



**PINTURAS ANTICORROSIVAS  
CON COMPUESTOS DE TIERRAS RARAS  
PARA LA PROTECCIÓN DEL ACERO**

**Tesis de Doctorado**

**SOL ROSELLI**

**Presentada ante la Facultad de Ingeniería de la Universidad  
Nacional de La Plata como requisito para la obtención del grado  
académico de**

**DOCTOR EN INGENIERÍA**

**Dirección de tesis:**

Dr. Roberto Romagnoli, Dra. M.Cecilia Deyá

**Jurado de Tesis:**

Dra. Alicia Ares, Ing. Juan José Caprari, Dr. Gustavo Duffó

**Fecha de la defensa oral y pública: 4 de Marzo de 2016**

El presente trabajo de Tesis ha sido realizado en el Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas (CIDEPINT), bajo la dirección del Dr. Roberto ROMAGNOLI y la Dra. M. Cecilia DEYÁ.

Esto ha sido posible gracias al financiamiento económico de las siguientes instituciones:

- Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CICPBA)
- Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET)
- Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas (CIDEPINT)
- Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Química (UNLP)

## Agradecimientos

Quería dedicar este espacio para honrar a quienes me han acompañado a lo largo de este trabajo de investigación, y que se encontraron siendo, aún indirectamente, de valor para su desarrollo.

El Dr. Roberto Romagnoli y la Dra. M. Cecilia Deyá fueron guías para mí en este andar y con paciencia y sabiduría supieron ayudarme en cada escollo que hubo que enfrentar para llegar a fin. Gracias por determinarse a acompañarme.

El Dr. Alejandro Di Sarli, quien siempre estuvo dispuesto a alentarme cuando entrevió mi desanimo. Gracias por haber visto más allá de las medidas de impedancia electroquímica y por las palabras justas a tiempo.

A Guillermo y Natalia por su ayuda en los detalles finales y en los que nacieron a raíz de este trabajo de investigación. Gracias por ser de valor en mi para seguir, concretar, animarme e intentar cosas nuevas.

A todos los integrantes de las Áreas de Análisis Electroquímico de Pinturas y Recubrimientos, Espectroscopía, Servicios a Terceros, Dirección y Secretaría del CIDEPINT.

Mis compañeros de laboratorio: Sofía, Mariana, Iván, Gonzalo, Claudio, Oriana, Leandro y Paola. No fueron sólo ensayos los que hicieron de aporte. Gracias por los almuerzos que compartimos, los viajes en tren y colectivo de todos los días de estos años con todas sus anécdotas e historias, las charlas de pasillo, las amistades que nacieron y haber sido de bien para mí aún sin saberlo.

A mi mamá Susi, mi papá Nicolás, mi hermano Lucas, mi hermana Laura y mis sobrinas Sofi y Lucy. Gracias porque fue esta casa y no otra para mí. Los amo.

A mi familia extendida. Son muchos y sé que se reconocen en esta oración. Ruth, Ani y Carlitos, Alfredo, Laura, Augusto, Andrés y Erica, Juli y Magui, en ustedes llamo a todos, a todos, a todos. Gracias por amarme.

A mis seis amigas/hermanas con quienes vivo hoy: Marisa, Noelia, Rocío, Andrea, Gabriela y Alicia. No alcanzan estos renglones para expresarles cuanto las amo. Gracias por ser hoy mi lugar donde volver, donde equivocarme y volver a intentar, donde llorar y reírme confiada, donde redescubrirme y saber que se puede seguir adelante.

Quería dedicar este espacio para honrar a quienes me han acompañado a lo largo de este trabajo de investigar la vida, y que se encontraron siendo, aún indirectamente, de valor para que su desarrollo vaya día a día a un buen fin.

Gracias Dios por estar conmigo en ellos, todo el tiempo.

