

PIGMENTOS ANTICORROSIVOS.

Método de estudio

G. Blustein*, R. Romagnoli**, M. C. Deyá* y B. del Amo***

Los pigmentos anticorrosivos son los agentes químicos activos de una pintura anticorrosiva responsables de disminuir la velocidad de corrosión del sustrato metálico al cual protegen. Estas sustancias interactúan con la superficie metálica ya sea formando productos de reacción de los que el inhibidor puede formar parte; o en cambio promover la formación de una película pasiva, de naturaleza compleja, formada generalmente por óxidos metálicos.

Las pinturas anticorrosivas tradicionales contenían como pigmentos inhibidores de la corrosión compuestos a base de plomo o de cromo probadamente efectivos. Sin embargo, su fuerte carácter tóxico y poluente condujo a la búsqueda de nuevas sustancias con menor impacto para la salud pública y el medio ambiente. Con este objetivo en mente se propusieron como reemplazos ambientalmente amigables los pigmentos a base del anión fosfato, tripolifosfato y más recientemente a los benzoatos.

En esta comunicación se presenta la metodología del estudio sistemático de estos pigmentos.

* Investigador Asistente CONICET

** Investigador Independiente CONICET

*** Investigador Principal CONICET

CIDEPINT, Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas

Calle 52 e/121 y 122, (1900) La Plata, ARGENTINA.

E-mail: eslabes120@cidepint.gov.ar

PIGMENTOS ANTICORROSIVOS

El estudio sistemático de pigmentos anticorrosivos comienza con la elección adecuada de alguna especie inhibidora de la corrosión, como las mencionadas anteriormente (en general soluble en agua). Luego, para ser incorporado en una pintura, debe obtenerse el pigmento anticorrosivo mediante la precipitación de estas especies con determinado tipo de cationes.

Una vez obtenido, éste es sometido a ensayos que demuestren su aptitud como pigmento anticorrosivo en suspensión acuosa. Los ensayos realizados en esta primera etapa consisten en la determinación de la solubilidad y el pH del extracto acuoso generado al poner en contacto el pigmento anticorrosivo en agua destilada. Estos ensayos son de relevancia dado que los pigmentos a ser utilizados deben tener una baja solubilidad para no ser rápidamente lixiviados de la película de pintura por el agua que permea a través de ella. Por otra parte, la solubilidad debe ser suficiente para aportar las especies inhibidoras que interactuarán directamente con el metal base o repararán los defectos de la película protectora.

Por otro lado el pH generado por el pigmento en suspensión acuosa debe ser compatible con las resinas utilizadas para elaborar la pintura; además debe tenerse en cuenta que la corrosión del sustrato de acero comienza

a pH = 7 y disminuye notablemente con el aumento del mismo.

Paralelamente se estudia la aptitud del potencial pigmento anticorrosivo para inhibir la corrosión del acero mediante ensayos electroquímicos y de análisis superficial.

Ensayos Electroquímicos: Potencial de corrosión; Resistencia a la polarización (Rp); Velocidad de corrosión; Curvas de polarización lineal y cíclica.

Análisis superficial: Microscopía electrónica de barrido (MEB / EDAX); Espectroscopia Mössbauer, UV-visible y FTIR.

Los ensayos anteriormente mencionados constituyen una prueba preliminar para determinar si el pigmento en cuestión es apto para ser utilizado como inhibidor de la corrosión en una pintura. Si este es el caso, el estudio necesario es algo diferente del empleado para un inhibidor soluble y debe estar centrado en su influencia sobre las reacciones anódicas y/o catódicas y en el tipo de película que forma más que en la determinación del grado de cubrimiento del electrodo de trabajo por adsorción del inhibidor. De todos modos, estos ensayos, aún siendo exitosos, no garantizan la efectividad de un determinado pigmento inhibidor en una pintura anticorrosiva pero sí permiten descartarlo como tal cuando estas pruebas fracasan.

EVALUACIÓN DE PINTURAS

Luego de corroborar la aptitud, en suspensión acuosa, de los potenciales pigmentos anticorrosivos se procede a la formulación, elaboración y aplicación de las pinturas anticorrosivas. En general se los estudia primero en pinturas con solvente para luego pasar al estudio de las pinturas libres de solventes como son las de base acuosa.

Finalmente, sobre los paneles de acero SAE 1010 pintados se procede a la ejecución de ensayos reales en condiciones de servicio y a ensayos acelerados. Los últimos, en general, simulan las condiciones de distintos ambientes agresivos. Los más utilizados son la cámara de niebla salina, la cámara de humedad y los ensayos de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE) y/o de Ruido Electroquímico (RE), en condiciones de inmersión continua.

