

Efecto del cobalto sobre nano-partículas de óxido de zinc en el desempeño anticorrosivo de un imprimante alquídico

Santiago Flores^{a,✉}, Oscar Chumpitaz^a

^aInstituto de Corrosión y Protección, Pontificia Universidad Católica del Perú, Av. Universitaria 1801, San Miguel, Lima 32, Perú

(✉ Autor para la correspondencia: sflores@pucp.edu.pe)

Enviado: 4 Julio 2018; Aceptado: 13 Febrero 2019; Publicado on-Line: 03 Abril 2019

RESUMEN: El objetivo de esta investigación ha sido estudiar el efecto inhibitor del CoO en ZnO obtenidos por síntesis por combustión de solución (SCS) cuando son incorporados a formulaciones alquídicas. ZnO y óxidos mixtos del tipo $Zn_{1-x}Co_xO$ (donde $x = 0,05-0,10-0,15-0,20$) fueron obtenidos por SCS y caracterizados por XRD, ICP-OES, SEM y TEM. Los pigmentos fueron incorporados a imprimantes alquídicos medios en aceite en tres proporciones de 5%, 10% y 20% en peso pigmentos/resina. Probetas de acero protegidas con las formulaciones alquídicas fueron ensayadas en cámaras de niebla salina y dióxido de azufre. Asimismo, la eficiencia inhibitora de los pigmentos fue estimada mediante ensayos electroquímicos (método de Tafel) en solución 0,1 M de NaCl. Los resultados mostraron que el CoO mejora las propiedades inhibitoras de los nano-pigmentos base ZnO obtenidos por SCS.

PALABRAS CLAVE: Corrosión; Nanopartículas; Óxido de cobalto; Óxido de zinc; Protección anticorrosiva; Síntesis por combustión de solución

Citar como/Citation: Flores, S.; Chumpitaz, O. (2019). “Efecto del cobalto sobre nano-partículas de óxido de zinc en el desempeño anticorrosivo de un imprimante alquídico”. *Rev. Metal.* 55(1): e139. <https://doi.org/10.3989/revmetalm.139>.

ABSTRACT: *Effect of cobalt on zinc oxide nanoparticles in the anticorrosive performance of an alkyd primer.* The objective of this research was to study the inhibitory effect of CoO in ZnO obtained by solution combustion synthesis (SCS) when they are incorporated into alkyd formulations. ZnO and mixed oxides of the type $Zn_{1-x}Co_xO$ (where $x = 0.05-0.10-0.15-0.20$) were obtained by SCS and characterized by XRD, ICP-OES, SEM and TEM. The pigments were incorporated into alkyd primers in three proportions, 5%, 10% and 20% by weight pigments / resin. Steel probes protected with the alkyd formulations were tested in salt spray and sulfur dioxide chambers. Likewise, the inhibiting efficiency of the pigments was estimated by electrochemical tests (Tafel method) in 0.1 M NaCl solution. The results showed that CoO improves the inhibitory properties of the ZnO based nano-pigments obtained by SCS.

KEYWORDS: Cobalt oxide; Corrosion; Corrosion protection; Nanoparticles; Solution combustion synthesis, Zinc oxide

ORCID: Santiago Flores (<https://orcid.org/0000-0001-5683-7182>); Oscar Chumpitaz (<https://orcid.org/0000-0003-3268-2854>)

Copyright: © 2019 CSIC. Este es un artículo de acceso abierto distribuido bajo los términos de la licencia de uso y distribución Creative Commons Reconocimiento 4.0 Internacional (CC BY 4.0).

1. INTRODUCCIÓN

La protección anticorrosiva mediante recubrimientos orgánicos (pinturas anticorrosivas) actúa por diferentes mecanismos: efecto de sacrificio (pinturas ricas en Zn), efecto barrera y efecto inhibidor.

El óxido de Zinc (ZnO) es un pigmento blanco convencional al cual se le atribuye diferentes propiedades, tales como su capacidad de absorción de radiación UV (protegiendo la resina) y sus mecanismos de inhibición catódica y pasivante (Koleske, 1995). Asimismo, es utilizado junto con pigmentos inhibidores activos convencionales como cromato de zinc o borosilicato de calcio aumentando la densidad de entrecruzamiento y dureza de películas de pintura (Koleske, 1995).

Por otro lado, los pigmentos de tamaño convencional para pinturas pueden generar problemas tales como pobre adhesión, flexibilidad reducida, reducción de la resistencia al impacto, a la abrasión o al rayado, y deslaminación prematura. Para superar tales inconvenientes y mejorar su comportamiento el uso de nanopigmentos se ha convertido en una práctica reciente. Debido a su tamaño inherentemente pequeño y a su morfología de partícula muchos de los problemas arriba mencionados pueden ser superados (Cayton y Sawitowski, 2005).

Las nanopartículas más comúnmente usadas en recubrimientos de protección de SiO_2 , TiO_2 , ZnO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaCO_3 , etc.

De acuerdo con Dhoke *et al.* (2009) se incorporó, a diferentes niveles de carga, nanopartículas de ZnO en pinturas alquídicas base agua. Los investigadores evaluaron el comportamiento anticorrosivo de los sistemas alquídicos aplicados sobre acero en ensayos de corrosión acelerada en cámara de humedad, niebla salina y exposición a la radiación UV. Asimismo, evaluaron el efecto de las nanopartículas en las propiedades físicas de la película de pintura (dureza, flexibilidad, adhesión e impacto). Dhoke *et al.* (2009) encontraron que una extremadamente pequeña concentración de nanopartículas de ZnO puede mejorar la resistencia a la corrosión, al rayado y a la abrasión de la película de pintura. Cabe señalar que en este estudio se utilizaron nanopartículas de ZnO (< 50 nm) obtenidas comercialmente. Un estudio paralelo del mismo grupo de investigación con nanopartículas de Fe_2O_3 reportó resultados similares (Dhoke y Kanna, 2009a; Dhoke y Kanna, 2009b).

