Total	192,02

Tabla 11. Corrientes de salidas de balance de masa en la síntesis de PANI.

Salidas	
Compuesto	gramos
Polianilina	26*
Ácido fosfórico	85,75
Ácido sulfúrico	30,40
Sulfato de amonio	40,96
Agua	4,50
Oxígeno	4,00
Total	191,62

* El peso de la Polianilina es el único dato cuantificado

Para realizar el balance de las salidas y entradas del reactor donde se llevó a cabo la polimerización oxidativa se realizó una estimación manteniendo las relaciones molares, es decir si del Persulfato se alimentan 0,31 moles a su vez de este se producen 0.31 moles de ácido sulfúrico y 0,31 moles de sulfato de amonio. Para el cálculo de la conversión de la reacción se mantuvo la relación 1:2 entre las moléculas de anilina y los sustituyentes derivados del ácido fosfórico (PO_2) de esta forma se calcula la cantidad en gramos de Polianilina que debía ser obtenida teóricamente y de esta se calculó una conversión del 96,2%.

4.1.4 Propiedades fisicoquímicas de los tipos de PANI. Se tomaron los valores de algunas de las propiedades fisicoquímicas de los tipos de Polianilina sintetizados tales como la densidad, pH y conductividad con el equipo Hanna HI9811-5 a temperatura ambiente ($18\text{ }^\circ\text{C} \pm 1$) en soluciones del 2% de cada tipo de pigmento en agua destilada tipo 2 con un pH de 6,5 y una conductividad de 10 $\mu\text{s/cm}$. Los valores registrados de algunas de las propiedades de cada tipo de Polianilina se pueden ver en la **Tabla 12**.

Tabla 12. Propiedades de los tipos de PANI.

Polianilina	Densidad (g/mL)	pH	Conductividad (μs/cm)
Tipo I	1,014	2	3860
Tipo II	1,02	1,8	excede
Tipo III	1,010	2,1	4120
Tipo IV	1,005	2,6	1200

4.2 EVALUACIÓN DE LA POLIANILINA COMO PIGMENTO INHIBIDOR

El desarrollo experimental para la evaluación de la Polianilina parte de la formulación de un primer según estandarizaciones de Alfachem con la modificación del nuevo pigmento inhibidor Polianilina y los diferentes tipos sintetizados para ser aplicados en sustratos de acero, posteriormente realizar pruebas de calidad, físicas y destructivas para un recubrimiento. Se realiza ensayo de inmersión en solución corrosiva con el fin de observar cómo influyen estas modificaciones en la protección contra la corrosión, las observaciones para poder establecer conclusiones frente al fenómeno se han llevado a cabo visualmente.

4.2.1 Formulación de Primer. La formulación del primer partió de estandarizaciones utilizadas por Alfachem que además coinciden con estudios previos donde se evalúa la Polianilina como inhibidor para así establecer una concentración del polímero conductor en la preparación. Para el desarrollo del primer se utilizó las siguientes materias primas. Ver **Tabla 13**.

Tabla 13. Porcentaje en peso de las diferentes materias primas del primer Alfa.

Materia Prima	% en peso
Vehículo ligante (Resina Epòxica)	67,92
Solvente	16,32
Co- solvente	15,38
Pigmento inhibidor (Polianilina)	0,38

Se prepararon a escala laboratorio 130 g netos de cada tipo de primer según el tipo de Polianilina sintetizada, con el siguiente procedimiento:

Se añade en un recipiente la resina y parte del solvente para su dispersión, realizada por un mezclador Cowless a 1500 rpm durante 15 min, simultáneamente se dispersa el pigmento inhibidor (PANI) en el co-solvente agregando de forma lenta y progresiva el polímero conductor durante 20 min.

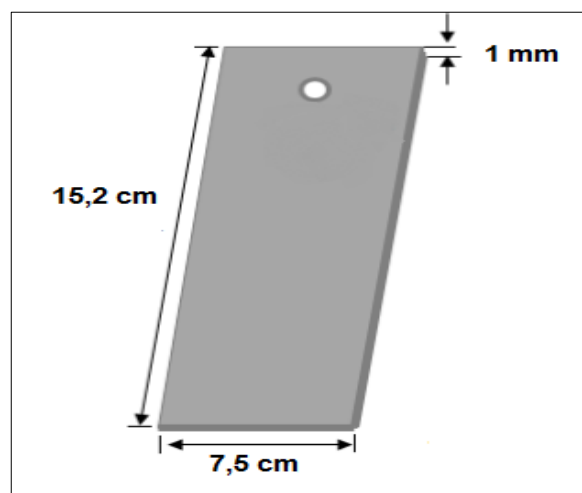
Se procede a continuación a adicionar el inhibidor previamente disperso en el co-solvente igualmente lenta y progresivamente en la mezcla de resina y solvente, esta dispersión sucede a 1829 rpm aproximadamente por 30 min, durante este tiempo se añade el solvente restante para una mejor incorporación de los componentes.

Se obtuvieron cuatro tipos de primer con diferentes tonalidades de verde de acuerdo o en concordancia con el pigmento inhibidor adicionado, como se ilustra en la **Figura 18**.

4.2.2 Preparación superficial de las probetas. Este procedimiento es importante para el proceso de protección de superficies metálicas con recubrimientos orgánicos, ya que la acumulación de grasa y demás cuerpos extraños en la superficie del sustrato puede afectar la adhesión de la película del recubrimiento.

Las probetas de acero utilizadas como sustrato metálico son de acero Cold Rolled (SAE J403 Grado 1006) de uso general, las anteriores especificaciones de las probetas son diseñadas propiamente para ensayos de corrosión acelerada en cámara salina e intemperismo así como sus dimensiones que se especifican en la **Figura 21**.

Figura 21. Dimensiones de probetas.



Fuente: MOLINA PEREZ, Laura. Estudio avanzado de la corrosión. 2011. Modificado por los autores.

La preparación de la superficie del sustrato es netamente manual la cual consistirá en eliminar de la superficie todo el óxido de laminación y herrumbre que se encuentre, generalmente este método es utilizado en pequeños trabajos que no justifican equipo mecánico o en piezas de geometría compleja. El procedimiento se llevó a cabo de la siguiente manera:

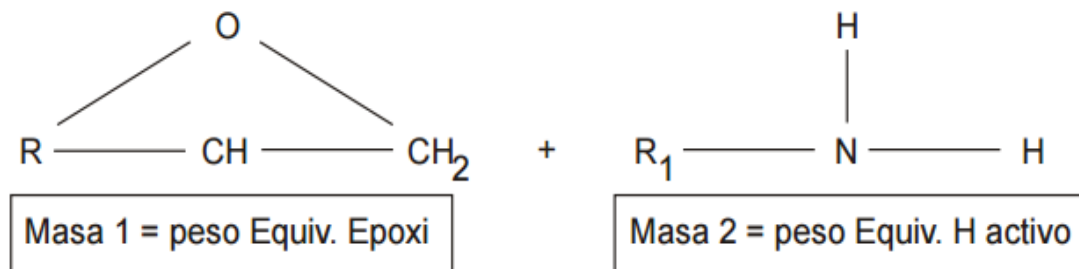
Las probetas se lavaron con dos tipos de desengrasantes metálicos, se enjuagaron y secaron posteriormente con un paño absorbente para pasar a ser tratado con papel abrasivo 150, enseguida se limpia la superficie con un cepillo limpio y aire seco, finalmente se procede a eliminar cualquier polvillo restante del anterior tratamiento con solvente y un paño limpio hasta conseguir un brillo uniforme en el metal.

4.2.3 Aplicación de Primers. La aplicación de los primers se realizó con el método de inmersión, la cual presenta la ventaja de no requerir equipos especiales disminuyendo el costo en pruebas experimentales, sin embargo puede evidenciarse que la capa o espesor de película algunas veces no es uniforme, debido al escurrido que genera puntos o pequeñas áreas de exceso de pintura en los extremos de la probeta.

Los productos antes de ser aplicados fueron catalizados siguiendo la **Ecuación 8** disponiendo de información como el equivalente hidrogeno activo del endurecedor a usar y el equivalente epoxi de la resina o mezcla de resinas a usar.

