

## NUEVAS MEZCLAS PIGMENTARIAS PARA PINTURAS ANTICORROSIVAS

Sol Roselli<sup>1\*</sup>, Natalia Bellotti<sup>2</sup>, Cecilia Deyá<sup>3</sup>, Roberto Romagnoli<sup>3</sup>

(1) *Becaria CONICET, CIDEPINT*

(2) *Profesional CONICET, docente UNLP, CIDEPINT.*

(3) *Investigador CONICET, docente UNLP, CIDEPINT, La Plata, Argentina.*

\* e-mail de autor de correspondencia: [estelectro@cidepint.gov.ar](mailto:estelectro@cidepint.gov.ar)

### ABSTRACT

This research work is intended to test mixtures of zinc phosphate, metal cations benzoate (iron, aluminum or zinc) or exchanged silica, with a modified zeolite with cerium ions, as probable anticorrosive pigments.

The anticorrosive properties of the pigment mixtures were assessed by means of electrochemical techniques (corrosion potentials measurements, polarization tests, etc.) employing a steel electrode dipped into pigment suspensions. The film formed on the steel after 24 hours of immersion was observed by SEM and its composition determined by EDAX.

The results showed that both zinc benzoate as zinc phosphate, can be used with exchanged zeolite as anticorrosive pigments decreasing the content of zinc and phosphate to be used in a paint.

**Keywords:** corrosion, electrochemistry, zeolites

### RESUMEN

El objetivo de este trabajo fue ensayar, como probables pigmentos anticorrosivos, mezclas de fosfato de cinc, benzoato de cationes metálicos (hierro, aluminio o cinc) o sílice intercambiada, con una zeolita modificada con iones cerio.

Las propiedades anticorrosivas de las mezclas pigmentarias se evaluaron mediante técnicas electroquímicas (potencial de corrosión, curvas de polarización, etc.) empleando un electrodo de acero sumergido en las suspensiones de pigmentos. La película formada sobre el acero al potencial de circuito abierto fue observada tras 24 horas de inmersión mediante SEM y su composición determinada por EDAX.

Los resultados mostraron que tanto el benzoato como el fosfato de cinc, pueden utilizarse con zeolitas intercambiadas como pigmentos anticorrosivos disminuyendo el contenido de zinc y fosfato a ser empleados en una pintura.

**Palabras claves:** corrosión, electroquímica, zeolitas

# 1 INTRODUCCIÓN

Los pigmentos anticorrosivos a base de fosfatos están siendo cuestionados debido a que el anión causa eutroficación en reservas de agua dulce. Además, algunos de ellos poseen cationes pesados como cinc o estroncio cuyo uso también ha sido restringido. Entre las alternativas para reemplazarlos total o parcialmente se encuentran los benzoatos de cationes metálicos y las sílices intercambiadas. La formulación de mezclas de pigmentos anticorrosivos, entre ellas la mezcla de zeolitas intercambiadas con molibdeno y fosfato de cinc, es otra alternativa que ha dado buenos resultados [1]. Las zeolitas son intercambiadores iónicos naturales de las cuales Argentina tiene importantes depósitos en la Patagonia y en el Noroeste [2]. Estos compuestos pueden intercambiar sus iones sodio por iones como molibdeno, cerio o lantano que serán, a su vez, intercambiados por iones sodio cuando el medio agresivo (agua, NaCl, etc.) penetre en sus canales. La liberación de los iones pasivantes protege el metal de la corrosión mediante la formación de una película protectora. El objetivo de este trabajo fue el de ensayar como probables pigmentos anticorrosivos mezclas de fosfato de cinc, benzoato de cationes metálicos (hierro, aluminio o cinc) o sílice intercambiada, con una zeolita modificada con iones cerio, en relación 1/1 p/p. Los benzoatos fueron preparados en el laboratorio y la zeolita natural, compuesta por mordenita y heulandita, fue intercambiada en el laboratorio con una solución de iones Ce(III) [3].

Probetas de acero SAE 1010 fueron sumergidas en suspensiones de NaCl 0,05M, a fin de evaluar el comportamiento protector de las mezclas pigmentarias. Luego de 2 y 24 horas de inmersión, se midieron potenciales de corrosión ( $E_c$ ), y se determinaron la resistencia a la polarización ( $R_p$ ) y las velocidades de corrosión ( $I_c$ ) a partir de curvas de polarización apropiadas. La película formada sobre el acero, luego de 24 horas de inmersión, fue observada mediante microscopía electrónica de barrido y su composición, determinada mediante EDAX.