El efecto de nanopartículas de ZnO sobre la protección anticorrosivas de otros tipos genéricos de pinturas, diferentes a los sistemas alquídicos ha sido estudiado recientemente. Ramenzazadeh *et al.* (2011) estudiaron el efecto de diferentes cargas (2; 3,5; 5 y 6,5 %) de nanopartículas de ZnO sobre la protección anticorrosiva brindada por una película de pintura epoxi-poliamida. Probetas de acero protegidas con el sistema epóxico fueron sumergidas en solución NaCl 3,5% en peso, durante 1344 h.

El comportamiento anticorrosivo fue monitoreado aplicando espectroscopía de impedancia electroquímica (IES). Los resultados indicaron que, a pesar de la reducción del entrecruzamiento del sistema epóxico debido a la presencia de las nanopartículas de ZnO, las propiedades anticorrosivas de la película epóxica fue considerablemente mejorada. Esto fue atribuido a dos razones. Primero, el tamaño de las partículas de ZnO mejora la protección por efecto barrera contra la difusión de los agentes agresivos hacia el sustrato. Segundo, las nanopartículas pueden aumentar la resistencia contra la degradación hidrolítica (Ramenzazadeh *et al.*, 2011) y la hidrofobicidad (Ammar *et al.*, 2016a). Rashvand y Ranjbar (2013) realizaron un estudio similar en pinturas de poliuretano base agua. Las nanopartículas de ZnO, obtenidas comercialmente e incorporadas al 3% en peso en el recubrimiento de poliuretano, mejoraron la resistencia a la corrosión en 2 órdenes de magnitud en condiciones de inmersión en NaCl 3,5% cuando es evaluado mediante EIS. Finalmente, (Ammar *et al.*, 2016b) estudiaron la incorporación de nanopartículas de ZnO en un recubrimiento a base de resinas acrílica y de silicona, para lo cual fue comprobado su muy destacado efecto barrera y superior habilidad anticorrosiva.

Sin embargo, el efecto beneficioso del ZnO puede ser mejorado mediante su modificación con otros óxidos, como el óxido de cobalto. Rasouli y Danaee (2011) prepararon un óxido mixto de Zn y Co, $\text{Zn}_{0,9}\text{Co}_{0,10}$, mediante un procedimiento de síntesis cerámico y otro método de síntesis por combustión en solución (SCS). Los pigmentos, caracterizados por XRD y FTIR, fueron incorporados a un recubrimiento alquídico en un porcentaje del 2% empleando agitación mecánica seguido de ultrasonificación. Los sistemas alquídicos fueron aplicados sobre sustratos de acero, y evaluados en condiciones de inmersión en NaCl 3,5% mediante técnicas de polarización electroquímica e impedancia electroquímica. Concluyeron que la combinación de los óxidos de cobalto y zinc mejoran las propiedades anticorrosivas del pigmento obtenido. Los investigadores encontraron que el método de preparación de los pigmentos de ZnO-CoO pueden influenciar las características de las partículas obtenidas tales como el tamaño de partícula y la forma. Así, el nanopigmento preparado mediante síntesis por combustión en solución (SCS) logro una mejor resistencia a la corrosión respecto al pigmento sintetizado mediante reacciones de estado sólido (métodos cerámicos).

Los óxidos de color verde obtenidos fueron considerados interesantes por ser más respetuosos del medio ambiente que los pigmentos a base de cromo (Rasouli y Danaee, 2011). La USEPA (United States Environmental Protection Agency) ha elaborado una lista de contaminantes del aire (USEPA, 2018), entre ellos el cobalto (USEPA, 2000a)

y cromo (USEPA, 2000b), donde es clara la menor peligrosidad del cobalto según datos de exposición a la inhalación.

Ahmed y Selim (2005) realizaron un estudio en sistemas alquídicos probando varias relaciones de óxidos en el pigmento ZnO-CoO (5, 10, 15 y 20% de CoO) elaborados por procedimientos cerámicos. Los ensayos de corrosión acelerada e impedancia electroquímica revelaron que la presencia de cobalto mejora la acción de óxido de zinc en una mutua interacción que conduce a una mejor inhibición de la corrosión del sustrato de acero.

Resumiendo, según los estudios realizados, por un lado, se tiene que existe un creciente interés por evaluar el efecto de las nanopartículas de ZnO sobre las propiedades anticorrosivas de diferentes tipos de pinturas (alquídicas, epóxicas, poliuretano). Por otro lado, se ha encontrado un efecto beneficioso del cobalto (CoO) al modificar el ZnO cuando es elaborado el óxido mixto nanométrico mediante SCS. La SCS es un proceso versátil, simple y rápido que permite la elaboración efectiva de una variedad de nanomateriales uni o multicomponentes con morfología prediseñada (Patil, 1993; Patil *et al.*, 1997; Abu Ayana *et al.*, 1997; Patil *et al.*, 2008; Aruna y Mukasyan, 2008).

Por ello, la propuesta de la presente investigación busca estudiar el efecto anticorrosivo de nanopigmentos mixtos de ZnO-CoO, obtenidos mediante SCS en varias relaciones ZnO/CoO, en imprimantes alquídicos evaluados mediante ensayos de corrosión acelerada.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Síntesis de los óxidos por combustión en solución

Los óxidos fueron sintetizados en base a nitrato de zinc ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y nitrato de cobalto ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) como oxidantes, y Glicina ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$) como combustible. Todos fueron reactivos Sigma-Aldrich.