El Equivalente Epoxi, como se definió anteriormente, es la cantidad de resina (expresada en peso) que contiene un grupo oxirano. El grupo oxirano reacciona con un átomo de H activo presente en el endurecedor, la cantidad de endurecedor (expresado en peso) que contiene un átomo de Hidrógeno como Equivalente Hidrógeno. (El peso Equivalente Epoxi se combina con el peso Equivalente Hidrógeno Activo). Ver **Figura 22**.

Figura 22. Estequiometria de la combinación Resina Epoxi - Endurecedor



Fuente: Resinas Indur. Formulación de sistemas Epoxi. (Formato en línea). 2005. <<<http://www.indur.com/datos/pdf/Formulacion%20de%20Sistemas%20Epoxi.pdf>>> (consultado el 15 mayo 2016).

Ecuación 8. Agente de curado o catalizador para resina Epòxica.

$$\text{Agente de curado Pcr (phr)} = \frac{EHA}{E.Epx} \times 100$$

Dónde:

E.Epx : Peso equivalente Epoxi

EHA : Peso Equivalente Hidrogeno Activo

VA. : Partes en peso

Pcr (phr): Partes por cien partes de resina

Posteriormente las probetas son curadas por 10 días a temperatura ambiente (promedio de 18 °C), antes de ser sometidos a las pruebas de inmersión para corrosión acelerada.

4.2.4 Pruebas físicas. Estas pruebas presentan la viscosidad de los tipos de primers y el espesor de película obtenido en las diferentes probetas para cada tipo de primer.

4.2.4.1 Viscosidad (ASTM 1200). Para la obtención de los valores de viscosidad de cada tipo de primer se empleó la copa Ford número 4 de la siguiente manera; La copa es llenada con el primer a medir quitando el exceso con una regla, simultáneamente se tapa el orificio inferior con un dedo.

Usando un cronómetro se mide el tiempo en segundos desde que se quitó el dedo hasta el momento preciso en que el hilo del líquido se rompe. Este tiempo se convierte en centistokes (cSt) con una tabla de conversión que proporciona los proveedores de la copa Ford o en la gráfica que especifica la norma ASTM 1200. Los resultados obtenidos del anterior procedimiento se observan en la **Tabla 14**.

Tabla 14. Viscosidad de Primers.

Primer	Tiempo (Sec)	Viscosidad (cSt)
Tipo I	155	579,46
Tipo II	134	498
Tipo III	161	602,56
Tipo IV	75	271,46

El procedimiento descrito se realizó a 19 °C o temperatura ambiente y una temperatura para cada primer de 20°C ± 1.

4.2.4.2 Espesor de Película (ASTM 7091). El efecto de la capa barrera del recubrimiento es un importante factor en la protección anticorrosiva del sustrato, de acuerdo a ello se empleó un medidor electrónico tipo 2, el cual debió calibrarse sobre plantillas de espesores estándar para cubrir los rangos de medición, proporcionados por los proveedores del equipo.

Una vez calibrado el equipo se procede a la medición del espesor de película para cada probeta a $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1$ o temperatura ambiente, obteniéndose los siguientes resultados. Ver **Tabla 15**.

Tabla 15. Espesor de Película Primers.

Replica	Espesor de Película (Micras)			
	TPI	TPII	TPIII	TPIV
1	67	59	95	67
2	62	41	79	73
3	64	44	115	91

Para cada tipo de primer puede obtenerse un rango de espesor de alrededor de 41-96 micras, esto dependerá del método de aplicación y la capa barrera requerida.

4.2.5 Pruebas Destructivas. Estas pruebas consisten en la destrucción parcial o total del sustrato para así evidenciar propiedades específicas del primer como la adhesión así como su comportamiento frente a la corrosión con la inmersión en una solución corrosiva para cada tipo de primer.

4.2.5.1 Adhesión por tracción (ASTM D4541 Tipo 3). La adhesión de una película protectora es un atributo crítico relacionado con el rendimiento. El método de prueba para la resistencia al desprendimiento de los revestimientos utilizando probadores de adhesión portátiles (Test Method for Pull-off Strength of Coatings Using Portable Adhesion Testers) se creó con el fin de evaluar de manera uniforme la adhesión en el laboratorio o el campo.

La prueba consiste en fijar un probador de carga (elcometer 108) a la superficie del recubrimiento con un adhesivo. Primero se fija un dolly durante 2 h aproximadamente a la probeta y se alinea el instrumento de carga de manera que se pueda tirar de él perpendicularmente. La fuerza se aumenta gradualmente hasta que se desprende el dolly. Reportando la resistencia al desprendimiento (en psi o MPa).

Los resultados obtenidos para esta prueba se pueden evidenciar en la **Tabla 19** ya que fueron evaluados mediante el diseño de experimentos completamente aleatorizado de un factor y de esta manera poder analizarlos de forma más amplia.

4.2.5.2 Prueba de Inmersión de solución corrosiva (ASTM G31). El procedimiento de la preparación de la solución salina se llevó a cabo a 15 °C o temperatura ambiente y humedad relativa del 81%. Se preparó una solución salina al 3% con agua doblemente destilada, para un volumen total de 8 L en un recipiente plástico completamente limpio para evitar el mínimo contaminante en la solución.

Posteriormente se procede a pesar y marcar las probetas de acuerdo a los tipos de primers realizados y finalmente se sumergen aproximadamente por 48 horas, una vez cumplido el tiempo son sacados e inmediatamente se limpian cuidadosamente con un paño y acetona para remover la totalidad del óxido producido por las reacciones de corrosión, ya que esta podría interferir en las nuevas mediciones del peso. Los valores de la masa perdida por cada replica se obtienen restando los gramos iniciales (antes de realizarse la inmersión) con los finales (después de realizarse la inmersión) de cada probeta, reportándose en mg, a continuación se exponen en la **Tabla 16** los valores resultantes para cada probeta.

Tabla 16. Masa perdida por cada una de las probetas

Replica	PTI Peso (mg)	PTII Peso (mg)	PTIII Peso (mg)	PTIV Peso (mg)
1	16	721	16	1011
2	276	193	77	217
3	167	212	94	243

Se realizan también la evaluación del grado de corrosión para cada probeta según el tipo de primer, la cual consiste en la selección de un área específica del sustrato estimando el porcentaje del área dañada de acuerdo a ejemplos visuales estandarizados por la misma norma. El grado de corrosión se encuentra entre un rango de 0 a 10 siendo cero el grado más severo de corrosión mientras que diez equivale si al caso a 0,01% del total de área corroída. Los resultados de esta evaluación se encuentran en la **Tabla 18** Ya que se quiso estudiar a partir del diseño de experimentos.

4.3 DISEÑO DE EXPERIMENTOS

El método escogido para el desarrollo metodológico experimental es el diseño completamente aleatorizado de un factor, el cual tendrá como objetivo el análisis de varianza en la relación que pueda existir entre el valor medio de la variable

respuesta y el factor o variable cuantitativa. Este modelo es pertinente para este caso porque la variable analizada (dependiente) depende de un solo factor (variable independiente), determinando si hay diferencias significativas entre las respuestas medidas a distintos niveles del factor, es decir si hay diferencias entre el grado de corrosión y adhesión en distintas modificaciones durante la síntesis de PANI.

En la experimentación se evaluó tres tipos de modificaciones realizadas dentro de la síntesis de Polianilina esmeraldina y esta misma en su versión original nombrándose como anteriormente se describió tipo I,II, III y IV, siendo la tipo I la de síntesis sin modificar. Para evaluar cada tipo de PANI se tomó igual cantidad en la composición de cuatro diferentes primers de un recubrimiento anticorrosivo. De acuerdo a ello se definen los siguientes criterios:

- Variable respuesta: grado de corrosión y adhesión
- Factor: modificaciones de síntesis de PANI
- Niveles: tipo I,II,III y IV
- Nivel de significancia 0,05

Se realizó cuatro diferentes primers con los tipos de pigmento por triplicado, evaluando el comportamiento de estas frente a la corrosión y adhesión, La formulación está compuesta de la siguiente manera, Ver **Tabla 17**.

Tabla 17. Composición en peso de primers.

materia prima	% en peso	PTI (g)	PTII (g)	PTIII (g)	PTIV (g)
Resina	67,92	88,311	88,301	88,210	88,372
Solvente	16,32	21,114	21,242	21,200	21,201
PANI	0,38	0,510	0,501	0,503	0,491
Co-solvente	15,38	20,001	19,956	20,101	20,231
Total	100	129,936	130	130,014	130,295

Las cantidades de cada materia prima se hallan de acuerdo a los porcentajes en peso de un total de 130 g de producto, formulación estandarizada por la empresa Alfachem y de acuerdo a revisión bibliográfica los porcentajes del pigmento inhibidor Polianilina.