## 2 METODOLOGIA

Para estudiar la eficiencia de estos compuestos en la protección de los sustratos metálicos de acero se utilizaron técnicas electroquímicas. Estas consistieron en medidas de potencial de corrosión y obtención de curvas de polarización con rampas de potencial lineales, básicamente a baja velocidad, a fin de determinar las características voltamperométricas del sistema en estudio.

### 2.1 Potencial de corrosión ( $E_c$ )

Se utilizaron como electrodos de trabajo probetas de acero SAE 1010 con un área de  $0,2 \text{ cm}^2$ . El potencial se midió, con agitación constante (300 rpm) contra un electrodo de calomel saturado (ECS).

### 2.1 Resistencia a la polarización ( $R_p$ )

Se midió la resistencia a la polarización a las 2 y 24 h de inmersión en NaCl 0,05 M sobre probetas de  $0,28 \text{ cm}^2$ , empleando un contraelectrodo de platino (CE) y un ECS como electrodo de referencia. El rango de barrido seleccionado fue de  $\pm 20 \text{ mV}$  a partir del potencial de corrosión y se utilizó una velocidad de  $0,25 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ .

## 2.2 Curvas de polarización

Este ensayo se llevó a cabo sobre probetas de acero de  $1 \text{ cm}^2$  con un CE y un ECS. Las curvas se realizaron a las 2 y 24 h de inmersión. El rango de barrido fue de  $-1500$  a  $+900 \text{ mV}$  y se utilizó una velocidad de  $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . A partir de estas curvas se calculó la velocidad de corrosión ( $I_c$ ).

## 2.3 SEM Y EDAX

Las probetas inmersas 24 h en  $\text{NaCl } 0,05 \text{ M}$  se observaron mediante microscopía electrónica de barrido. La composición de la película formada fue determinada mediante EDAX.

## 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las mezclas pigmentarias empleadas se nombrarán teniendo en cuenta su composición según: ZCe: zeolita intercambiada con cerio; PZ: fosfato de cinc; BZn: benzoato de cinc; BAl: benzoato de aluminio; BFe: benzoato de hierro; ZnO: óxido de cinc.

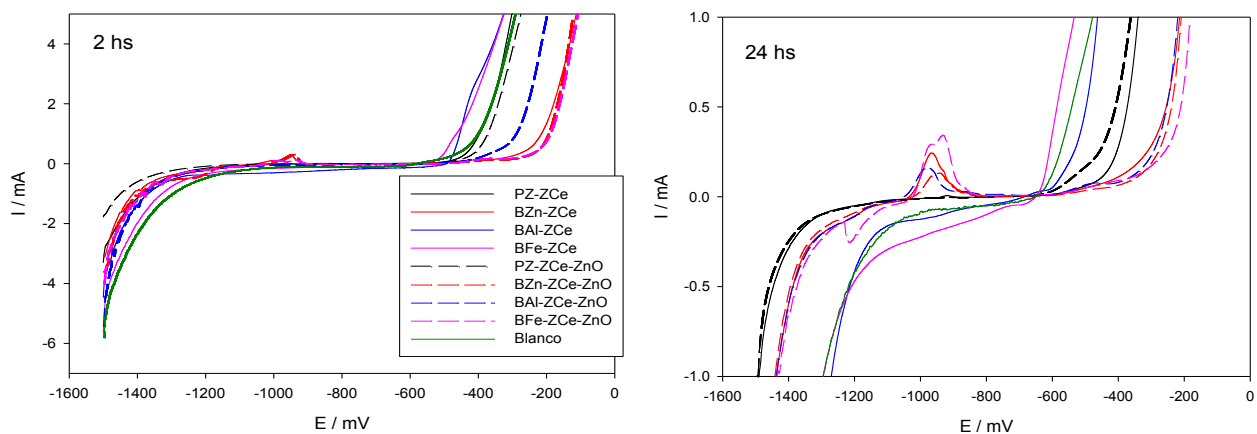
Los resultados de los ensayos electroquímicos muestran que tanto BZn-ZCe como PZ-ZCe en la relación estudiada, tienen un mejor comportamiento como pigmentos anticorrosivos respecto a las mezclas pigmentarias restantes.

Los valores de  $R_p$  e  $I_{corr}$  de PZ-ZCe, BZn-ZCe y BZn-ZCe-ZnO difieren en un orden de magnitud con respecto al blanco (acero desnudo) como se aprecia en la Tabla I. Lo mismo sucede para las mezclas BFe-ZCe-ZnO y BAl-ZCe-ZnO aunque los valores obtenidos no resultan mejores que los obtenidos con las mezclas anteriores.