Las sales fueron pesadas en un vaso de precipitados. Posteriormente, fueron mezcladas con calor y agua hasta que la solución formada muestre una consistencia viscosa.

La mezcla fue llevada a una mufla precalentada a 500 °C para que, después de 2 min aproximadamente, se lleve a cabo la combustión. En dicho instante la temperatura en la vecindad de la reacción supera los 1000 °C; debido a la forma porosa, de mayor volumen aparente que toma el producto de reacción, son formadas nanopartículas muy puras de óxidos.

Los óxidos mixtos sintetizados por combustión en solución tuvieron la siguiente estequiometría: $\text{Zn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}$, $\text{Zn}_{0,90}\text{Co}_{0,10}\text{O}$, $\text{Zn}_{0,85}\text{Co}_{0,15}\text{O}$ y $\text{Zn}_{0,80}\text{Co}_{0,20}\text{O}$. Asimismo, fue elaborado ZnO puro por SCS.

2.2. Análisis de los óxidos mixtos por Difracción de Rayos X

Cinco muestras de óxidos (1–1,5 g) fueron analizadas: ZnO producido por SCS, óxidos mixtos producidos por SCS con la siguiente estequiometría: $\text{Zn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}$, $\text{Zn}_{0,90}\text{Co}_{0,10}\text{O}$, $\text{Zn}_{0,85}\text{Co}_{0,15}\text{O}$ y $\text{Zn}_{0,80}\text{Co}_{0,20}\text{O}$.

El análisis fue realizado en un Difractómetro marca BRUKER, modelo D8-FOCUS. Se empleó un tubo de Cu cuya longitud de onda, correspondiente a $\text{K}\alpha_1\text{-Cu}$, es $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$. Las condiciones de medición fueron las siguientes: Rango angular de análisis (2θ); tiempo por paso: 2 segundos; voltaje de salida del tubo = 40 kV; corriente de salida del tubo = 40 mA; detector con contador de centelleo.

2.3. Análisis químico de los óxidos

Fueron cuantificados el zinc y cobalto mediante ICP-OES, inductively coupled plasma optical emission spectrometry, según método basado en “Método EPA 200.7, 1994, Rev. 4.4”. Para la realización de los ensayos las soluciones formadas a partir de las muestras fueron diluidas doscientas veces.

2.4. Análisis de los óxidos por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Las muestras fueron estudiadas mediante TEM utilizando un microscopio marca Philips, modelo CM20-Ultra Twin, el cual es operado a 200 kV. La preparación de muestra consistió en colocar gotas de solución de nanopartículas en un portamuestra de oro que estaba recubierto de carbono.

2.5. Formulación de imprimantes alquídicos

El recubrimiento alquídico utilizado estuvo basado en una formulación convencional en la cual el talco fue reemplazado, de manera parcial, por los pigmentos estudiados (Tabla 1).

Todas las formulaciones estuvieron basadas en una resina alquídica media en aceite. Las pinturas

TABLA 1. Pigmentos utilizados en las formulaciones alquídicas

Pigmento
Óxido de zinc comercial
ZnO sintetizado por SCS
$\text{Zn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}$ sintetizado por SCS
$\text{Zn}_{0,90}\text{Co}_{0,10}\text{O}$ sintetizado por SCS
$\text{Zn}_{0,85}\text{Co}_{0,15}\text{O}$ sintetizado por SCS
$\text{Zn}_{0,80}\text{Co}_{0,20}\text{O}$ sintetizado por SCS

fueron divididas en tres grupos de 5% (a), 10% (b) y 20% (c) en peso de pigmento estudiado respecto del peso de la formulación. Cada grupo estuvo formado por 05 pinturas formuladas con el pigmento ZnO sintetizado por SCS y los óxidos mixtos $Zn_{1-x}Co_xO$, donde $x = 0,05; 0,10; 0,15$ y $0,20$ (Tabla 1); el ZnO comercial solo fue utilizado al 10% en peso. Finalmente, los pigmentos estudiados fueron incorporados a 15 formulaciones y 01 formulación blanco con ZnO comercial.

Al ser incorporados a la formulación, los pigmentos sintetizados fueron ultrasonificados por 8 min en agua (100g / 150 mL H_2O). El equipo utilizado fue el VCX 500 Vibracell de Sonics & Materials Inc. Posteriormente, el agua fue eliminada por evaporación lenta.

Todas las pinturas, elaboradas con dispersora de laboratorio, son presentadas en la Tabla 2, con los contenidos de resina, solvente, cargas, pigmentos y aditivos. La viscosidad de las pinturas alquídicas (Tabla 3) fue determinada en base al método

descrito en la norma ASTM D 562-10 (2014) utilizando el Viscosímetro KU-2 de BYK.

2.6. Ensayos de corrosión acelerada

Probetas de 10×15 cm de acero estructural fueron desengrasadas y chorreadas hasta metal blanco (Asa3) de acuerdo con la norma ISO 8501-1. Las probetas chorreadas fueron recubiertas empleando pincel con las pinturas alquídicas medias en aceite formuladas con ZnO y óxidos mixtos $Zn_{1-x}Co_xO$ elaborados por SCS, además de ZnO comercial. Los espesores de película seca, según la norma ASTM B 499-09 (2014), de los imprimantes alquídicos son presentados en la Tabla 4.