Se plantean las Hipótesis nula (H_0) y alterna (H_i) tanto para corrosión como para adhesión en los distintos niveles a continuación:

$$H_0: \mu_1 = \mu_2 = \mu_3 = \mu_4$$

No hay diferencia significativa entre los niveles o grados de corrosión de los sustratos, el tipo de Polianilina no afecta la variable.

No hay diferencia significativa entre los niveles o adhesión de los sustratos, el tipo de Polianilina no afecta la variable

$$H_i: \mu_1 \neq \mu_2 \neq \mu_3 \neq \mu_4$$

Hay diferencia significativa entre los grados de corrosión de los sustratos al variar el tipo de Polianilina, es decir afecta la variable.

Hay diferencia significativa en la adhesión de los sustratos al variar el tipo de Polianilina, es decir afecta la variable.

Los resultados para cada nivel o tratamiento del factor en la prueba de corrosión por inversión en una solución agresiva y prueba de adhesión se encuentran en la **Tabla 18** y **Tabla 19** respectivamente.

Tabla 18. Grado de corrosión en sustratos.

FACTOR				
Niveles/replicas	PTI	PTII	PTIII	PTIV
1	7	5	8	5
2	8	5	9	6
3	8	7	9	7
$Y_{1.}$	23	17	26	18
\bar{Y}	7,66	5,666	8,666	6

Tabla 19. Adhesión en psi de sustratos.

FACTOR				
Niveles/replicas	PTI	PTII	PTIII	PTIV
1	400	300	2500	400
2	500	100	3000	300
3	400	200	2800	380
$Y_{i.}$	1300	600	8300	1080
\bar{Y}	433.33	200	2766,6	360

Bajo el modelo de Anova unifactorial se quiere contrastar la hipótesis, es decir comparar las diferencias entre las medidas muestrales con la variabilidad

experimental, para decidir si esta ha podido generar esas diferencias o no. Por lo que se procede a generar la Tabla Anova.

Para desarrollar el Anova es necesario obtener los valores a partir de las siguientes ecuaciones:

- Suma de Cuadrados (SC):

Ecuación 9. Suma de cuadrados entre tratamientos

$$SCE_{TR} = \sum \frac{Y_{i.}^2}{n_i} - \frac{Y_{..}^2}{N}$$

Ecuación 10. Suma de cuadrados dentro de tratamientos

$$SCD_{ER} = SCT - SCE_{TR}$$

Ecuación 11. Suma de cuadrados totales

$$SCT = \sum \sum Y_{ij}^2 - \frac{Y_{..}^2}{N}$$

- Sub variables:

Ecuación 12. Suma de datos por nivel

$$Y_{i.} = \sum_{j=1}^n Y_{ij}$$

Ecuación 13. Suma Total de los datos por nivel

$$Y_{..} = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^n Y_{ij}$$

Ecuación 14. Número de réplicas por nivel

$$N = (n)(k)$$

- Grados de Libertad (GL):

Ecuación 15. Número de niveles

$$K - 1$$

Ecuación 16. Número de niveles por número de datos

$$N - K$$

Ecuación 17. Número de niveles por número de datos menos 1

$$N - 1$$

- Cuadrado Medio (CM):

Ecuación 18. Cuadrado medio entre tratamientos

$$CME_{TR} = \frac{SCE_{TR}}{K - 1}$$

Ecuación 19. Cuadrado medio dentro de tratamientos

$$CMD_{ER} = \frac{SD_{ER}}{N - K}$$

Ecuación 20. Cuadrado medio total

$$CM_T = \frac{SCT}{N - 1}$$

- Distribución F:

Ecuación 21. Distribución F

$$F_o = \frac{CME_{TR}}{CMD_{ER}}$$

Ecuación 22. Distribución F a partir de tablas

$$F_{T,\alpha,v_1,v_2}$$

Donde

α : nivel de significancia

V_1 : Grados de libertad entre tratamientos

V_2 : Grados de libertad dentro de tratamientos

De acuerdo a las anteriores ecuaciones y conociendo los datos del grado de corrosión por cada nivel o primer se establece la tabla Anova, Ver **Tabla 20**.

Tabla 20. Tabla Anova. Grados de corrosión.

Fuentes de variación	SC	GL	CM	F
Entre tratamientos	18	3	6	8 $F_o: 4,07$
Dentro de tratamientos	6	8	0,75	
Total	24	11	2,1818	

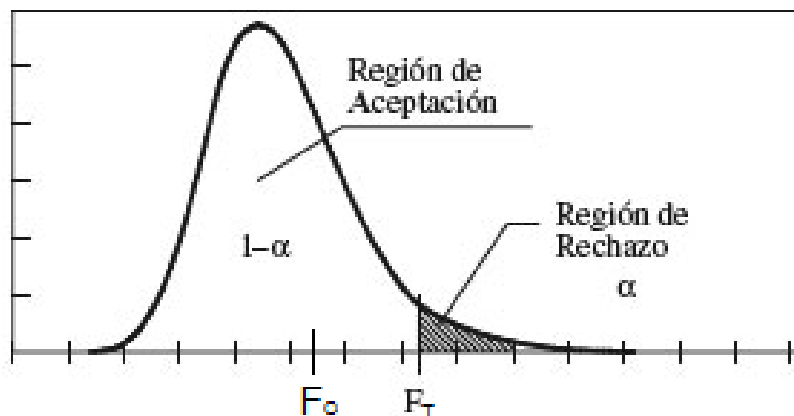
Igualmente como el anterior procedimiento y ecuaciones se establecen los valores para el Anova, Ver **Tabla 21** donde se expone el caso de la variable respuesta Adhesión.

Tabla 21. Tabla Anova. Variable respuesta: Adhesión.

Fuentes de variación	SC	GL	CM	F
Entre tratamientos	13432266,7	3	4477422,2	225,37 $F_o: 4,07$
Dentro de tratamientos	158933,3	8	19866,6	
Total	13591200	11	1235563	

Para las variables de grado de corrosión y adhesión se puede hacer valida la hipótesis alterna ya que de acuerdo a los resultados obtenidos del desarrollo de la tabla Anova y la distribución F, se evidencia la diferencia significativa tanto en el grado de corrosión como en la adhesión de los sustratos al variar el tipo de Polianilina. En el **Diagrama 10**, se comprueba la conclusión los resultados obtenidos.

Diagrama 10. Distribución F para la adhesión.



De acuerdo a las conclusiones obtenidas en la anterior prueba se desea definir cuáles de los niveles establecidos pueden llegar a ser similares y cuales definitivamente se diferencian en gran medida. Para ello se selecciona y realiza la prueba LSD (least square deviation) o método Fischer debido a que se realizan las comparaciones dos a dos de modo simultáneo y se consiguen detectar diferencias más pequeñas.

Ecuación 23. LSD (least square deviation)

$$LSD = t_{\frac{\alpha}{2}, N-K} * \sqrt{\frac{(2)(CMD_{ER})}{n}}$$

Para el desarrollo de la prueba LSD se tiene la **ecuación 23**, donde $t_{\frac{\alpha}{2}, N-K}$ se establece a partir de las tablas de distribución t.

La decisión que impartirá las conclusiones del estudio se verá influenciada por:

Si $\| X_i - X_j \| > LSD$ se rechaza la hipótesis nula (H_0)

Los resultados obtenidos de LSD para cada diseño se encuentran a continuación:

LSD (grados de corrosión) = 1,88

LSD (Adhesión) = 265,38

En las siguientes tablas se dará el desarrollo pertinente a las comparaciones entre niveles para establecer si hay igualdad o no según el resultado de la LSD tanto para el estudio de la adhesión como para grados de corrosión de cada uno de los tipos de primers.

Tabla 22. Comparaciones de medias entre niveles Grados de corrosión.

Media de nivel	Valores	Resultados
X1 - X2	0,66	Acepta H ₀
X1 - X3	16	Rechaza H ₀
X1 - X4	2	Rechaza H ₀
X2 - X3	15,33	Rechaza H ₀
X2 - X4	12,66	Rechaza H ₀
X3 - X4	2,66	Rechaza H ₀

Tabla 23. Comparaciones de medias entre niveles Adhesión.