## ÍNDICE

<b>ESTADO DEL CONOCIMIENTO DEL TEMA.....</b>	<b>1</b>
<b>OBJETIVOS.....</b>	<b>3</b>
<b>PLAN GENERAL DE TESIS.....</b>	<b>4</b>
<b>SECCIÓN A: REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA Y DISEÑO DE EXPERIMENTOS .....</b>	<b>6</b>
<b>1. EL PROCESO DE CORROSIÓN: UNA DESCRIPCIÓN .....</b>	<b>6</b>
1.1 Clasificación .....	6
1.1.1 Clasificación según el medio .....	6
1.1.2 Clasificación según la forma .....	8
1.2 Métodos de protección .....	9
1.2.1 Formación de películas pasivas.....	9
1.2.2 Uso de inhibidores .....	10
1.2.3 Protección catódica y anódica .....	10
1.2.4 Aplicación de cubiertas metálicas .....	11
1.2.5 Aplicación de cubiertas orgánicas .....	11
BIBLIOGRAFÍA DEL CAPÍTULO A.1 .....	12
<b>2. CONCEPTOS BÁSICOS SOBRE PINTURAS.....</b>	<b>14</b>
2.1 Definición de pintura.....	14
2.2 Componentes .....	15
2.2.1 Ligantes .....	15
2.2.2. Solventes .....	15
2.2.3. Pigmentos.....	16
2.2.4. Aditivos.....	19
BIBLIOGRAFÍA DEL CAPÍTULO A.2 .....	19
<b>3. INHIBIDORES DE CORROSIÓN.....</b>	<b>22</b>
3.1 Inhibidores de corrosión anódicos, catódicos y mixtos .....	22
3.1.1 Fosfato de zinc.....	23
3.1.2 Tierras raras.....	23
3.1.2.1 Efectividad de las tierras raras como inhibidores de la corrosión .....	24
3.1.2.2 Características del film inhibidor formado.....	24
3.1.2.3 Formación y crecimiento del film protector .....	25
3.2 Aluminosilicatos naturales como carriers de inhibidores solubles.....	25
3.2.1 Arcillas como intercambiadores iónicos .....	25
3.2.1.1 Zeolitas .....	26
3.2.1.2 Halositas .....	27

BIBLIOGRAFÍA DEL CAPÍTULO A.3 .....	28
<b>4. ESTUDIO DE CAPACIDAD DE INHIBICIÓN DE LOS PIGMENTOS ALTERNATIVOS</b> .....	30
4.1 Caracterización de los silicatos: zeolitas y haloisitas.....	30
4.1.1 Difracción de rayos X.....	30
4.1.2 Densidad.....	30
4.1.3 Microscopia electrónica de barrido y análisis por energía dispersiva de rayos X.....	31
4.2 Silicatos modificados.....	31
4.2.1 Modificación de los silicatos .....	31
4.2.2 Capacidad de intercambio catiónico (CIC) de las zeolitas modificadas .....	32
4.2.3 Cinética de liberación de los iones pasivantes de los silicatos.....	32
4.3 Evaluación de las propiedades inhibidoras de los pigmentos.....	33
4.3.1 Estudios electroquímicos .....	33
4.3.1.1 Potencial de corrosión .....	34
4.3.1.2 Curvas de polarización .....	34
4.3.2 Análisis de superficie .....	34
4.3.2.1 Microscopia electrónica de barrido (MEB) y análisis EDAX .....	34
BIBLIOGRAFIA DEL CAPITULO A.4 .....	34
<b>5. FORMULACIÓN, ELABORACIÓN, APLICACIÓN Y EVALUACIÓN DE LAS PINTURAS</b> .....	35
5.1 Pigmentos complementarios, resina y solvente seleccionados para formular las pinturas .....	35
5.2 Formulación de pinturas anticorrosivas.....	36
5.2.1 PVC, CPVC y su relación.....	36
5.2.2 Obtención empírica de la CPVC .....	38
5.2.3 Cálculo de PVC y del volumen de resina .....	38
5.3 Elaboración.....	39
5.4 Preparación de superficies.....	40
5.5 Aplicación de la pintura.....	40
5.5.1. Aplicación a pincel.....	40
5.5.2. Pintado a rodillo .....	41
5.5.3. Pintado a pistola .....	42
5.6 Evaluación de pinturas .....	42
5.6.1 Ensayos acelerados en cámaras .....	42
5.6.1.1 Cámara de niebla salina .....	42
5.6.1.2 Cámara de humedad .....	43
5.6.2 Ensayos electroquímicos.....	44
5.6.2.1 Resistencia iónica y potencial de corrosión .....	44
5.6.2.2 Ruido electroquímico .....	45
5.6.2.3 Espectroscopia de impedancia electroquímica.....	46
5.6.2.4 Microscopía de sonda Kelvin.....	47
BIBLIOGRAFIA DEL CAPITULO A.5 .....	47