Las probetas pintadas fueron ensayadas usando: i) exposición en cámara de niebla salina basada en la norma ASTM B 117-16 (2016) por 863 h; y ii) exposición en cámara de dióxido de azufre basada en la norma ISO 3231 por 3528 h. A lo largo de cada ensayo el grado de corrosión fue

TABLA 2. Formulaciones de pinturas con los óxidos mixtos $Zn_{1-x}Co_xO$, donde $x = 0,05; 0,10; 0,15$ y $0,20$ basados en resina alquídica media en aceite

Componente (%)	Formulaciones															
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Resina de Soya									30,0							
Aguarrás									27,2							
Bentone									0,3							
Dióxido de titanio									11,0							
Disperbyk 108									0,1							
Talco	20,5	25,5	20,5	10,5	25,5	20,5	10,5	25,5	20,5	10,5	25,5	20,5	10,5	25,5	20,5	10,5
Óxido de zinc comercial	10,0	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
ZnO	--	5,0	10,0	20,0	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
$Zn_{0,95}Co_{0,05}O$	--	--	--	--	5,0	10,0	20,0	--	--	--	--	--	--	--	--	--
$Zn_{0,9}Co_{0,10}O$	--	--	--	--	--	--	--	5,0	10,0	20,0	--	--	--	--	--	--
$Zn_{0,85}Co_{0,15}O$	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	5,0	10,0	20,0	--	--	--
$Zn_{0,80}Co_{0,20}O$	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	5,0	10,0	20,0
Octoato de plomo									0,4							
Secante a base de cobalto									0,1							
Secante a base de calcio									0,2							
Aditivo Antipiel									0,2							
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

TABLA 3. Viscosidad, según la norma ASTM D 562-10 (2014), de las pinturas alquídicas medias en aceite

	Formulaciones															
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Temperatura en la medición (°C)	31	33	32	31	32	31	30	32	32	30	31	32	30	30	30	30
Viscosidad (KU)	87,0	80,3	79,1	81,2	83,5	84,3	76,8	87,3	80,3	82,7	85,7	79,7	86,3	88,3	80,1	83,8

TABLA 4. Espesores de película seca, según la norma ASTM B 499-09 (2014), de los imprimantes alquídicos aplicados sobre probetas chorreadas de acero estructural

% wpig./wpaint	Pigmento	Espesor (µm)	Desviación estándar (µm)
5	ZnO	59,44	3,397
	Zn _{0,95} Co _{0,05} O	60,31	3,658
	Zn _{0,90} Co _{0,10} O	62,77	3,044
	Zn _{0,85} Co _{0,15} O	63,57	4,727
	Zn _{0,80} Co _{0,20} O	69,04	4,591
10	ZnO comercial	57,05	3,137
	ZnO	57,28	4,681
	Zn _{0,95} Co _{0,05} O	58,98	3,809
	Zn _{0,90} Co _{0,10} O	64,64	6,889
	Zn _{0,85} Co _{0,15} O	63,05	3,689
	Zn _{0,80} Co _{0,20} O	75,32	3,142
20	ZnO	66,75	5,308
	Zn _{0,95} Co _{0,05} O	58,78	3,720
	Zn _{0,90} Co _{0,10} O	57,62	3,727
	Zn _{0,85} Co _{0,15} O	56,15	3,114
	Zn _{0,80} Co _{0,20} O	69,46	6,545

evaluado según las normas ASTM D 610-08 (2012) y ASTM D 714-02 (2009).

2.7. Ensayos Electroquímicos

Para los ensayos fueron utilizadas probetas de acero dulce JIS G3141 (0,15% en Carbono, 0,60% en Manganeso, 0,05% en Azufre y 0,10% en Fósforo), SPCC grade (2 cm × 6 cm × 3 mm), las cuales fueron preparadas superficialmente con el uso de una pulidora, modelo METASERV™ y con papeles abrasivos 120, 140, 400 y 600 y, finalmente, desengrasadas con etanol. Un área de 1 cm², aproximadamente, fue delimitada con parafina.

Fue utilizada una celda electroquímica de tres electrodos: un electrodo de cloruro de plata (Ag/AgCl/KCl 3M) como referencia, una probeta de acero dulce (ver párrafo anterior) como el electrodo de trabajo y un contraelectrodo de Platino como placa de 0,8 × 0,8 cm. Las mediciones fueron realizadas en suspensiones del pigmento (1 g de pigmento / 100 mL de solución). El electrolito utilizado fue una solución de NaCl 0,1M. La amplitud del barrido fue desde -250 mV hasta 250 mV versus OCP, a una velocidad de barrido de 1mVs⁻¹.

Fue utilizado el método de Tafel para la determinación de las densidades de corriente (I_{corr}) de probetas de acero en suspensiones de los pigmentos estudiados. Los ensayos fueron realizados después de 24 h de inmersión en agitación constante. Posteriormente, fue calculada la eficiencia

de inhibición de cada pigmento (η_p) con ensayos adicionales de muestras blanco (sin pigmento) y en base a la ecuación (1):

$$\eta_p(\%) = \left[\frac{i_{corr}(\text{sin pigmento}) - i_{corr}(\text{spigmento})}{i_{corr}(\text{sin pigmento})} \right] \times 100 \quad (1)$$

3. RESULTADOS

- *Análisis de los óxidos por difracción de rayos X:*

Los difractogramas de Rayos X presentados en las Figs. 1 y 2 para los óxidos ZnO y Zn_{1-x}Co_xO, muestran que los valores de ángulo de difracción, 2θ, y raíz cuadrada de la intensidad relativa, $\sqrt{I/I_0}$, permiten identificar dos fases cristalinas, ZnO y Co₃O₄, en los óxidos mixtos.

- *Análisis químico de los óxidos:*

Fueron comparados los contenidos teóricos, de zinc y cobalto en los óxidos según la estequiometría, con los resultados obtenidos por ICP-OES en los óxidos sintetizados. En la Tabla 5 es presentada la relación teórica molar Zn/Co (p.e. 0,95/0,05 = 19) y la relación real molar Zn/Co obtenida a partir del análisis mediante ICP-OES.