Media de nivel	Valores	Resultados
X1 - X2	233,33	Acepta H ₀
X1 - X3	3199,93	Rechaza H ₀
X1 - X4	73,33	Acepta H ₀
X2 - X3	2966,6	Rechaza H ₀
X2 - X4	560	Rechaza H ₀
X3 - X4	2406,6	Rechaza H ₀

Claramente se evidencia en los valores resultantes para el Grado de corrosión que existe igualdad significativa entre los niveles 1 y 2 no afectando el tipo de Polianilina, mientras sucede todo lo contrario para los niveles 3 y 4 que se diferencian entre sí y con los niveles 1 y 2.

De acuerdo a lo expuesto para adhesión en la **Tabla 23** se determina la coincidencia o igualdad significativa entre los niveles 1, 2 y 1, 4 sin embargo entre el nivel 2 y 4 no hay igualdad, Además se evidencia la gran diferencia de los niveles 1, 2,4 frente al nivel 3.

4.4 ANALISIS DE RESULTADOS

La Polianilina es un polímero complejo, al modificar las condiciones de síntesis puede cambiar su estructura de forma radical y con ello sus propiedades, así como su conductividad, pH y demás, resultando en cambios a las propiedades de los recubrimientos anticorrosivos. Es por ello que se decide modificar ciertas condiciones durante la síntesis de Polianilina con el fin de evaluar los cambios en sus propiedades.

En la PANI tipo IV se buscó mejorar la solubilidad del polímero conductor con la adición de ácido dodecilsulfónico, el cual actúa como surfactante, comprobándose que mejora la solubilidad de la PANI en el momento de la

dispersión de la mezcla, necesitando solo 20 min para evidenciar una mezcla homogénea.

Durante la formulación de los recubrimientos el tiempo de dispersión o mezcla realizado a la Polianilina fue extenso, más de 20 minutos sin embargo no logro incorporarse completamente en la mezcla por lo cual precipitaba y afectaba el equilibrio de la mezcla ya que impedía la dilución de la resina en el solvente comúnmente usado para esta.

Se realizó la molienda a las partículas de Polianilina para mejorar su dispersión ya que su solubilización no es posible de acuerdo a lo descrito en la literatura, por lo cual la PANI debe pasar por una molienda muy fina y debe realizarse una pre-dispersión en un co-solvente, según recomendaciones bibliográficas se debe agregar las partículas muy lentamente para impedir que estas se aglutinen y realizar la dispersión con un sonicador, por impedimentos técnico financieros este proceso no pudo ser llevado a cabo en Alfachem por lo que se procedió a dispersar mecánicamente la Polianilina observándose buenos resultados.

Teniendo en cuenta las anteriores justificaciones para la síntesis de cada tipo de Polianilina se procede a analizar los resultados obtenidos en cada una de las pruebas realizadas tanto para la evaluación del polímero conductor en cuestión como para su aplicación como pigmento inhibidor en la formulación de un recubrimiento.

En la evaluación de algunas de las propiedades fisicoquímicas de los polímeros sintetizados se comprueba como aspectos generales las características principales de la Polianilina, especialmente lo referente a su conductividad y pH, constatando que son polímeros conductores ya que se registra un aumento de la conductividad en solución de más de 6000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y que se encuentran en un medio altamente ácido obteniendo pH de 1,8-2,6 , sin embargo los valores obtenidos tanto de conductividad como de pH no pueden confrontarse de forma directa a estudios previos revisados en la literatura puesto que estos varían demasiado según las condiciones de operación en que se trabajen, además de los impedimentos técnicos en la toma de esta clase de resultados.

En la aplicación de estos polímeros conductores como pigmentos inhibidores se evaluó como parámetro inicial de calidad la viscosidad de los diferentes tipos de recubrimientos reportándose viscosidades de alrededor de 200 a 600 cSt, al ser todos formulados de igual manera cambiando solo el tipo de Polianilina se evidencia un sesgo significativo para cada tipo en los valores resultantes, especialmente en el tipo 4 quien presenta una menor viscosidad; este valor obtenido es atribuido principalmente a una mejor dispersión del producto y una menor evaporación del solvente ya que al ser este el tipo de PANI mas soluble requirió solo 20 minutos para dispersar mientras que los otros tardaron un poco más hasta lograr ver una mezcla homogénea.

Sin embargo valores de 300 a 1000 cSt de productos comerciales similares a los tipos propuestos son establecidos en la literatura lo que lleva a concluir que los valores de viscosidad obtenidos son buenos ya que se encuentran dentro del rango ya discutido.

En la evaluación del espesor de película debe tenerse en cuenta que la aplicación del primer se realizó por el método de inmersión, lo que implica que la película de las probetas no sea completamente uniforme, especialmente en los límites de esta, por lo cual a cada probeta se le calculo un valor de espesor promedio evidenciando en los resultados sesgos de medidas en el mismo tipo de primer. Sin embargo los resultados anteriormente descritos se encuentran dentro de los rangos recomendados para un anticorrosivo epòxico, que varía de 0 a 20 mills dependiendo de la función que cumpla, es decir; primer, anticorrosivo o capa intermedia. Para un primer se espera un espesor de película máximo de 3 mills o 76,2 micras según norma ASTM 7091.

Los resultados de las pruebas destructivas realizadas a cada uno de los primers de Polianilina sintetizados de acuerdo al diseño de experimentos denotan una diferencia significativa en las propiedades de los niveles o tipos de Polímeros evaluados.

Para el caso de la adhesión se evidencia en el desarrollo de LSD (least square deviation) la diferencia del nivel o tipo primer III sobre los demás, esto puede deberse a que este tipo de Polianilina modificado con bentonita probablemente adquirió propiedades elásticas, ya que no se comporta como una película rígida, soporta grandes valores de presión sobre la misma superiores a 2500 psi, teniendo como supuesto la elongación a medida que aumenta la presión hasta su límite elástico produciendo la fractura. Cabe destacar que mediciones de adhesión mayores o iguales a 700 psi reportan buena adherencia a la superficie, haciendo de los resultados obtenidos por este tipo muy sobresalientes, pues sin realizar un tratamiento riguroso sobre la superficie de la probeta o sustrato se obtuvieron buenos resultados de adhesión.

De igual manera no se pueden dejar atrás los resultados obtenidos por los demás tipos, aunque no fueron mayores o iguales al ya discutido tipo III, se puede determinar que sus valores de adhesión entre (300 y 600 psi) son buenos al considerar que igualmente a las anteriores no se les realizó un tratamiento riguroso, sino que a cambio uno manual.

En las pruebas de inmersión se mantenía cierta incertidumbre de los resultados del tipo III ya que este presentaba excelente adhesión pero la película que se forma no es tan dura como los demás tipos, por lo que en primera instancia se pensó que permearía el agua, al obtenerse los resultados se evidencio que la presencia de bentonita forma en la superficie del recubrimiento una barrera impermeable e hidrofóbica ya que a diferencia de los demás tipos, este recubrimiento no sufrió mayor adelgazamiento ni muestras excesivas de corrosión.

Los demás tipos principalmente el tipo II presento un adelgazamiento de la película, tal parece que la falta de dispersión en el recubrimiento genera una baja cohesión entre los componentes por lo cual algunos de estos fueron disueltos durante la inmersión en solución salina. El adelgazamiento no desprendió la totalidad de la película de protección por lo cual no se presentaron daños exagerados en las probetas.

En los resultados obtenidos en el diseño experimental se establece para los grados de corrosión que el tipo I y II no varían significativamente en su comportamiento frente a la corrosión, indicando similares grados o porcentaje de área dañada, esto revela que el control de la temperatura durante la síntesis no es imperativo pues no posee ninguna afectación en la variable estudiada. Cabe destacar el tipo III en el cual se evidenció mayor resistencia a la corrosión, este tipo III que corresponde a PANI/Bentonita cuyo grado media de corrosión fue 9 según norma ASTM, con apenas 0,03% de área dañada por el óxido.

Para el tipo IV se evidencia de un 0,03 a un 3% área dañada de acuerdo a los grados de corrosión obtenidos para cada replica, situación que puede justificarse por fallos a la hora de la aplicación que aceleraron los fenómenos de corrosión en el sustrato en alguna de la probetas, a pesar de ello las evidencias de corrosión no son excesivas.