---

<b>SECCIÓN B: RESULTADOS EXPERIMENTALES</b> .....	50
<b>1. PIGMENTOS ANTICORROSIVOS ALTERNATIVOS</b> .....	50
1.1 FOSFATO DE ZINC.....	50
1.1.1 Caracterización del pigmento .....	50
1.1.1.1 Estudios electroquímicos en suspensiones.....	51
1.1.1.1.1 Potencial de corrosión .....	51
1.1.1.1.2 Curvas de polarización .....	51
1.1.2 Análisis de superficie del acero expuesto en las suspensiones .....	52
1.2 IONES PASIVANTES: Cerio y Lantano.....	53
1.2.1 Estudios electroquímicos en soluciones de cerio y lantano .....	54
1.2.1.1 Potencial de corrosión .....	54
1.2.1.2 Curvas de polarización .....	55
1.2.2 Análisis de superficie del acero expuesto en las soluciones .....	55
1.3 SILICATOS como CARRIERS: Zeolitas y Haloisitas .....	58
1.3.1 Caracterización de la zeolita y haloisita .....	58
1.3.1.1 Difracción de rayos X .....	58
1.3.1.2 Densidad.....	59
1.3.1.3 Microcopia electrónica de barrido y EDX.....	59
1.4. SILICATOS MODIFICADOS.....	60
1.4.1 Zeolitas modificadas.....	60
1.4.1.1 Caracterización de la zeolita modificada.....	60
1.4.1.1.1 Capacidad de intercambio catiónico .....	61
1.4.1.1.2 Estudios electroquímicos en suspensiones de zeolitas modificadas .....	62
1.4.1.1.2.1 Potencial de corrosión del acero SAE 1010 en las suspensiones de pigmentos....	62
1.4.1.1.2.2 Curvas de polarización .....	64
1.4.1.1.3 Análisis de superficie .....	66
1.4.2 Haloisitas modificadas.....	68
1.4.2.1 Caracterización de la haloisita modificada.....	68
1.4.2.1.1 Capacidad de adsorción de las haloisitas.....	69
1.4.2.1.2 Estudios electroquímicos en suspensiones.....	70
1.4.2.1.2.1 Potencial de corrosión .....	70
1.4.2.1.2.2 Curvas de polarización .....	71
1.4.2.1.3 Análisis de superficie .....	73
1.5 Conclusiones del capítulo.....	76
BIBLIOGRAFIA DEL CAPITULO B.1.....	76
<b>2. PINTURAS: Formulación, elaboración, aplicación y evaluación</b> .....	78
2.1 Elaboración de pinturas anticorrosivas.....	78
2.1.1 Formulación de las mezclas pigmentarias .....	78
2.1.2 PVC, CPVC, densidad y absorción de aceite de las mezclas pigmentarias.....	79
2.1.3 Formulaciones de las pinturas .....	79
2.2 Preparación de superficies .....	80
2.3 Aplicación .....	80
2.4 Evaluación .....	80

---

2.4.1 Ensayos de envejecimiento acelerado .....	80
2.4.1.1 Pinturas con fosfato de cinc .....	81
2.4.1.2 Pinturas con zeolitas modificadas con iones cerio.....	83
2.4.1.3 Pinturas con zeolitas modificadas con iones lantano .....	84
2.4.1.4 Pinturas con haloisitas modificadas con iones cerio y lantano.....	85
2.4.2 Ensayos electroquímicos .....	87
2.4.2.1 Potencial de corrosión .....	87
2.4.2.1.1 Pinturas con fosfato de cinc.....	87
2.4.2.1.2 Pinturas con zeolitas modificadas con iones cerio.....	88
2.4.2.1.3 Pinturas con zeolitas modificadas con iones lantano .....	89
2.4.2.1.4 Pinturas con haloisitas modificadas con iones cerio y lantano.....	90
2.4.2.2 Resistencia iónica .....	90
2.4.2.2.1 Pinturas con fosfato de cinc.....	90
2.4.2.2.2 Pinturas con zeolitas modificadas con iones cerio.....	91
2.4.2.2.3 Pinturas con zeolitas modificadas con iones lantano .....	92
2.4.2.2.4 Pinturas con haloisitas modificadas con iones cerio y lantano.....	93
2.4.2.3 Impedancia electroquímica.....	93
2.4.2.4 Ruido electroquímico .....	97
2.5 Conclusiones del capítulo.....	98
BIBLIOGRAFIA DEL CAPITULO B.2.....	99
<b>3. ESTUDIOS COMPLEMENTARIOS .....</b>	<b>100</b>
3.1 Estudio del delaminado de los recubrimientos.....	100
3.2 Conclusiones del capítulo.....	103
BIBLIOGRAFIA DEL CAPITULO B.3.....	104
<b>SECCIÓN C: CONCLUSIONES GENERALES .....</b>	<b>105</b>