- *Análisis de los óxidos por microscopía electrónica de transmisión:*

El estudio por microscopía electrónica de transmisión permitió establecer, como puede ser apreciado en la Fig. 3, el tamaño y la morfología de las partículas (en este caso del ZnO).

- *Ensayos de corrosión acelerada:*

En la Tabla 6 son presentados el grado de ampolamiento, según la norma ASTM D 714-02 (2009), y el grado de corrosión, según la norma ASTM D 610-08 (2012) de los sistemas evaluados para ensayos en niebla salina neutra (863 h) y dióxido de azufre (3528 h).

- *Ensayos electroquímicos:*

En la Tabla 7 se puede apreciar los valores de I_{corr} y eficiencia de inhibición para los pigmentos estudiados.

4. DISCUSIÓN

- *Análisis de los óxidos por difracción de rayos X:*

La identificación de dos fases cristalinas, ZnO y Co₃O₄, en los óxidos mixtos no está de acuerdo con lo reportado por Ahmed y Selim (2005) quienes afirmaron que aproximadamente 20% de CoO puede ser retenido en la solución sólida de la fase Wurcita. Cabe señalar que el método de preparación utilizado por estos investigadores fue síntesis por calcinación.

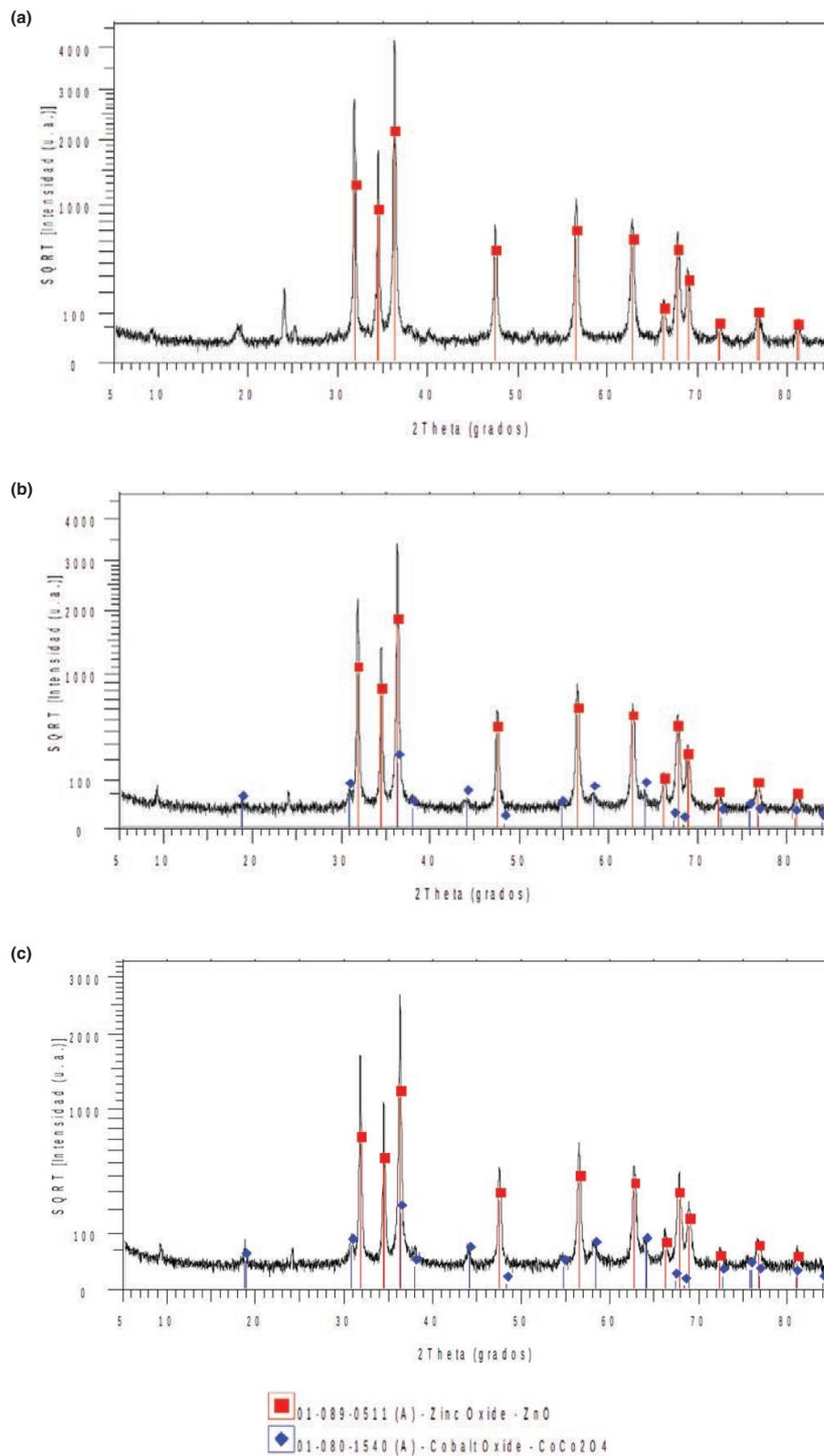


FIGURE 1. Difractogramas XRD para los pigmentos ZnO (a), Zn_{0,95}Co_{0,05}O (b) y Zn_{0,90}Co_{0,10}O (c) obtenidos por SCS.