Tabla I - Potencial de corrosión ( $E_c$ ), resistencia a la polarización ( $R_p$ ) y velocidad de corrosión ( $I_c$ ) del acero inmerso en las suspensiones

	Blanco		PZ20 + ZCe		BZn + ZCe		BZn + ZCe + ZnO		BFe + ZCe		BFe + ZCe + ZnO		BAl + ZCe		BAl + ZCe + ZnO	
	2 h	24 h	2h	24h	2h	24h	2h	24h	2h	24h	2h	24h	2h	24h	2h	24h
$-E_c / \text{mV}$	499	623	441	523	307	421	367	418	560	612	297	363	585	606	276	351
$R_p / \text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$	1.7	0.9	26.5	22.9	29.6	41.0	34.2	31.3	0.17	0.18	16.1	19.1	0.07	0.13	42.6	13.6
$I_c / \text{mA}\cdot\text{cm}^2$	45.1	89	2.9	3.4	2.6	1.9	2.3	2.5	440	410	4.8	4.1	320	570	0.5	5.7

Todas las curvas de polarización tenían corrientes más bajas que la del blanco excepto las que tienen BFe-ZCe o BAl-ZCe. En estos casos la corriente fue más alta que la del blanco debido a la acidez de los pigmentos. En general todas las mezclas pigmentarias disminuyen la corriente de oxígeno excepto estos dos últimos pigmentos. A las 24 horas de inmersión la situación fue similar. Las corrientes de oxígeno disminuyen con respecto al blanco, excepto las mezclas con BAl o BFe. Todo esto indica que, a excepción del BAl y el BFe, las mezclas pigmentarias con ZCe inhiben la corrosión del hierro.



**Figura 1.** Curvas de polarización del acero inmerso en las suspensiones pigmentarias

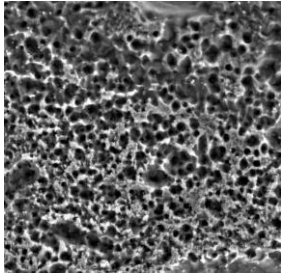
Las probetas inmersas 24h en NaCl 0,05 M observadas mediante microscopía electrónica de barrido se presentan a continuación (Figuras 2-9). En todos los casos se observó claramente que la superficie de acero arenado se cubrió con una película protectora cuya morfología variaba con la mezcla pigmentaria utilizada.

La Figura 2 muestra el sustrato de acero arenado. La Figura 3 muestra el sustrato expuesto a la suspensión de ZCe-PZ donde pueden observarse oxihidróxidos de hierro.

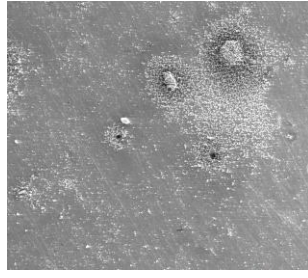
La Figura 4 muestra el acero en contacto con la mezcla con ZCe-BZ. Puede verse, sobre la superficie del metal una película aparentemente delgada que contiene una baja proporción de cerio. Con el agregado de ZnO (Figura 5), la morfología fue similar. Se observó una película de base formada por oxihidróxidos de hierro y zonas con un espesor de película mayor dado que no se detectó el metal base mediante el análisis superficial. La película de más alto espesor estaba constituida básicamente por ZnO con un mayor contenido de cerio.

En el caso del acero inmerso en suspensión de ZCe-BFe (Figura 6) se observó una película constituida básicamente por oxihidróxidos de hierro con algo de zeolita incluida. En otras zonas se observó el depósito de partículas de ZCe tal como se evidencia por el alto contenido de Si y de Ce (9,37% y 4,47% en peso, respectivamente). Cuando a la mezcla pigmentaria anterior se le agregó ZnO (Figura 7) se observó la película base de oxihidróxidos de hierro con bajo contenido de Zn y Si. Sobre esta película crecieron partículas ricas en ZnO con algo de Si.

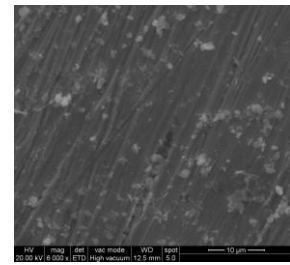
La Figura 8 muestra la fotografía SEM del acero expuesto en suspensión de mezcla pigmentaria ZCe-BAl. Se puede apreciar, como en casos anteriores, una película de base y abundantes formaciones crecidas sobre ella. La película de base era de oxihidróxidos de hierro con zeolita y cerio y las partículas eran de zeolita depositada sobre esta película base. Al agregar ZnO a la mezcla pigmentaria anterior (Figura 9), la película estaba formada por oxihidróxidos de hierro y de cinc con abundante cantidad de partículas de zeolitas depositadas.