## ESTADO DEL CONOCIMIENTO DEL TEMA

Los metales, en general, se corroen cuando quedan expuestos a la intemperie, razón por la cual se utilizan distintos tipos de sistemas de protección que van desde los tratamientos que generan películas de conversión sobre la superficie del metal hasta el empleo de cubiertas (metálicas u orgánicas). La selección de uno u otro tipo dependerá del material y de la etapa de su utilización que se esté considerando. El empleo de cubiertas orgánicas (pinturas) está muy extendido ya que es un sistema económico y de fácil aplicación. Sin embargo, los pigmentos activos tradicionales de las pinturas (los componentes capaces de inhibir la corrosión) están siendo cuestionados debido a su acción negativa sobre la salud y el medio ambiente. Las pinturas anticorrosivas a base de cromatos fueron las primeras en ser cuestionadas por disposiciones ambientales y, si bien se ha trabajado en el tema por más de 20 años, todavía no existen soluciones definitivas. Un reemplazante del cromato, empleado con bastante éxito, ha sido el fosfato de cinc pero asimismo empezó a ser cuestionado, por un lado debido al impacto negativo del cinc sobre el medio ambiente y, por otro, por el efecto de eutroficación de los fosfatos en los cursos de agua. Casi simultáneamente se comenzó, además, con la reducción del contenido de solventes orgánicos en las formulaciones o su reemplazo por agua.

Más recientemente, el desafío en el campo de la tecnología de pinturas es formular recubrimientos inteligentes que proporcionen una respuesta selectiva óptima a algún estímulo externo; como por ejemplo la corrosión. El comportamiento inteligente implica que las especies activas entrarán en acción en la medida que los agentes agresivos, que actuarían como estímulos, se pongan en contacto con la superficie tratada. Una vez cesado el estímulo, la partícula activa dejaría de liberar las especies que detendrían el proceso de corrosión, evitando así una lixiviación innecesaria de reactivos.

Los materiales pigmentarios inteligentes pueden obtenerse a partir de minerales modificados con especies pasivantes. Los cationes de las tierras raras, como cerio y lantano, han demostrado ser efectivos en la inhibición del proceso de corrosión, y no presentan toxicidad. Su uso integrado a esquemas de pintado, aún no es demasiado extendido, no existiendo demasiada información acerca de su comportamiento.

Minerales que se caracterizan por su habilidad de retener y liberar cationes, sin mayores cambios en su estructura, son los aluminosilicatos. Las zeolitas y halositas pueden modificarse siguiendo diferentes estrategias a fin de lograr diferentes materiales funcionalizados de dimensiones micro y nanométricas. Las zeolitas consisten en un andamiaje tridimensional de tetraedros de silicio y oxígenos, siendo el silicio el átomo central. En la estructura de las zeolitas, algunos de los silicios (tetraivalentes) pueden ser reemplazados por iones aluminio (trivalentes) dando lugar a un déficit de carga positiva. La carga es balanceada entonces por la introducción de cationes en algún lugar de la estructura. Cantidades

sustanciales de calcio, estroncio bario y magnesio también se han encontrado en algunas zeolitas y pequeñas cantidades de hierro parecen sustituir al silicio o aluminio tetraédricos. Los nanotubos de halositas tienen la capacidad de atrapar un rango de agentes activos (dentro del lumen y en los espacios vacíos entre las laminas del aluminosilicato), retenerlos y liberarlos. Tanto agentes hidrofóbicos como hidrofílicos pueden ser incorporados luego de un tratamiento adecuado.

La capacidad de intercambiar iones, las características de adsorción y su reactividad hace que este grupo de compuestos sea interesante desde el punto de vista de la tecnología de los recubrimientos inteligentes. Además, cuando su tamaño es adecuado, pueden mejorar el empaquetamiento de sólidos en la película de pintura, aumentando el efecto barrera.

## OBJETIVOS

El objetivo de este trabajo de tesis fue desarrollar recubrimientos micro y/o nanoestructurados e inteligentes, libres de cromo hexavalente y con bajo o nulo contenido de fosfato de cinc, para la protección anticorrosiva de metales. Se buscaron materiales alternativos que permitieran eliminar los cromatos y disminuir el contenido de fosfatos en la formulación de pinturas anticorrosivas.

Teniendo en cuenta lo dicho precedentemente, los objetivos específicos fueron:

- a) Ampliar la información bibliográfica disponible sobre el tema propuesto.
- b) Preparar y caracterizar los materiales pigmentarios para las pinturas anticorrosivas.
- c) Diseñar formulaciones que permitan una protección adecuada de la superficie del sustrato incorporando los compuestos y/o composites preparados en esta investigación y con nulo o bajo contenido de fosfatos.
- d) Evaluar las formulaciones de pinturas por medio de ensayos adecuados (cámaras de ensayos acelerados, EIS, ENM, técnicas del análisis de superficie, etc.), Seleccionando las mejores formulaciones.
- e) Proponer mecanismos de la acción anticorrosiva de los pigmentos inteligentes y estudiar el mecanismo de la degradación de los sistemas de pintado.