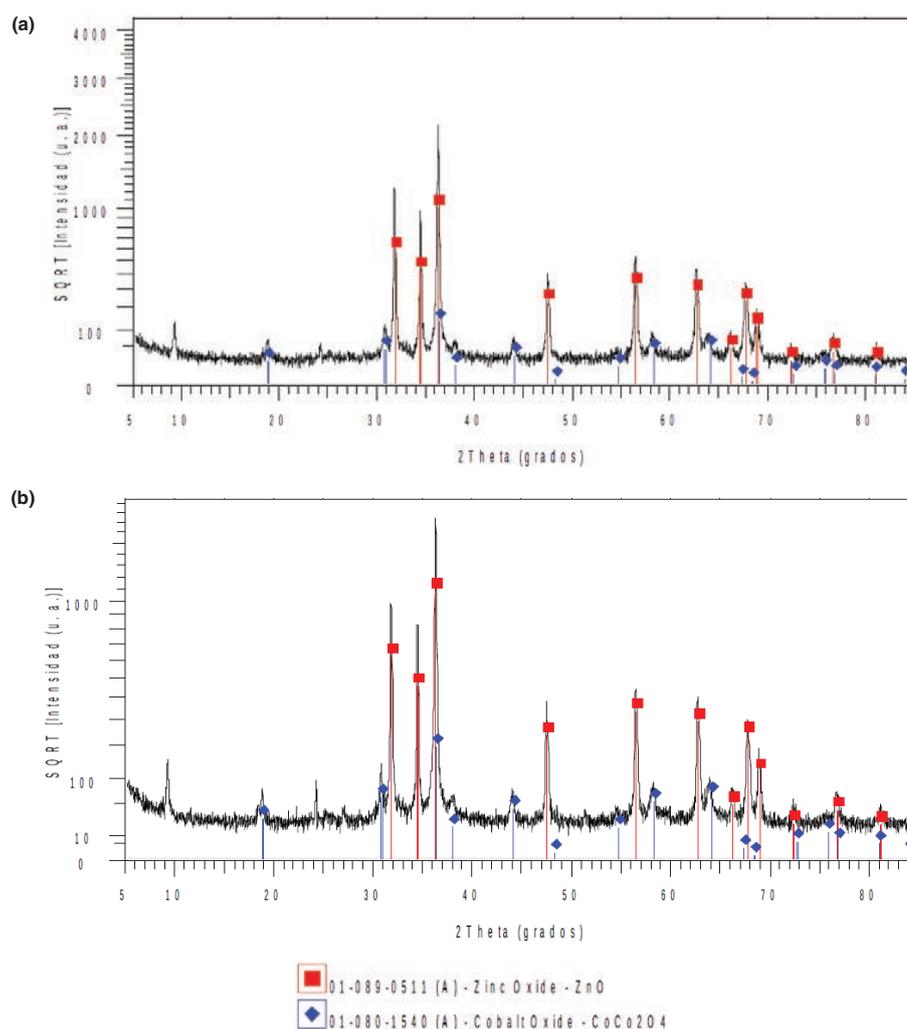


FIGURE 2. Difractogramas XRD para los pigmentos $Zn_{0,85}Co_{0,15}O$ (a) y $Zn_{0,80}Co_{0,20}O$ (b) obtenidos por SCS.

TABLA 5. Relación teórica molar Zn/Co y relación real molar Zn/Co obtenida a partir del análisis mediante ICP-OES

Óxido	Teórica	Real
$Zn_{0,95}Co_{0,05}O$	19	20,07
$Zn_{0,90}Co_{0,10}O$	9	9,21
$Zn_{0,85}Co_{0,15}O$	5,67	5,77
$Zn_{0,80}Co_{0,20}O$	4	4,12

Sin embargo, Ahmed and Selim (2005) encontraron que el óxido 20% $CoO.ZnO$ mostró la presencia de pequeñas líneas en los difractogramas relacionadas con la fase cristalina CoO , como ha sido observado en este estudio para todos los óxidos mixtos sintetizados por SCS.

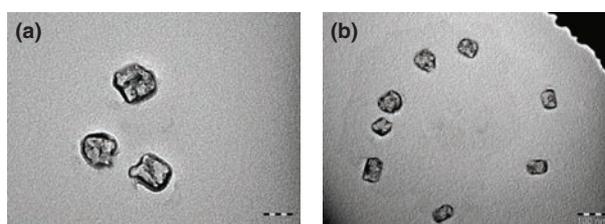


FIGURE 3. Morfología de ZnO obtenido por SCS. a) Morfología irregular, pero casi esférica del ZnO; b) partículas de ZnO donde se observa la homogeneidad en el tamaño de las partículas que están por debajo de los 100 nm.

- Análisis químico de los óxidos:

Los resultados confirmaron con buena aproximación los contenidos esperados de zinc y cobalto en los óxidos preparados.

TABLA 6. Evaluación de probetas para ensayos en niebla salina neutra y dióxido de azufre

Formulación ($w_{\text{pigmento}}/w_{\text{pintura}} \times 100$)	Pigmento estudiado	Niebla Salina			Dióxido de Azufre		
		Ampollamiento	Corrosión	Foto	Ampollamiento	Corrosión	Foto
5	ZnO	4M	5P		4MD	7G	
	Zn _{0,95} Co _{0,05} O	4M	5P		4MD	8P	
	Zn _{0,90} Co _{0,10} O	4M	7P		4MD	8G	
	Zn _{0,85} Co _{0,15} O	4M	8G		4MD	7G	
	Zn _{0,80} Co _{0,20} O	4M	8G		4MD	8P	
10	ZnO comercial	4M	7G		8MD	7P	
	ZnO	4MD	6G		4M	8G	
	Zn _{0,95} Co _{0,05} O	6M	7P		8MD	8P	
	Zn _{0,90} Co _{0,10} O	4M	7G		8MD	8P	
	Zn _{0,85} Co _{0,15} O	6M	7G		8MD	8P	
	Zn _{0,80} Co _{0,20} O	4F	7G		8MD	9P	
20	ZnO	4F	8G		8M	8P	
	Zn _{0,95} Co _{0,05} O	4F	8G		8MD	8P	
	Zn _{0,90} Co _{0,10} O	4M	8G		8MD	8P	
	Zn _{0,85} Co _{0,15} O	4F	7G		8MD	8P	
	Zn _{0,80} Co _{0,20} O	8F	9P		8M	8P	