Aunque las propiedades de adhesión como de protección contra la corrosión del tipo I y del tipo II son similares, la poca coloración como el adelgazamiento de la película evidenciada antes y después de la inmersión del tipo II sugieren que este tipo de PANI presenta mayores inconvenientes para dispersar y proteger el sustrato de agentes corrosivos, igualmente los riesgos que conlleva trabajar con una reacción exotérmica a escala industrial son relevantes especialmente cuando se emplean compuestos de tan alta toxicidad como la anilina, por lo cual es recomendable realizar la síntesis controlando la temperatura entre (0-5°C).

En lo que respecta a la parte ambiental, en el desarrollo del proyecto se discutió sobre la cantidad de sólidos contenidos en un recubrimiento que pueden llegar a ser bio-acumulables afectando el medio, puesto que la PANI no requiere estar presente en gran cantidad para evidenciar buenos resultados contra la corrosión u otras propiedades puede llegar a ser un potencial reemplazo de inhibidores de este tipo, además es estable en su estado de esmeraldina sal por la deslocalización de la carga a lo largo de la cadena y puede fácilmente oxidarse a compuestos quinónicos no tóxicos y biodegradables lo cual le confiere una ventaja.

De acuerdo a los resultados obtenidos y los análisis hechos se plantearon las recomendaciones pertinentes para mejorar el desarrollo de la experimentación y por tanto los resultados, de igual manera se dan paso al estudio financiero para visualizar la viabilidad económica de la implementación de la PANI tipo III que presenta los resultados más prometedores.

5. ESTUDIO FINANCIERO

En este capítulo se proyecta la inversión y la variación en los costos en el tiempo con el fin de realizar una evaluación financiera y presentar las ventajas o desventajas que pueden generarse al implementar la alternativa de mejora trabajada durante la realización del proyecto.

Primero se presentara la información de uno de los productos más importantes de Alfachem actualmente y su comparación con el producto modificado, seguido de la información de ventas de la empresa junto con la inversión recomendada en equipos y capacitación, lo que permitirá proyectar un flujo y evaluar la viabilidad económica del proyecto.

5.1 VARIACIÓN DE COSTOS Y PRECIO DE VENTA PARA EL PRODUCTO

En la actualidad los recubrimientos claves o de mayor venta en la empresa son productos ricos en zinc, bien sea galvanizantes en frio, primers epóxicos, capas anticorrosivas e intermedias, esto debido a su alto desempeño en la protección de activos contra la corrosión.

Los costos resumidos para un producto cualquiera se presentan en la siguiente tabla:

Tabla 24. Componentes del precio de venta rico en Zn

Recubrimiento rico en zinc	
M.P , envases y etiquetas	\$ 120.000
Utilidad (30%)	\$ 60.000
Mano de obra	\$ 3.000
Costos de ventas y administrativos	\$ 17.000
Precio de venta sin IVA presentación GALON	\$ 200.000

En la **Tabla 24** se observan los costos relacionados con la producción de un galón de recubrimiento anticorrosivo rico en zinc, cabe aclarar que el 60% del valor que hace referencia a materia prima, envase y etiquetas corresponde al costo del polvo de zinc, es decir \$ 72.000 de zinc por galón.

Los costos para el mismo producto modificado con PANI Tipo III (1,5% P/P) se presentan a continuación.

Tabla 25. Componentes del precio de venta PANI

Recubrimiento PANI	
M.P , envases y etiquetas	108.000
Utilidad (34,5%)	69.000
Mano de obra	6.000
Costos de ventas y administrativos	17.000
Precio de venta \$/GAL	200.000

En la **Tabla 25** se observan la variación en los costos al usar PANI, se evidencia el aumento de la utilidad y del costo de mano de obra, además de la disminución del costo en materia prima, cabe aclarar que implícito lleva el costo del manejo y disposición de los residuos de la síntesis de Polianilina.

5.2 RELACIÓN COSTO/BENEFICIO

Para evaluar la relación costo beneficio necesitaríamos conocer el tiempo de vida útil del recubrimiento modificado con PANI y el tiempo de vida útil del recubrimiento rico en zinc en las mismas condiciones, para tener un horizonte temporal sobre el cual comparar los costos y realizar un análisis desde el punto de vista financiero. Esta relación se puede comparar cualitativamente cuando tenemos en cuenta la pequeña cantidad de PANI dispersa en el recubrimiento, lo que sería beneficioso para el medio ambiente entre otros criterios de relevancia, por lo que se realizó una matriz de decisión basados en los conocimientos del mercado de Alfachem con lo que se pudo asignar valores para desarrollar el análisis presentado en la **Tabla 26**.

Tabla 26. Matriz de decisión.

Factor	Importancia	PANI Tipo III	ZINC
Ambiental	0,1	7	6
Costos	0,3	7	7
Resistencia a la corrosión	0,3	7	7
Adhesión	0,3	7	5
Total	1	7	6,3

*Los valores de los factores se clasifican según importancia de 1 a 10, siendo 1 el valor más bajo y 10 el más alto según criterios.

En la matriz de decisión se puede observar la similitud en los valores dados a cada factor para ambos recubrimientos, lo que destaca a la PANI es la mejora del Tipo III a la adhesión y el aspecto ambiental de esta respecto al zinc debido al poco contenido de Polianilina en un recubrimiento, su estabilidad química y que no es bioacumulable en el medio ambiente comparado al zinc metálico.



5.3 INVERSIÓN EN LÍNEA DE PRODUCCIÓN

Para proponer el uso de Polianilina es necesario presentar los equipos que se necesitan para la síntesis del Polímero a escala industrial y evaluar la viabilidad financiera del proyecto.

Cuadro 3. Equipos para síntesis de PANI a escala industrial.

Equipo	Descripción / precio / fuente	Imagen
Reactor con chaqueta	Si incrementa la demanda de Polianilina se puede invertir en la construcción de un reactor de acero inoxidable con capacidad de 700 litros. /Costo estimado tanque 700 litros acero inoxidable con chaqueta (8.000.000) / Precio en libras.	
Centrifuga Decanter	Para lograr la sedimentación y posterior separación de las partículas de Polianilina se facilita esta operación al usar una centrifuga Decanter. / (10.675.000) / Alibaba	
Horno al vacío	Para realizar el secado de las partículas de Polianilina ya separadas de la solución es necesario mantener a 60°C durante alrededor de 4 horas pero como puede presentarse oxidación de la Polianilina es necesario que este proceso se realice en vacío / (2.601.650) / Alibaba	

Cuadro 3. (Continuación)

Equipo	Descripción / precio / fuente	Imagen
Molino	Para realizar la correcta dispersión de las partículas de polianilina en el vehículo ligante del recubrimiento es necesario realizar una dispersión en N-2metil pirrolidona (NMP), además realizar un previo molido de la polianilina para garantizar que no se precipiten las partículas con el tiempo. El molino tricilindrico actual genera demasiados desperdicios razón por la cual se propone el uso de un molino especial para laboratorio / (7.164.000) / IKA	
Sonicador	Actúa como molino y dispersante de micro partículas, generan ondas ultrasónicas que desencadenan micro burbujas que rompen las moléculas y dispersan de forma completamente homogénea. / (6.594.000) / Alibaba.	

Los equipos anteriormente descritos se cotizaron con la finalidad de escoger dentro del mercado los convenientes para el proceso de producción, evitando el diseño de los mismos junto con la línea de producción y demás sobrecostos que este procedimiento conlleva. A continuación se presenta los ingresos del último año de recubrimientos anticorrosivos Alfachem.

Tabla 27. Ingresos anuales

Ventas (gal/año)	100
costo (\$/gal)	200.000
ventas anuales anticorrosivos (\$)	20.000.000

En la **Tabla 27** se presentan los datos del último año de ventas de Alfachem quienes aseguran que el sector de recubrimientos está afectado por la caída en el precio del petróleo, así que durante los próximos 4 años no se espera un aumento en las ventas.

