



Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales

18º SAM-CONAMET

1-5 de octubre de 2018

San Carlos de Bariloche, Argentina

NANOARCILLAS CARGADAS CON INHIBIDORES ECOAMIGABLES PARA RECUBRIMIENTOS ANTICORROSIVOS

Mariana V. Revuelta^{(1,2)*}, Cecilia Deyá^(1,3) y Roberto Romagnoli⁽¹⁾

(1) CIDEPINT, Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas. (CICPBA-CONICET-UNLP, La Plata). Av. 52 s/n entre 121 y 122, La Plata, C.P. B1900AYB, Argentina.

(2) Facultad de Ciencias Exactas- Universidad Nacional de La Plata, La Plata, Argentina

(3) Facultad de Ingeniería - Universidad Nacional de La Plata, La Plata, Argentina

* Correo Electrónico (autor de contacto): m.revuelta@cidepint.gov.ar

La protección contra la corrosión utilizando nanocontenedores cargados con inhibidores ecológicos es un enfoque prometedor. El objetivo de este trabajo es evaluar el comportamiento anticorrosivo de pigmentos inhibidores ecológicos, los cuales están basados en nanoarcillas, haloisitas, cargadas con iones pasivantes. Las propiedades de inhibición de la corrosión de los pigmentos diseñados fueron evaluadas mediante técnicas electroquímicas. Los resultados demostraron que las nanoarcillas conteniendo inhibidores pasivantes se podrían emplear como un potencial reemplazo del fosfato de zinc para la formulación de recubrimientos anticorrosivos.

El empleo de recubrimientos orgánicos es una de las formas más difundidas para la protección de estructuras metálicas. Los fosfatos han sido los principales sustituyentes de los inhibidores tradicionales empleados en la elaboración de pinturas anticorrosivas, aunque también causan un impacto negativo en el medio ambiente.

Los molibdatos de tierras raras son alternativas que están siendo consideradas como inhibidores anódicos/catódicos ya que presentan baja toxicidad y son económicamente competitivos debido a su abundancia en la naturaleza. Estas sales son formadoras de películas protectoras constituidas por molibdato ferroso e hidróxidos insolubles, según el caso.

Los nanotubos de haloisita, nanoarcilla perteneciente a la familia de los aluminosilicatos, son capaces de adsorber y de atrapar una variedad de agentes activos debido a sus propiedades fisicoquímicas y a su versatilidad estructural [1].

El objetivo de este trabajo es evaluar el comportamiento anticorrosivo de pigmentos inhibidores ambientalmente amigables basados en nanoarcillas como contenedores de los iones pasivantes, los que reemplazarían en forma total o parcial al fosfato de zinc en la formulación de pinturas.

Las haloisitas fueron obtenidas de yacimientos regionales. Los pigmentos diseñados fueron: Haloisita-Molibdato (HMo), haloisita cargada con MoO_4^{2-} mediante impregnación-adsorción, y Haloisita-Molibdato en Lantano (HMo-La), HMo fue añadida en una solución de La^{+3} induciendo la precipitación del catión sobre la superficie de la haloisita.

Las modificaciones en las haloisitas fueron confirmadas por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).

Las propiedades de inhibición de la corrosión de estos pigmentos fueron evaluadas mediante técnicas electroquímicas: curvas de polarización, resistencia a la polarización y registro del potencial de corrosión (E_c). Las medidas electroquímicas fueron realizadas empleando la típica celda de 3 electrodos. Se empleó como electrodo de trabajo el acero SAE 1010 (área $0,28 \text{ cm}^2$) sumergido en suspensiones de 1 g de pigmento en 150 ml de NaCl 0,1 M, como contraelectrodo fue utilizado el electrodo de platino y como electrodo de referencia el electrodo de calomel saturado (ECS). Las medidas fueron realizadas a las 4 y 24 h de inmersión. Las curvas de polarización en modo Tafel se llevaron a cabo con

una amplitud de barrido de potencial de $\pm 0,25$ V respecto al potencial a circuito abierto y la velocidad de barrido de 1 mV/s, mientras que para las medidas de polarización lineal el rango de potencial empleado fue $\pm 0,020$ V respecto al potencial a circuito abierto y la velocidad de barrido de 0,166 mV/s. Los potenciales de corrosión fueron medidos en un área activa de 1 cm² con respecto al ECS. La eficacia de la inhibición se obtuvo mediante el siguiente relación, $EI \% = [(I_c(c) - I_c(p)) / (I_c(c))] * 100$, donde $I_c(c)$ e $I_c(p)$ son la densidad de la corriente de corrosión valores en ausencia y presencia de inhibidor, respectivamente.