TABLA 7. Icorr y eficiencia de inhibición de los pigmentos estudiados

Óxido	Icorr ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	Eficiencia de Inhibición (%)
Blanco (sin pigmento)	86,70	--
ZnO comercial	31,76	63,36
ZnO	13,38	84,57
Zn _{0,95} Co _{0,05} O	12,70	85,35
Zn _{0,90} Co _{0,10} O	7,479	91,37
Zn _{0,85} Co _{0,15} O	6,669	92,31
Zn _{0,80} Co _{0,20} O	3,270	96,23

- Análisis de los óxidos por microscopía electrónica de transmisión:

Los pigmentos sintetizados, de forma cuasi-rectangular, pueden ser considerados nanopartículas debido al tamaño que presentan, por debajo de los 100 nm.

- Ensayos de corrosión acelerada:

Como se puede apreciar, los sistemas alquídicos presentaron mejor desempeño con el aumento del contenido de los pigmentos (óxidos mixtos), con relación al peso de la pintura, para el ensayo de niebla salina neutra. Desde 5%, donde la corrosión es bastante visible, hasta 20%, donde la corrosión es menos apreciable. El aumento de la capacidad inhibidora del óxido mixto con el incremento del contenido de cobalto es evidente en los imprimantes alquídicos para cada porcentaje en peso de pigmento por peso de pintura. Por otro lado, algunas probetas presentan daños provenientes de sus bordes, lo cual influyó en los grados de herrumbre y ampollamiento. Esto fue observado en las probetas de 10 % en pigmento y contenidos de cobalto mayores.

Para el caso del ensayo en dióxido de azufre, el incremento del contenido de los pigmentos (óxidos mixtos) mejora el desempeño de los imprimantes alquídicos. En este caso, el aumento de la capacidad inhibidora del óxido mixto con el incremento del contenido de cobalto no fue tan marcado como en el ensayo en niebla salina neutra (5 y 20% de óxido mixto en la pintura); sin embargo, para 10 % en peso de pigmento (óxido mixto) fue apreciada una tendencia similar a la observada en el ensayo de niebla salina.

- Ensayos electroquímicos:

Se puede apreciar una diferencia mayor al 50 % entre los valores de Icorr del Blanco y del ZnO comercial, lo cual indica que el ZnO tiene propiedades inhibidoras de la corrosión del acero en el medio salino evaluado. Asimismo, se puede apreciar una diferencia mayor al 50% entre los valores de Icorr del ZnO comercial y el nano, lo cual demuestra que

la capacidad inhibidora del ZnO es mayor para las partículas en tamaño nano. Por último, a medida que aumenta el contenido de cobalto en el óxido mixto los valores de Icorr tienden a disminuir.

De manera similar, la eficiencia de inhibición aumenta a partir del ZnO comercial (63,36%) hasta el pigmento con mayor contenido de cobalto (96,23%). Además, la eficiencia de inhibición aumenta en mayor proporción al pasar del ZnO comercial al ZnO nano.

5. CONCLUSIONES

Los pigmentos sintetizados de óxidos de zinc y cobalto en tamaño nanométrico fueron evaluados en su capacidad anticorrosiva.

- La estequiometría de los óxidos Zn_{0,95}Co_{0,05}O – Zn_{0,90}Co_{0,10}O – Zn_{0,85}Co_{0,15}O – Zn_{0,80}Co_{0,20}O obtenidos mediante síntesis por combustión en solución fue confirmada mediante análisis químico elemental del Zn y Co utilizando el equipo ICP-OES. Las fases ZnO y Co₃O₄ en los óxidos mixtos fueron identificadas mediante Difracción de Rayos X, mostrando cualitativamente en los espectros el incremento de la fase Co₃O₄ conforme aumenta el contenido de cobalto de 5 a 20% en el óxido mixto Zn_{1-x}Co_xO. Posteriormente, en los ensayos TEM pudo ser observado el tamaño nanométrico y la forma cuasi-rectangular de los pigmentos sintetizados.
- Los ensayos de corrosión acelerada (niebla salina y dióxido de Azufre) realizados sobre probetas pintadas con imprimantes alquídicos que contienen los pigmentos Zn_{1-x}Co_xO sintetizados confirman el incremento de protección ofrecida por el óxido mixto con el aumento del contenido de cobalto. Las tendencias observadas en los ensayos de corrosión acelerada han sido confirmadas por los ensayos electroquímicos, según los cuáles la capacidad inhibidora de la corrosión del acero aumenta cuando el pigmento es usado en tamaño nanométrico y cuando es incrementado el contenido de cobalto en los mismos.

AGRADECIMIENTOS

Los autores del presente trabajo de investigación deseamos agradecer a la Dirección de Gestión de Investigación de la Pontificia Universidad Católica del Perú (PUCP) por haber financiado parte del estudio. Asimismo, deseamos expresar nuestro agradecimiento al Instituto de Corrosión y Protección de la PUCP por proveer de los recursos necesarios en infraestructura, equipamiento y personal de apoyo para la ejecución del trabajo experimental. Por último, deseamos agradecer a la Dra.

Maribel Guzmán (PUCP) y a la Universidad de Lovaina por los análisis de Microscopía Electrónica de Transmisión.