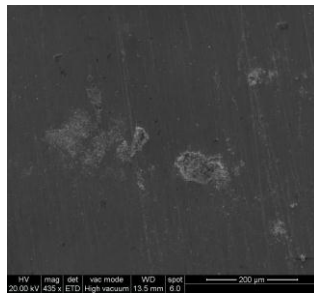
**Figura 2.** Sustrato de acero



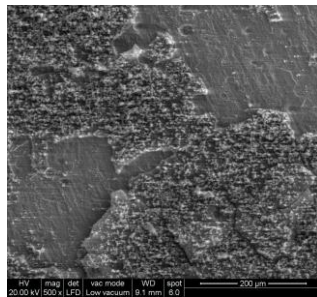
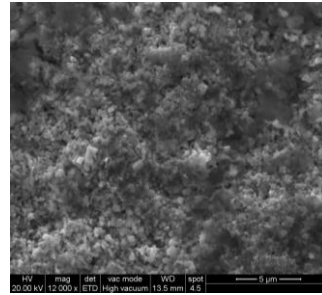
**Figura 3.** Fotografía del acero inmerso en suspensión de ZCe-PZ



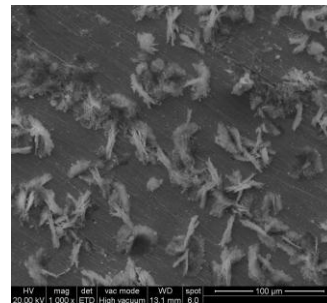
**Figura 4.** Fotografía del acero inmerso en suspensión de ZCe-BZ



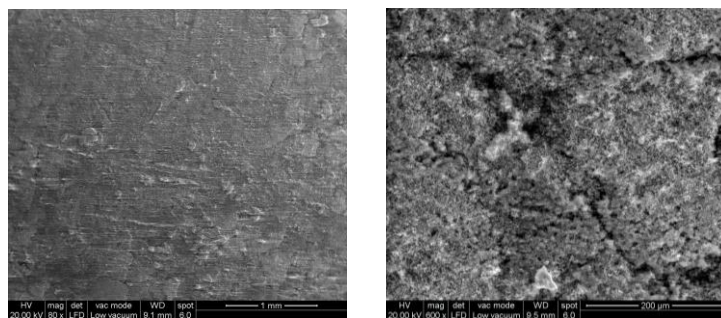
**Figura 5.** Fotografía del acero inmerso en suspensión de ZCe-BZn-ZnO



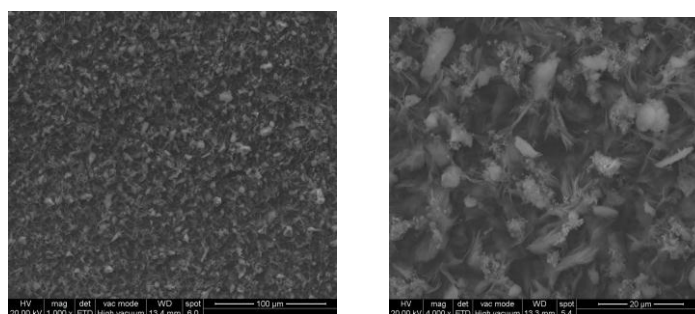
**Figura 6.** Fotografía del acero inmerso en suspensión de ZCe-BFe



**Figura 7.** Fotografía del acero inmerso en suspensión de ZCe-BFe-ZnO



**Figura 8.** Fotografía del acero inmerso en suspensión de ZCe-BAl



**Figura 9.** Fotografía del acero inmerso en suspensión de ZCe-BAl-ZnO

#### 4 CONCLUSIONES

Los resultados demostraron que tanto el benzoato de cinc como el fosfato de cinc, en la relación estudiada, pueden usarse con la zeolita intercambiada como pigmentos anticorrosivos disminuyendo el contenido de cinc y de fosfatos a ser empleados en una pintura.

#### Agradecimientos

Los autores agradecen a las siguientes instituciones: CIC, CONICET y UNLP por el apoyo recibido para llevar a cabo este trabajo.

#### 5 REFERENCIAS

- [1] Deyá C, Romagnoli R and Del Amo B. J. Coat. Technol, 2007, 4 (2): 167-175
- [2] Zalba P. Ciencia e Investigación, 1996, 47: 40-47
- [3] Wang C, Jiang F and Wang F. Corrosion Science, 2004, 46:75-89