Paralelamente, la morfología y composición de las películas fueron obtenidas al exponer durante 24 horas paneles de acero SAE 1010 en las suspensiones de pigmentos en NaCl 0,1 M y luego evidenciadas mediante microscopia electrónica de barrido (MEB), y sonda EDX, respectivamente.

La figura 1 muestra los espectros de FTIR de la haloisita natural y cargada con iones molibdato y molibdato con lantano. Se pudieron observar las bandas de adsorción características de Na₂MoO₄ y La (NO₃)₃, respectivamente, lo que confirma las modificaciones realizadas a las arcillas.

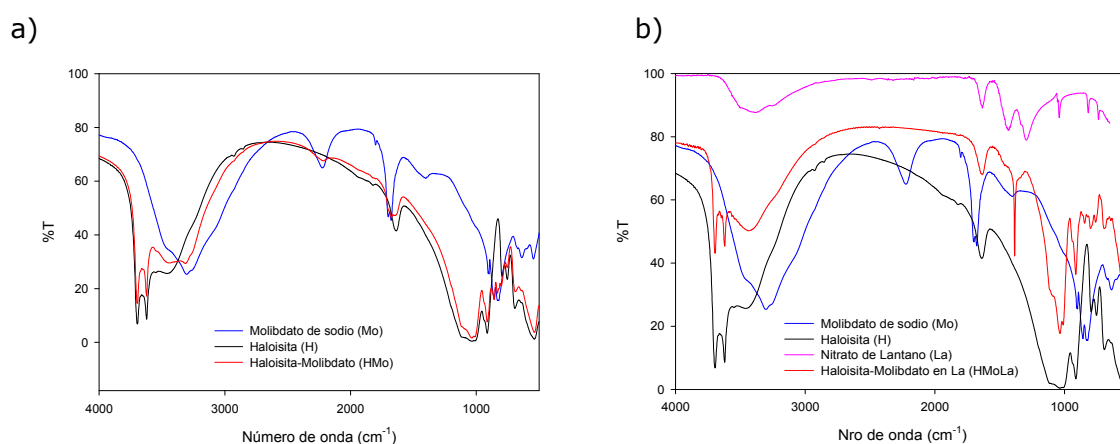


Figura 1: FTIR de la haloisita natural y cargada con iones a) molibdato y b) molibdato con lantano

Los parámetros de polarización potenciodinámica que incluyen resistencia a la polarización (R_p), velocidad de corrosión (I_c), potencial de corrosión (E_c) y eficiencia de inhibición (EI) del acero inmerso en las suspensiones de pigmentos durante 4 y 24 horas son enumerados en la tabla 1.

	Sin pigmento		HMo		HMoLa		PZ	
	4h	24h	4h	24h	4h	24h	4h	24h
$R_p/k\Omega.cm^{-2}$	0,91	0,68	8,58	2,78	6,05	6,44	0,44	0,40
$I_c/\mu A.cm^{-2}$	101,64	136,00	10,83	33,42	15,35	14,43	21,28	23,13
$-E_c/mV$ vs. ECS	640	645	332	409	570	570	538	562
EI/%			89	75	85	89	79	83

Tabla 1: Parámetros de corrosión obtenidos a partir de mediciones electroquímicas del acero inmerso en suspensiones sin y con pigmentos en NaCl 0.1 M a distintos tiempos.

El potencial de corrosión del acero se desplaza hacia valores más positivos en presencia de los pigmentos diseñados con respecto al control sin pigmento inhibidor (Tabla 1). A las 24 horas el pigmento HMoLa presenta un %EI ligeramente mayor que el fosfato de cinc (PZ). Las curvas de Tafel de la Figura 2 confirmaron estos resultados.