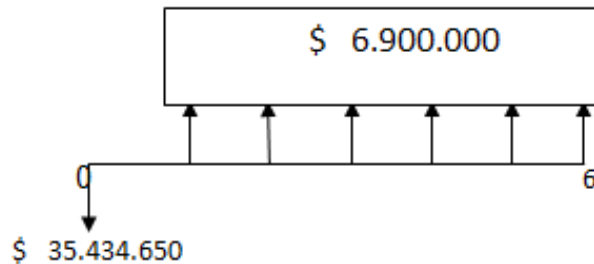
En la siguiente tabla se presentan los costos anuales de sintetizar la Polianilina tipo III como inhibidor de corrosión reemplazando totalmente el zinc metálico.

Tabla 28. Costos anuales de la síntesis de PANI

Anualidades	Valor en pesos
Costos MP	2.982.640
Costo servicios	1.400.000
Costo residuos	1.620.000

Para la realización del flujo proyectado se tomó en cuenta la utilidad que deja el recubrimiento de PANI tipo III que se calcula de acuerdo a la **Tabla 25**.

Figura 23. Proyección de flujo



En el año 0 los 35.434.650 de pesos representan el costo de compra de los equipos y la capacitación de operarios. El valor de las ganancias se tomó de la **Tabla 25**.

La evaluación financiera de las alternativas por medio del valor presente neto y la tasa interna de retorno arrojan resultados tajantes que dan a entender que la empresa no está en capacidad de realizar tal inversión. Los resultados se pueden apreciar en la **Tabla 29**.

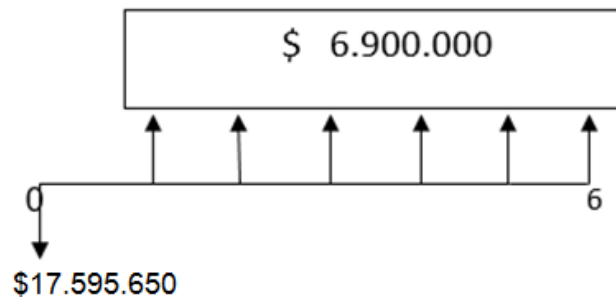
Tabla 29. Parámetros de evaluación económica

VPN	\$ -17199702,85
TIR	4,64%
TIO	30%

A menos que aumenten las ventas la adquisición de los equipos no es rentable como lo demuestra el VPN y la TIR. La empresa no está en capacidad de realizar tal inversión, motivo por el cual se propone la adquisición de los equipos críticos del proceso, tales como; el reactor con chaqueta para realizar la síntesis garantizando el control de la temperatura, el horno al vacío para realizar el secado de forma más rápida y evitando que la Polianilina pueda oxidarse, por ultimo pero

más importante el Sonicador para dispersar completamente la Polianilina además que puede cumplir con la función del molino.

Figura 24. Proyección de flujo recalcuado



Realizando nuevamente los cálculos obtenemos nuevos valores para el VPN y la TIR que se evidencian a continuación.

Tabla 30. Parámetros de evaluación económica recalculados.

VPN	\$ 639297,146
TIR	31,7%
TIO	30%

Lo que demuestra que en este caso la inversión si es más rentable que la tasa de interés de oportunidad, por lo que se da visto bueno a la viabilidad económica para esta inversión.

6. CONCLUSIONES

- Evidenciando las fallas del proceso productivo de las pinturas multipropósito de Alfachem tales como la falta de control de calidad y pérdidas durante operaciones como la molienda u otros procesos se establecen propuestas de mejora con el fin de garantizar la calidad del producto además de la eficiencia durante el proceso.
- Durante la evaluación de las diferentes alternativas que podrían ser implementadas para los recubrimientos de Alfachem se planteó realizar un acercamiento a recubrimientos inteligentes seleccionando por medio de un cuadro comparativo la Polianilina como reemplazo de los inhibidores empleados actualmente.
- Los sustratos recubiertos con una película de imprimante donde se usó como inhibidor Polianilina tipo III mostraron un buen comportamiento anticorrosivo después de 48 h en una solución de NaCl con solo un 0,03% de área dañada.
- Todos los resultados apuntan a la viabilidad de la Polianilina como un potencial inhibidor anticorrosivo para empleo y desarrollo de productos en Alfachem.
- La variación de costos y precio de venta del producto demuestra la ventaja que presenta el uso de Polianilina como inhibidor de corrosión para Alfachem donde generaría un 4.5% más de utilidad.
- La evaluación de la inversión necesaria para la implementación de la alternativa a escala industrial, demostró que Alfachem está en capacidad de adquirir solo los equipos más críticos del proceso según el Valor Presente Neto y la tasa interna de retorno, \$639.297 y 31,7 % ea respectivamente.

7. RECOMENDACIONES

Se hace evidente la necesidad de realizar un diagnóstico de calidad de las pinturas Alfachem para realizar mejoras desde la formulación de los productos, además para el crecimiento constante de la empresa en el sector de recubrimientos. Es imperativo la constante investigación y desarrollo de productos de vanguardia, haciendo énfasis en productos eficientes y amigables con el ambiente, tal es el caso de recubrimientos base agua, empleando como inhibidor la Polianilina.

La apertura de otros mercados podría ser una alternativa interesante con las diferentes aplicaciones que posee la Polianilina, por lo que se hace necesario la caracterización de la Polianilina.

A través de la realización de este proyecto se comprobó la efectividad de la PANI tipo III para ser usada como pigmento inhibidor de corrosión y promotor de adhesión, sin embargo es necesario llevar a cabo ensayos de mayor nivel para encontrar la forma de corrosión que puede presentar el recubrimiento, el tipo de fallo y la vida útil pero no solo en condiciones simuladas sino realizando pruebas a condiciones ambientales reales. Se evidencia en la experimentación que los tipos de PANI deberían ser dispersos en mayor medida para lograr mejores propiedades, para esto se recomienda la evaluación de una forma más óptima de realizar la dispersión de Polianilina.

Un mejor tratamiento de las probetas como una buena preparación de la superficie y óptima aplicación del recubrimiento podría mejorar los resultados obtenidos demostrando la importancia que tiene realizar una buena preparación del sustrato al momento de aplicar los recubrimientos en los activos.

También se debe realizar experimentación en formulaciones que impidan la formación de defectos en la película del recubrimiento ya sea agregando agentes nivelantes, reológicos, aireantes y cargas.

BIBLIOGRAFIA

ABARCA GARCIA, Juan. Manual de mantenimiento Industrial. San José, C.R. EDITORAMA. 2003. Pág. 3.

A KALEDOVÁ, D VESELÝ, I SAPURINA, J STEJSKAL, Anticorrosion efficiency of organic coatings depending on the pigment volume concentration of polyaniline phosphate. Progress in Organic Coatings [Base de datos en línea] Volume 63, September 2008, Pages 228-237.

A.H. NAVARCHIAN, M. JOULAZADEH, F. KARIMI, Investigation of corrosion protection performance of epoxy coatings modified by polyaniline/clay nanocomposites on steel surfaces, Progress in Organic Coatings, [Base de datos en línea] Volume 77, February 2014, Pages 347-353.

A.R.F. BALDISSERA, C.A. FERREIRA, Coatings based on electronic conducting polymers for corrosion protection of metals. Progress in Organic Coatings [Base de datos en línea] volume 75 (2012). Pág. 241-247

ARMELIN Elaine, ALEMÁN Carlos, IRIBARREN Jose Ignacio, Anticorrosion performances of epoxy coatings modified with polyaniline: A comparison between the emeraldine base and salt forms. Progress in Organic Coatings [Base de datos en línea] Volume 65, April 2009, Pages 88–93.

B. WESSLING, Scientific and commercial breakthrough for organic metals. Synthetic Metals [Base de datos en línea] volume 85 (1997). pages 1313-1318

B.N. GRGUR, A.R. ELKAIS, M.M. GVOZDENOVIĆ, S.Ž. DRMANIĆ, T.LJ. TRIŠOVIĆ, B.Z. JUGOVIĆ, Corrosion of mild steel with composite polyaniline coatings using different formulations. Progress in Organic Coatings [Base de datos en línea] Volume 79, February 2015, Pages 17–24

BI-LAN LIN, JIN-TANG LU , GANG KONG. Effect of molybdate post-sealing on the corrosion resistance of zinc phosphate coatings on hot-dip galvanized steel. Corrosion Science 50. (2008) Pág. 962–967.

CABRERA DE LA CRUZ, David. Efecto del flujo turbulento de aceros de alta resistencia. Boca del río. Ver. 2013.

CALVO CARBONELL Jordi. Pinturas Y Recubrimientos: Introducción a su tecnología. 2009. pág. 25-28.