## PLAN GENERAL DE TESIS

A fin de alcanzar los objetivos de este trabajo, en el desarrollo experimental del mismo se consideran dos secciones:

### **Primera etapa: desarrollo y caracterización de nuevos materiales pigmentarios**

Durante esta etapa se prepararon en el laboratorio micropartículas de zeolita y de haloisita modificadas con sales de cerio y de lantano para lograr un mayor efecto pasivante. Una vez preparadas, se realizó la caracterización físicoquímica de las mismas.

Para estudiar la eficiencia de estos compuestos en la protección de los sustratos metálicos se utilizaron técnicas electroquímicas junto con técnicas espectroscópicas. Las técnicas electroquímicas consistieron en medidas de potencial y cálculo de la velocidad de corrosión, curvas de polarización con rampas de potencial lineales, básicamente a baja velocidad, a fin de determinar las características voltamperométricas del sistema en estudio, identificando las zonas de disolución activa, las transiciones activo-pasivo, etc. A partir de las medidas del potencial de corrosión se obtuvo también información acerca de la capacidad inhibidora de los materiales pigmentarios estudiados hacia los metales seleccionados. Estas medidas se completaron con datos sobre la velocidad de corrosión de los metales en estudio en presencia de los inhibidores utilizados. Las curvas de polarización brindaron información acerca de las características de las reacciones anódicas y catódicas, interesando ver en qué medida estaban inhibidas, particularmente la reacción de oxígeno. Una sustancia y/o "composite" que no mostrara capacidad de inhibir la oxidación de los metales por algún mecanismo (inhibición anódica y/o catódica; efecto barrera, protección catódica, etc.) no se utilizaría en un tratamiento de superficie.

Las técnicas basadas en métodos ópticos sirvieron para caracterizar las películas protectoras formadas sobre los metales y delinear los mecanismos de protección. Los estudios por microscopía electrónica de barrido, con aplicación de la sonda EDX, sobre la superficie de los metales tratados reveló la morfología y composición elemental de las películas de conversión, cambios de fase, etc. En esta etapa resultó interesante el empleo de técnicas espectroscópicas de reflectancia en la región infrarroja a fin de identificar los componentes que forman la película protectora.

### **Segunda etapa: desarrollo y evaluación de nuevos recubrimientos nanoestructurados**

En esta etapa se diseñaron diferentes formulaciones de las pinturas, empleando para ello los "composites" desarrollados y caracterizados en la primera etapa. Se formularon pinturas de base alquídica, con una resina comercial. El contenido de pigmento activo en volumen, en la fórmula pigmentaria, fue de 30%, variándose la relación fosfato de cinc/aluminosilicato modificado. Para elaborar estas pinturas se utilizaron molinos de bolas de 1L de capacidad. Se estudió la selección de aditivos (dispersantes, humectantes, nivelantes y

secantes) a fin de optimizar la preparación y aplicación de las pinturas. Las pinturas formuladas se aplicaron, mediante pincel, sobre acero SAE 1010 en un espesor de película seca de 80-100  $\mu\text{m}$ . Los paneles pintados fueron curados a temperatura ambiente durante 7 días antes de ser ensayados.

Los paneles metálicos con los diversos tratamientos desarrollados y recubiertos adecuadamente se ensayaron en cámara de niebla salina y en cámara de humedad, según normas ASTM. En la cámara de niebla salina se evaluó periódicamente la protección ejercida por el sistema en estudio, especificando el grado de corrosión y, si corresponde, el grado de ampollado. El ensayo admite la posibilidad de evaluar el progreso de la oxidación a partir de marcas tipo "scratch", que se simulan efectuando un corte el cual deja al descubierto el sustrato metálico. En la cámara de humedad, ésta condensa sobre los paneles de ensayo, generando, entre otros, procesos de ampollado. Lo que se evaluó en este tipo de ensayos es el tamaño y la densidad superficial de ampollas.

Los paneles pintados se sometieron también a una evaluación electroquímica a través de un análisis de magnitudes tales como: potencial de corrosión, resistencia iónica, resistencia a la transferencia de carga, capacidad de la cubierta, capacidad de la doble capa electroquímica, etc. Con respecto a la aplicación de la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica, la respuesta del sistema se interpretó por medio de circuitos equivalentes adecuados. Los valores de los parámetros que caracterizan el comportamiento del sistema en estudio y su evolución en el tiempo fueron utilizados para evaluar el proceso de degradación del metal pintado. Asimismo se realizaron medidas de ruido electroquímico a fin de obtener información sobre los sistemas en estudio. La espectroscopía de impedancia electroquímica es una de las técnicas de referencia que se utilizan para validar los resultados obtenidos por medio de la técnica de ruido electroquímico.