REFERENCIAS

- Abu Ayana, Y.M., El-Sawy, S.M., Salah, S.H. (1997). Zinc-ferrite pigment for corrosion protection. *Anti-Corrosion Methods and Materials* 44 (6), 381–388. <https://doi.org/10.1108/00035599710367681>.
- Ahmed, N.M., Selim, M.M. (2005). The effect of cobalt oxide on zinc oxide in a new anticorrosive green pigment. *Anti-Corrosion Methods and Materials* 52 (6), 353–364. <https://doi.org/10.1108/00035590510624695>.
- Ammar, Sh., Ramesh, K., Vengadaesvaran, B., Ramesh, A.K., Arof, A.K. (2016a). Amelioration of anticorrosion and hydrophobic properties of epoxy/PDMS composite coatings containing nano ZnO particles. *Prog. Org. Coat.* 92, 54–65. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.12.007>.
- Ammar, Sh., Ramesh, K., Vengadaesvaran, B., Ramesh, S., Arof, A.K. (2016b). Formulation and characterization of hybrid polymeric/ZnO nanocomposite coatings with remarkable anti-corrosion and hydrophobic characteristics. *J. Coat. Technol. Res.* 13 (5), 921–930. <https://doi.org/10.1007/s11998-016-9799-z>.
- Aruna, S.T., Mukasyan, A.S. (2008). Combustion synthesis and nanomaterials. *Curr. Opin. Solid St. Mat. Sci.* 12 (3–4), 44–50. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2008.12.002>.
- ASTM D 714-02 (2009). Standard Test Method for Evaluating Degree of Blistering of Paints. ASTM International, West Conshohocken, PA, USA.
- ASTM D 610-08 (2012). Standard Practice for Evaluating Degree of Rusting on Painted Steel Surfaces. ASTM International, West Conshohocken, PA, USA.
- ASTM B 499-09 (2014). Standard Test Method for Measurement of Coating Thicknesses by the Magnetic Method: Nonmagnetic Coatings on Magnetic Basis Metals. ASTM International, West Conshohocken, PA, USA.
- ASTM D 562-10 (2014). Standard Test Method for Consistency of Paints Measuring Krebs Unit (KU) Viscosity Using a Stormer-Type Viscometer. ASTM International, West Conshohocken, PA, USA.
- ASTM B 117-16 (2016). Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus. ASTM International, West Conshohocken, PA, USA.
- Cayton, R.H., Sawitowski, T. (2005). The Impact of Nano-Materials on Coatings Technologies. Technical Proceedings NSTI-Nanotech 2005. Vol. 2, Chapter 2, Nano Composites. <https://www.nsti.org/publications/Nanotech/2005/pdf/829.pdf>.
- Dhoke, S.K., Khanna, A.S., Mangal Sinha, T.J. (2009). Effect of nano-ZnO particles on the corrosion behavior of alkyd-based waterborne coatings. *Prog. Org. Coat.* 64 (4), 371–382. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2008.07.023>.
- Dhoke, S.K., Khanna, A.S. (2009a). Effect of nano-Fe₂O₃ particles on the corrosion behavior of alkyd-based waterborne coatings. *Corros. Sci.* 51 (1), 6–20. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.09.028>.
- Dhoke, S.K., Khanna, A.S. (2009b). Electrochemical behavior of nano-iron oxide modified alkyd based waterborne coatings. *Mater. Chem. Phys.* 117 (2–3), 550–556. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.07.010>.
- Koleske, J.V. (1995). *Paint and Coating Testing Manual*. ASTM, 14th Edition, Philadelphia.
- Patil, K.C. (1993). Advanced ceramics: Combustion synthesis and properties. *Bull. Mater. Sci.* 16 (6), 533–541. <https://doi.org/10.1007/BF02757654>.
- Patil, K.C., Aruna, S.T., Ekambaram, S. (1997). Combustion synthesis. *Curr. Opin. Solid St. Mat. Sci.* 2 (2), 158–165. https://ac.els-cdn.com/S1359028697800605/1-s2.0-S1359028697800605-main.pdf?_tid=82757472-ff56-449b-9b44-27e5ee7a5ca9&acdnat=1550661066_5b882c3caa43912be2f21454b4a9bf29.
- Patil, K.C., Hedge, M.S., Tanu Rattan, Aruna, S.T. (2008). *Chemistry of Nanocrystalline Oxide Materials. Combustion Synthesis, Properties and Applications*. World Scientific, New Jersey.
- Ramezanzadeh, B., Attar, M.M., Farzam, M. (2011). A study on the anticorrosion performance of the epoxy-polyamide nanocomposites containing ZnO nanoparticles. *Prog. Org. Coat.* 72 (3), 410–422. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2011.05.014>.
- Rashvand, M., Ranjbar, Z. (2013). Effect of nano-ZnO particles on the corrosion resistance of polyurethane-based waterborne coatings immersed in sodium chloride solution via EIS technique. *Prog. Org. Coat.* 76 (10), 1413–1417. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2013.04.013>.
- Rasouli, S., Danaee, I. (2011). Effect of preparation method on the anti-corrosive properties of nanocrystalline Zn-CoO ceramic pigments. *Mater. Corros.* 62 (5), 405–410. <https://doi.org/10.1002/maco.201005758>.
- USEPA (2000a). *Cobalt Compounds*. United States Environmental Protection Agency. Consulta: 20 de febrero de 2019.
- USEPA (2000b). *Chromium Compounds*. United States Environmental Protection Agency. Consulta: 20 de febrero de 2019. <https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-09/documents/chromium-compounds.pdf>.
- USEPA (2018). *Health Effects Notebook for Hazardous Air Pollutants*. United States Environmental Protection Agency. Consulta: 20 de febrero de 2019. <https://www.epa.gov/haps/health-effects-notebook-hazardous-air-pollutants>.