La Figura 3 muestra las micrografías obtenidas por MEB y las cuantificaciones EDX de las películas protectoras formadas sobre un panel de acero luego de 24 h de inmersión en suspensiones de los pigmentos ensayados en NaCl 0,1M.

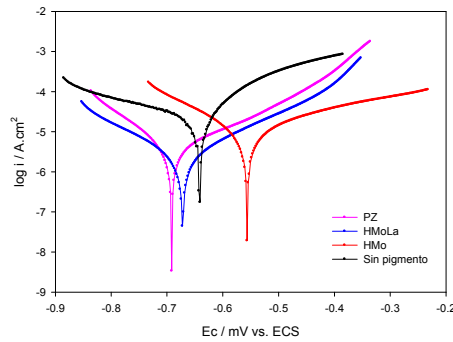


Figura 2: Curvas Tafel del electrodo de acero SAE 1010 en suspensiones de pigmentos a 24 h de inmersión, en NaCl 0,1M.

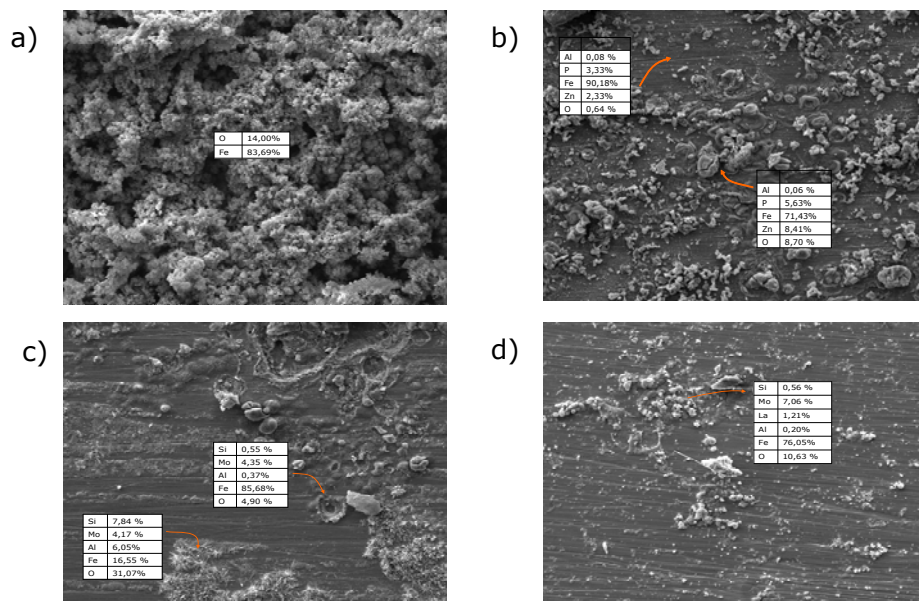


Figura 3: Micrografías SEM con un aumento de 1000 X y cuantificación EDX de las películas protectoras formadas sobre un panel de acero luego de 24 h de inmersión en suspensiones de: a) sin pigmento; b) PZ; c) HMo y d) HMo-La ensayados en NaCl 0,1 M

En general se observan películas protectoras formadas sobre el acero de aspecto granulado, constituida básicamente por oxihidróxidos de hierro. Se detectaron acumulaciones importantes de compuestos de Zn, Mo y La, con morfologías diversas tales como cúmulos o estrellas.

De acuerdo a los resultados obtenidos, la nanoarcilla conteniendo molibdato en lantano, HMoLa, podría emplearse como un potencial reemplazo del fosfato de zinc al ser incorporada en la formulación de recubrimientos anticorrosivos.

Agradecimientos: Este trabajo de investigación fue financiado por CONICET (Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas); CIC (Comisión de Investigaciones Científicas de la Pcia de Buenos Aires); y UNLP (Universidad Nacional de La Plata).

Referencias

[1] P. Pasbakhsh, G. Jock Churchman, J.L. Keeling, Characterisation of properties of various halloysites relevant to their use as nanotubes, Applied Clay Science, 74, 2013, 47-57.