Estudios complementarios se desarrollaron en el Max Planck Eisenforschung GmbH Institute. A fin de estudiar el mecanismo de delaminación del metal pintado, se midió la distribución de potenciales de electrodo en la vecindad de un defecto. Para ello, paneles pintados se sometieron a medidas con la sonda Kelvin (SKP), para estudiar el mecanismo de inhibición de la corrosión de los componentes preparados.

## EL PROCESO DE CORROSIÓN: UNA DESCRIPCIÓN

La corrosión es un proceso de deterioro de metales que, aunque inevitable, es factible de ser controlado. La corrosión metálica es generalmente un proceso de naturaleza electroquímica que ocurre en la interfase de un metal y un medio agresivo e involucra al propio metal como uno de los reactivos [1]. Su estudio tiene un gran interés económico ya que se ha comprobado, mediante numerosas investigaciones hechas en diferentes países, que los perjuicios causados por la corrosión pueden llegar a ser hasta del 3,5% del Producto Bruto Nacional (PBN). Esto incluye no sólo las pérdidas directas (recambio o mantenimiento de estructuras dañadas) e indirectas (lucro cesante, etc.) sino también las relacionadas con el empleo de medios adecuados para su control.

La mayoría de los metales, excepto los nobles (oro, platino, etc.), se encuentran en el medio ambiente en un estado termodinámicamente inestable. Por lo tanto, de acuerdo con lo expuesto precedentemente, los metales no podrían usarse en la atmósfera terrestre dado que en contacto con el oxígeno del aire y la humedad, o cualquier agente químicamente agresivo, reaccionarían generando diversos productos de corrosión. En el caso particular del acero, la pérdida por corrosión es muy importante y se considera que casi la quinta parte de su producción a nivel mundial se pierde anualmente debido a dicho proceso.

Si bien la termodinámica indica la posibilidad de ocurrencia de un determinado proceso, nada dice acerca de la velocidad con que éste va a ocurrir. Por tal motivo, el estudio cinético es muy significativo y, desde este punto de vista, se puede decir que todos los metales pueden ser usados en aplicaciones tecnológicas siempre que su velocidad de deterioro sea suficientemente baja [1, 2].

### 1.1 Clasificación

Los procesos de corrosión pueden ser clasificados según el medio en el que se desarrollan o la morfología que presentan.

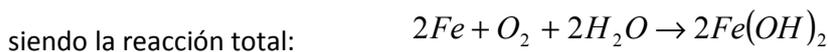
#### 1.1.1 Clasificación según el medio

**Corrosión química:** la característica distintiva de este proceso de corrosión es que la oxidación del metal, la reacción de reducción y la formación de un nuevo compuesto ocurren en el mismo lugar del interfaz metal/medio agresivo. Dependiendo de la naturaleza del compuesto formado, la interacción continuará en la interfaz o a través de una delgada película de espesor constante. Si la película que se forma es continua y adherente, constituirá una barrera física al pasaje de los reactivos y una interacción posterior necesitará que estos atraviesen la película por difusión y/o migración a través de la misma [2, 3].

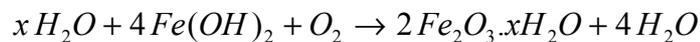
**Corrosión electroquímica:** es usual designar como corrosión electroquímica a la que implica un transporte de especies cargadas (iones) a través de un electrolito. Este tipo de corrosión comprende a la corrosión en atmósfera con aire húmedo, en suelos, la debida a medios electrolíticos (agua de mar; soluciones ácidas, alcalinas, y de sales; sales fundidas, etc.), de

metales pintados, etc. La oxidación del metal y la reducción de las especies que están en la solución en contacto con el metal ocurren en diferentes áreas de la superficie metálica, provocando la conducción de electrones a través del metal desde el ánodo (donde ocurre la oxidación) hasta el cátodo (donde ocurre la reducción) y un movimiento de iones dentro de la solución conductora. La fase termodinámicamente estable que se forma en el interfaz metal/medio agresivo puede estar constituida por sólidos o tratarse de iones hidratados que pueden ser transportados fuera de la interfase por migración, difusión o convección (forzada o natural). Una reacción subsiguiente de estos iones con la solución puede resultar en la formación de una fase sólida estable, la cual no resulta protectora al formarse fuera de la interfaz. La capa de óxidos y/o sales formada a causa del proceso de corrosión sólo puede afectar la cinética de la reacción si genera una película o precipita sobre la superficie metálica [1-5].