CORTES María Teresa, ORTIZ Pablo. Corrosión; Hipótesis, apuntes científico. Uniandes. Colombia. 2004.

DEL AMO, L. VÉLEVA, A.R. DI SARLI, C.I. ELSNER, Performance of coated steelsystems exposed to different media, Prog. Org. Coat. 50 (2004) 179–192.

FORSGREN A., Corrosion Control Through Organic Coatings, CRC Press, Boca Ratón (Florida), 2010.

GERHARD, A. BITTNER, J. COAT. Technology. 58 (740) (1986) 59–65.

GIMENO M.J, S. CHAMORRO, R. MARCH, E. ORO, P. PÉREZ, J. GRACENEA, J. SUAY. Anticorrosive properties enhancement by means of phosphatepigments in an epoxy 2k coating. Assessment by NSS and ACET. Progress in Organic Coatings [Base de datos en línea] Volume 77, mayo 2014. Pag. 2024–2030.

GIUDICE Carlos A. y PEREYRA Andrea M. Tecnología de pinturas y recubrimientos: componentes, formulación, manufactura y calidad.1a ed. - Buenos Aires: Edutecne, 2009.

GONZALES José. Teoría y práctica de la lucha contra la corrosión. Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas. Madrid.1984.

GOSPODINOVA, N.; TERLEMEZYAN, L. Conducting polymers prepared by oxidative polymerization: polyaniline. Progress in Polymer Science. [en línea] 1998. Disponible en <http://pirg.ch.pw.edu.pl/instrukcje/conductive_polymers-pani.pdf>

I.A. KARTSONAKIS, E. ATHANASOPOULOU, D. SNIHIROVA, B. MARTINS, M.A. KOKLIOTI, M.F. MONTEMOR, G. KORDAS, C.A. CHARITIDIS. Multifunctional epoxy coatings combining a mixture of traps and inhibitor loaded nanocontainers for corrosion protection of AA2024-T3. Corrosion Science, Volume 85, Agosto 2014, Pág. 147-159.

INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TECNICAS Y CERTIFICACIÓN. Documentación: Citas y notas de pie de página 2 ed. Bogotá: ICONTEC, 1995. 7 p. (NTC 1487)

_____. Presentación de tesis, trabajos de grado y otros trabajos de investigación. 5 ed. Bogotá: ICONTEC, 2002. 34 p. (NTC 1486).

_____. Referencias documentales para Fuentes de información electrónicas. Bogotá: ICONTEC, 1998, 23 p (NTC 4490)

_____. Referencias bibliográficas. Contenido de forma y estructura. Bogotá: INCONTEC, 2008, 33 p (NTC 5613)

L. LV, S. YUAN, Y. ZHENG, B. LIANG, S.O. PEHKONEN, Surface Modification of Mild Steel with Thermally Cured Antibacterial Poly(vinylbenzyl chloride)–

Polyaniline Bilayers for Effective Protection against Sulfate Reducing Bacteria Induced Corrosion. Industrial & Engineering Chemistry Research. Citado por: Y. ZHAO, Z. ZHANG, L. YU, Q. TANG, Electrospinning of polyaniline microfibers for anticorrosion coatings: An avenue of enhancing anticorrosion behaviors. Synthetic Metals. [Base de datos en línea] Volume 212, February 2016, Pages 84-90.

M. KOHL, A. KALEDOVÁ. Effect of polyaniline salts on the mechanical and corrosion properties of organic protective coatings. Progress in Organic Coatings [Base de datos en línea] Volume 86, September 2015, Pages 96–107

M.L. ZHELUDKEVICH, S.K. POZNYAK, L.M. RODRIGUES, D. RAPS, T. HACK, L.F. DICK, T. NUNES, M.G.S. FERREIRA, Active protection coatings with layered double hydroxide nanocontainers of corrosion inhibitor, Corrosion Science, [Base de datos en línea] Volume 52, February 2010, Pages 602-611

MOLINA PEREZ, Laura. Estudio avanzado de la corrosión: Análisis del estado de corrosión de un edificio modernista de Barcelona y estudio de mecanismo de protección basados en recubrimientos orgánicos. 2011.

NUBIOLA. Company. [En línea]. <<http://www.nubiola.com/nubirox106.asp>>.

OLIVA Alejandra, CODEGHINI Licel, QUIROZ Rosdely, ROSALES Adalberto. Uso de películas de polianilina (PANI) sobre aceros al carbonocomo protector contra la corrosión y sensor de hidrógeno. Revista de la facultad de ingeniería. Universidad central de Venezuela. Volumen 26 n^o 4 [en línea] 2011.

PORTAL POLILIBROS. Introducción a los recubrimientos superficiales. [En línea]. <http://148.204.211.134/polilibros/portal/polilibros/P_Terminados/procman-Aguilar-Oros/UMD/Unidad4/Contenido/4.htm>

R. ROMAGNOLI, V.F VETERE, Heterogeneous Reaction between Steel and Zinc Phosphate Corrosion Science. (NACE) 51 (2) (1995) 116-123.

R.F. BAY, S.P. ARMES, C.J. PICKETT, K.S. RYDER, Poly(1-vinylimidazole-co-4-aminostyrene): steric stabilizer for polyaniline colloids, Polymer. [base de datos en línea] volume 32 (1991), pages 2456-2460.

S. H. CHO, S. R. WHITE, P. V. BRAUN ,Self-healing polymer coatings , Advanced Materials, [en línea] 2009. Volume 21, pages 645-649, Disponible en <<http://autonomic.beckman.illinois.edu/files/pvb080.pdf>>

S.J. GARCÍA, M.T. RODRÍGUEZ, R. IZQUIERDO, J. SUAY, PROG. Evaluation of cure temperature effects in cathoretic automotive primers by electrochemical techniques. Progress in Organic Coatings. [Base de datos en línea]. Volume 60, Issue 4, November 2007, Pages 303–311.

Sigma-Aldrich company [disponible en línea]
<<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/428329?lang=en®ion=C>>

Y. CAO, P. SMITH, A. J. HEEGER, Counter-ion induced processibility of conducting polyaniline and of conducting polyblends of polyaniline in bulk polymers, Synthetic Metals [Base de datos en línea] Volume 48, 15 june 1992, Pages 91-97,

YONG Zhiyi, ZHU Jin, QIU Cheng, LIU Yali. Molybdate/phosphate composite conversion coating on magnesium alloy surface for corrosion protection. Progress in Organic Coatings. [Base de datos en línea]. Volume 255, Issue 5, Part 1, 30 December 2008, Pages 1672–1680.

ANEXO A

CONTROL DE CALIDAD A LAS MATERIAS PRIMAS

GENERALIDADES

El control de calidad de las materias primas tendrá una persona responsable que deberá llevar a cabo del plan de control. La calidad de cada materia prima deberá ser evaluada a la entrada al almacén y quedará definida por una “Ficha técnica de calidad”.

En el almacén se realizara la toma de muestras durante la recepción de la materia prima, a estas se les realizan pruebas organolépticas como son Humedad, Aspecto, Olor, Textura y pruebas cualitativas dependiendo de la materia prima.

DESCRIPCIÓN

Recepción: el personal que recepciona la materia prima debe realizar la comprobación de que lo recibido corresponde con el material pedido. Para ello debe comprobar que:

- La remisión coincide con el material pedido.
- El estado de envases, embalajes y etiquetado es el correcto.

Después de esta primera inspección, las materias primas aceptables deberán registrarse inmediatamente.

Registro: contiene los datos mínimos que identifican cada materia prima que existe en el laboratorio.

Datos:

- número de registro interno
- nombre del producto
- proveedor
- número de lote: el indicado por el proveedor.
- fecha de recepción.
- cantidad y número de envases
- fecha de caducidad: la del proveedor.

Cuarentena: una vez registradas las materias primas, se colocarán en la zona destinada hasta su conformidad definitiva o rechazo. Para evitar confusiones, cada envase irá correctamente identificado con una pequeña etiqueta que permite distinguir los productos en “cuarentena” de los aceptados, además se deberá conservar siempre la etiqueta del proveedor.