La exposición de los paneles pintados a la acción de los agentes atmosféricos es extremadamente importante ya que esas condiciones son difíciles de reproducir en el laboratorio; además, varios de los componentes normalmente presentes en la atmósfera son agresivos para los metales, pero tienen la desventaja del prolongado tiempo de exposición.

Los *ensayos acelerados* de laboratorio son técnicas que, en general, tratan de reproducir en un breve lapso de tiempo las condiciones que deberá soportar una muestra a lo largo de su vida en servicio. Los ensayos de este tipo más comúnmente usados para evaluar la protección anticorrosiva que brinda una pintura o un sistema de pintado a un sustrato metálico son: la cámara de niebla salina (ASTM B 117) y la cámara de humedad (ASTM B 2247).

En la *cámara de niebla salina* se tiende a reproducir fundamentalmente las condiciones de exposición de un ambiente marino de elevada agresividad. Las películas de pintura aplicadas sobre soportes metálicos son sometidas a la acción de una niebla de cloruro de sodio en condiciones normalizadas. La

evaluación anticorrosiva se monitorea en el tiempo a través del grado de corrosión (ASTM D 610) y grado de ampollamiento (ASTM D 714)

En la *cámara de humedad* se reproducen ciclos de secado y condensación en un ambiente de alta humedad relativa. Nuevamente la performance anticorrosiva se mide en el tiempo a través de los grados de corrosión y ampollamiento descritos anteriormente.

Los *ensayos electroquímicos* pueden ser realizados sin perturbar el panel pintado con ningún tipo de señal (potencial de corrosión, resistencia al flujo de iones y ruido electroquímico); con una señal de continua (ensayo de polarización lineal y cíclica, determinación de la resistencia a la polarización y velocidad de corrosión, etc.) y, finalmente, con una señal de alterna (principalmente espectroscopia de impedancia electroquímica). Los ensayos que utilizan una señal de continua están limitados por el valor de la resistencia al flujo de iones; cuando la misma es alta el sobrepotencial óhmico es demasiado elevado y la medida no es aconsejable y se prefieren las técnicas que utilizan una señal de alterna.

En este sentido la *EIE* tiene dos ventajas fundamentales sobre las técnicas que utilizan corriente continua. La primera es que usa una pequeña amplitud de excitación, frecuentemente de 5-10 mV entre picos, con lo cual la perturbación que se introduce al sistema es lo suficientemente pequeña como para que éste no sufra modificaciones. En segundo lugar, permite obtener y/o desglosar información sobre los mecanismos involucrados en los diferentes procesos que ocurren debajo del recubrimiento anticorrosivo.

Más recientemente las mediciones de *RE* de paneles pintados se perfilan como promisorias para obtener información del comportamiento electroquímico de metales pintados. Se entiende por ruido electroquímico a las fluctuaciones de corriente o de potencial de baja frecuencia y de baja amplitud. El ruido electroquímico se genera,

en parte, por variaciones en la cinética de los procesos redox, procesos de adsorción / desorción, cubrimiento de la superficie del electrodo, fenómenos de corrosión localizada, etc. Se trata de un proceso estocástico acoplado a una componente cinética de tipo determinístico. Los datos se obtienen, generalmente, a partir de dos o más electrodos acoplados, sin aplicación de señal externa. Alternativamente se pueden usar métodos potencioestáticos o galvanostáticos para medir, respectivamente, el ruido de corriente o de potencial. La medición del ruido electroquímico es, actualmente, tema de controversia. El análisis de los datos tiene una primera instancia de índole estadística. La media y la desviación típica de los datos de los espectros de corriente y de potencial permiten tipificar las tendencias del sistema y obtener un parámetro característico del sistema como lo es la resistencia de ruido. Esta resistencia es el cociente entre la desviación típica del ruido de potencial y la del ruido de corriente. Otra posibilidad de análisis es transformar los registros de tiempo, al dominio de la frecuencia para obtener los espectros de potencia.

LOGROS E IMPACTO

A la fecha hemos obtenido en el laboratorio al menos diez pigmentos anticorrosivos de alto rendimiento. En tal sentido la síntesis y el estudio de pigmentos anticorrosivos, y de pinturas anticorrosivas dio como fruto dos trabajos de Tesis Doctoral:

"*Protección anticorrosiva del acero con pigmentos de bajo impacto ambiental*". M. C. Deyá, Facultad de Ciencias Exactas; Universidad Nacional de la Plata (2002).

"*Desarrollo de inhibidores a base de benzotriazoles metálicos para la protección anticorrosiva del acero*". G. Blustein, Facultad de Ciencias Exactas; Universidad Nacional de la Plata (2005).

Estos resultados son sin duda un aporte no sólo al conocimiento científico de esta disciplina, sino también un logro que potencialmente puede ser transferido a la industria de los recubrimientos protectores.