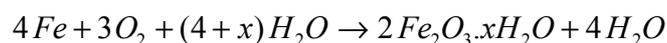
Por ejemplo en soluciones neutras o en contacto con la atmósfera, la corrosión del acero se produce con la formación de herrumbre. La reacción que ocurre puede, en términos globales, ser desdoblada en dos hemi-reacciones:



En presencia de oxígeno, el ión  $Fe^{2+}$  se oxida a  $Fe^{3+}$  dando herrumbre según:



Así, en presencia de  $H_2O$  y  $O_2$ , el  $Fe(OH)_2$  se oxida dando un compuesto mucho más insoluble  $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$  que se forma en contacto con el metal y retarda un ataque posterior. La reacción completa es:

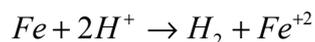


En cambio, en presencia de un medio conteniendo NaCl, se forma  $FeCl_2$  en el ánodo e NaOH en el cátodo, compuestos solubles que difunden superficialmente o hacia el seno de la solución, donde reaccionan entre sí, para dar  $Fe(OH)_2$  y nuevamente NaCl. Finalmente, el  $Fe(OH)_2$  reacciona con el  $O_2$  para dar herrumbre, pero lo hace a cierta distancia del metal por lo cual ya no lo protege [6].

En medio ácido no oxigenado la reacción catódica que ocurre es la reducción de los iones  $H^+$ :



Mientras que la reacción anódica es la oxidación del  $Fe^0$  a iones  $Fe^{2+}$ . En este caso la reacción puede expresarse como [2, 7]:



### 1.1.2 Clasificación según la forma

La clasificación según el medio es útil para estudiar los mecanismos de ataque, sin embargo, si se quieren evaluar los daños producidos por la corrosión resulta muy conveniente la clasificación según la morfología de la misma [5, 6]. Para Fontana y Greene [4], los casos más importantes son los descritos a continuación.

**Corrosión uniforme:** es la forma más benigna de corrosión. El ataque se extiende en forma homogénea sobre toda la superficie metálica y su penetración media es igual en todos los puntos.

**Corrosión localizada:** ciertas áreas de la superficie metálica se corroen a velocidades más altas que otras debido a la presencia de heterogeneidades en el metal, al medio en el que se encuentra, a la geometría de la estructura, etc. [7].

**Corrosión en placas:** abarca los casos intermedios entre corrosión uniforme y corrosión localizada. En este caso, el ataque se extiende más en algunas zonas que en otras pero aún se presenta como ataque general.

**Corrosión galvánica:** se origina cuando dos metales diferentes están en contacto y sumergidos en un medio conductor. El metal menos noble actúa de ánodo. La corrosión es más intensa en la zona cercana a la unión entre los dos metales y es tanto más severa cuanto mayor sea la relación área cátodica / área anódica.

**Corrosión por rendijas ("crevice"):** este tipo de corrosión localizada ocurre en grietas, aberturas estrechas o espacios entre dos componentes, uno de los cuales debe ser metálico. Normalmente se la asocia con pequeños volúmenes de solución estanca en agujeros, juntas, depósitos superficiales de residuos, cavidades debajo de cabezas de remaches, etc. Durante la fase inicial, la reacción de reducción del  $O_2$  tiene lugar sobre toda la superficie metálica pero luego, debido a la dificultad de acceder a las grietas y rendijas, la carga positiva que genera la disolución del metal es contrabalanceada por la difusión de cloruros. La hidrólisis de los cloruros metálicos acidifica el medio y acelera la disolución del metal en un proceso que es autocatalítico.

**Corrosión filiforme:** es un caso particular de la corrosión por rendijas y ocurre, en general, debajo de recubrimientos protectores. El aspecto es una red de filamentos de corrosión debajo de la película protectora.

**Corrosión por picado:** ocurre en metales protegidos por una película pasiva cuando ésta se daña en pequeñas zonas. Es un ataque altamente localizado que puede provocar la perforación del metal debido a que se propaga hacia el interior del mismo formando, en ocasiones, túneles microscópicos.

**Corrosión intergranular:** los límites de los granos que constituyen la estructura cristalina del metal tienen una naturaleza más reactiva que el resto de la partícula. La presencia de impurezas y el enriquecimiento o depresión de los aleantes en los límites de grano pueden dar lugar a este tipo de corrosión.

**Lixiviación selectiva:** ocurre en aleaciones en las cuales un componente de la misma, usualmente el más reactivo, es removido selectivamente. El ataque se extiende hasta inutilizar el material afectado.

**Corrosión fisurante o bajo tensión:** es una forma de ataque localizado o fractura debido a la acción sinérgica entre la corrosión y algún factor mecánico como, por ejemplo, la tensión a la que pudiera estar sometido el metal. Se forman fisuras transgranulares o intergranulares que se propagan hacia el interior del metal hasta que las tensiones se relajan o el metal se fractura.