CONTROL DE CONFORMIDAD

Dada la importancia de la calidad de las materias primas éstas deberán cumplir unas especificaciones que estarán descritas dentro de las fichas de calidad. Para el caso de las pinturas y recubrimientos se describe un control de calidad de forma general que se divide en tres tipos de materias primas como se presenta a continuación:

- **Solventes:** Los parámetros analizados con frecuencia en el desarrollo y control de calidad de los solventes incluyen su polaridad, pureza, densidad, viscosidad y comportamiento que depende de la temperatura. En este caso se propone la evaluación de la densidad de cada envase, independiente de si pertenecen o no al mismo lote ya que durante el manejo, envase y transporte de las materias primas líquidas estas pueden llegar a contaminarse.

Un antecedente que se pudo evidenciar en Alfachem fue el ocurrido con tambores contaminados con agua lo que disminuyó la pureza del solvente y afectó el tiempo de secado de la pintura, para evitar este error la medición se hace tomando una muestra tanto en la parte superior como en la parte media e inferior del envase para garantizar que la densidad sea la misma y cumpla con la ficha técnica.

Para productos base agua es importante la medición del pH y la dureza del agua ya que entre los minerales presentes en el agua figuran electrolitos cálcicos y férricos los cuales son perjudiciales en la estabilidad de las pinturas.

- **Ligantes:** las dispersiones de polímeros pueden presentar diversas irregularidades, estas son principalmente; el contenido de sólidos, la presencia de grumos en la dispersión, la viscosidad, el pH, formación de coágulos o pieles en el interior del envase y contaminación con agua u otros productos. En este caso además de las pruebas organolépticas se propone la medición de la viscosidad y el pH los cuales aseguran las propiedades de la pintura.

Para un análisis más detallado de estas dispersiones se requiere de pruebas y equipos apropiados de los cuales no se disponen con facilidad y detallarlas excedería las posibilidades de este trabajo.

- **Cargas:** la mayoría son de origen natural por lo cual sus propiedades presentan un margen amplio de tolerancia y obligan a un control riguroso de calidad. Se considera importante el control de las propiedades organolépticas, el tamaño de partícula, la absorción de aceite y el pH.

El tamaño de partícula y su distribución es un factor importante para definir la aptitud de una carga, esta característica es paralela a la absorción de aceite. El control del pH es importante porque proveedores de menor escala pueden proveer

carbonatos contaminados con cal viva o con hidróxido de calcio que pueden promover la formación de coágulos en la pintura.

ALMACENAMIENTO

Las materias primas se deben almacenar en condiciones que aseguren su buena conservación físico-química, microbiológica y la ausencia de contaminación cruzada. La zona destinada a almacenamiento, estará diseñada de forma que en ella se puedan colocar por orden las materias primas y productos acabados, debidamente separados y clasificados según su naturaleza con el fin de evitar que se produzcan confusiones y errores.

Deberá contar con áreas perfectamente delimitadas para los productos en cuarentena y los rechazados.

Se tendrán en cuenta estos principios básicos de almacenamiento:

- Deben almacenarse sobre estanterías, nunca sobre el suelo o sobre la mesa de trabajo.
- Medios de acceso adaptados a productos y al mantenimiento.
- Evitar almacenar en sitios de paso.
- No deben recibir luz natural directa.
- Las temperaturas recomendadas son:
 - Temperatura ambiente: inferior a 30° C.
- Deben mantenerse libres de basura, plagas y polvo.
- Deberá estar bien ventilado.
- No almacenar productos peligrosos, voluminosos o pesados en altura.
- Control del tiempo de estancia y almacenamiento: reglas de recepción y prioridad, retirar productos caducados o inútiles.
- Etiquetado legible y dispuesto hacia el usuario.
- Separación por incompatibilidades.
- Alejar productos sensibles al agua de tomas o conducciones y de material inflamable.

Cuando una materia prima haya estado almacenada por un periodo de tiempo superior a 90 días deberá ser examinada antes de incluirse en el proceso de fabricación.

Fuente: Recepción, control de conformidad y almacenamiento de materias primas. Universidad de la Salle. < <http://campusvirtual.univalle.edu.co/0/formaejemplorecepcion.pdf>>

ANEXO B

ESTANDARIZACIÓN DE ORDENES DE PRODUCCIÓN

Las órdenes de producción permiten planificar el proceso de producción a nivel de ejecución. Contienen toda la información necesaria para ejecutar la producción como ahora qué actividad se debe realizar, qué productos de entrada se precisan y qué recursos son necesarios y cuando procesar las actividades.

Una vez se ha creado la orden de producción, el sistema calcula las cantidades, duraciones y fechas calculadas. Esto incluye también las fechas programadas: Es decir, cuando se debe iniciar a más tardar la ejecución de producción a fin de satisfacer a tiempo la demanda correspondiente.

Si la ejecución de producción genera menos o más de lo que se previó en un principio, será necesario notificarlo a planificación. A continuación, planificación deberá considerar cómo actuar de acuerdo con la metodología que se explicara más adelante.

GENERALIDADES

Las órdenes de producción de Alfachem se realizan de forma manual y en esta solo se encuentran las cantidades que deben ser agregadas de cada materia prima para la elaboración de un producto específico, razón por la cual se presentan desviaciones en la calidad del producto. Se propone la implementación de órdenes de producción como las que utilizan las grandes industrias las cuales contienen la siguiente información:

- **Cantidad planificada.** La cantidad planificada es la cantidad de salida para la que se ha creado la orden de producción basada en el segmento de producción. El sistema es quien propone esta cantidad, pero se puede modificar de forma manual antes de que se libere la orden de producción.
- **Fechas de inicio y de fin solicitadas.** Las fechas de inicio y de fin solicitadas se transmiten desde el segmento de producción desde el que se ha creado la orden de producción.
- **Especificación de producto.** Si el producto de salida se basa en una especificación de producto, ésta se anexa a la orden de producción.
- **Especificación de Tolerancias.** Esta es el rango mínimo o máximo en la que pueden variar las cantidades sin modificar el producto.

- **Numeración de lotes.** Es el número de identificación de cada una de las producciones realizadas.
- **Lote para materias primas.** Es un espacio en blanco en el cual la persona que realiza la producción debe denotar el lote de cada materia prima empleada.
- **Personal que interviene en la producción.** Es un espacio dentro del documento donde la persona a cargo de la producción avalúe con firma su cargo o responsabilidad de la producción realizada.

ESTRUCTURA DE ORDEN DE PRODUCCIÓN

La estructura de una orden de producción depende básicamente de tres elementos que describen el manejo y orden de este documento que lo hará versátil y sencillo para su aplicación.

La estructura de la orden de producción se compone de los siguientes tipos de elementos:

- **Operaciones.** Una operación agrupa todas las actividades que deben desempeñarse de forma consecutiva en el mismo recurso.
 - Fabricación.
 - Aprovisionamiento.
 - Verificación
- **Actividades.** Una actividad consiste en lo siguiente:
 - Una duración planificada representa el tiempo que debería invertirse en realizar la actividad.
 - La fecha y la hora en que debería iniciarse la actividad a más tardar, calculada por el sistema durante la programación
 - Los recursos que se destinan para realizar la actividad.
 - Los productos de entrada (componentes) y sus cantidades previstas necesarias para la actividad
 - Se trata de la última actividad de producción o verificación de la última operación, el principal producto de salida de la orden de producción.
- **Puntos de notificación.** Una orden de producción puede tener diversos puntos de notificación en los que se confirma la evolución de la producción. Al final del punto de notificación, se informa de la cantidad de productos de salida.

Así, se calcula de forma automática el consumo de los productos de entrada relacionados que tienen el método de confirmación de toma retroactiva asignado.

ALTERNATIVA PARA GENERACIÓN DE ORDENES DE PRODUCCIÓN

Se propone para la generación de las órdenes de producción el desarrollo de un algoritmo, este debe partir de una experimentación para realizar correcciones que finalmente establezcan y aseguren la cantidad y la calidad del producto a producir.

Este algoritmo debe tener la estructura anteriormente descrita y la información establecida, de igual forma variables tales como las propiedades de materias primas densidad, viscosidad, pureza etc.; y teniendo en cuenta factores como pérdidas, tiempos de mezcla y tolerancias en las mediciones de las materias primas.

En las órdenes de producción debe estar establecido el proceso detallado de la adición de las materias primas, los aspectos más relevantes del proceso de producción y un resumen del procedimiento para así evitar posibles fallas o accidentes por malos manejos o inexperiencia de los operarios.