**Corrosión-erosión:** consiste en el aumento de la velocidad de deterioro o ataque de un metal a causa del movimiento relativo entre un material con capacidad de producir desgaste y la superficie metálica. El daño por cavitación es la consecuencia de un efecto especial de este tipo de corrosión.

Otros tipos de corrosión que probablemente no sean tan comunes pero no por ello pueden ser considerados menos importantes incluyen:

**Corrosión fatiga:** ocurre en zonas del metal sometidas a fatiga, es decir, a una carga cíclica.

**Corrosión por frotamiento:** ocurre en las áreas de contacto entre materiales bajo carga y sometidos a vibración o desplazamiento relativo. Esencialmente, es un caso particular de corrosión-erosión que ocurre en la atmósfera más bien que bajo condiciones acuosas.

Las formas más frecuentes de corrosión de los metales pintados son la uniforme o por placas y la localizada en sus tres tipos: por rendijas, por picado (o "pitting") o filiforme. En general esta última no es observada cuando son utilizadas pinturas anticorrosivas, alguna de las cuales son objeto de la presente investigación. El proceso de corrosión de metales pintados suele ser inicialmente localizado (en fallas, poros, daños) pero luego, a medida que transcurre el tiempo de exposición, y dependiendo de las propiedades del sistema metal/pintura, puede llegar a generalizarse en toda la superficie [8]. En la fase inicial, la presencia de inhibidores adecuados puede facilitar la formación de una película protectora cuya estabilidad dependerá de las características del sistema de pintado y del medio agresivo y así retrasar el inicio de la degradación.

## 1.2 Métodos de protección

En algunos casos, la selección adecuada de los materiales es suficiente para evitar su corrosión en el medio al que serán expuestos. Sin embargo, cuando el metal elegido puede ser afectado por el medio con el que se encuentra en contacto para prolongar su vida útil en servicio debe ser protegido. Las técnicas de protección empleadas son variadas y a veces particulares para el equipo o estructura a proteger. No obstante, hay una serie de métodos de protección de uso general que pueden ser aplicados solos o combinados, según sea el caso que se trate. Estas formas de protección involucran la formación de películas pasivas, el uso de inhibidores, la aplicación de corriente eléctrica (protección catódica y anódica), de cubiertas metálicas y de cubiertas orgánicas (*pinturas*), siendo esta última forma la más utilizada para grandes estructuras.

### 1.2.1 Formación de películas pasivas

Bajo ciertas condiciones, sobre la superficie metálica se producen compuestos capaces de formar películas finas, continuas y adherentes que aíslan al metal del medio agresivo y disminuyen radicalmente (hasta 10000 veces o más) su velocidad de corrosión [7, 9]. Tal es el caso del aluminio, del titanio y del acero inoxidable que en contacto con el oxígeno forman una

película de óxidos, protectora. En algunos casos, estas películas pueden ser formadas “ex-profeso”, como ocurre con el fosfatado y el cromado. Desafortunadamente, algunas son susceptibles de ser deterioradas; ejemplos de esto son: la disolución del sulfato de plomo por un medio ácido fuerte, el picado de las películas pasivas formadas sobre aluminio o acero inoxidable en medios que contengan cloruros, el ataque de los fosfatados y cromatizados con productos cáusticos (medio ácido o alcalino), la disolución de los compuestos formados sobre el titanio por medio del anión fluoruro, etc. [4, 5].

### 1.2.2 Uso de inhibidores

Los inhibidores son sustancias que se utilizan para proteger al metal cuando está confinado o el medio en el que se encuentra inmerso circula en circuito cerrado sin variación de su concentración. Los inhibidores anódicos son aquellos que polarizan la reacción anódica por precipitación de algún compuesto en los sitios de corrosión. En cambio, los inhibidores catódicos modifican la cinética de la reacción catódica o bien impiden el acceso de los reactivos a la superficie metálica; en general, son menos eficientes que los anódicos. La eficiencia anticorrosiva puede ser mejorada con el empleo simultáneo de estos dos tipos de inhibidores y lograr que el componente catódico disminuya la velocidad de corrosión y el anódico selle la película pasiva que se forma naturalmente sobre el metal.

Es posible incorporar inhibidores de corrosión a una cubierta orgánica de tal manera que generen una película protectora que disminuya la velocidad de corrosión del metal base.

### 1.2.3 Protección catódica y anódica

La **protección catódica** se basa en mantener el metal a proteger (acero, cobre, plomo) a un potencial suficientemente negativo como para evitar su disolución. Este potencial corresponde a la zona de inmunidad del diagrama de Pourbaix (Figura A.1.1).

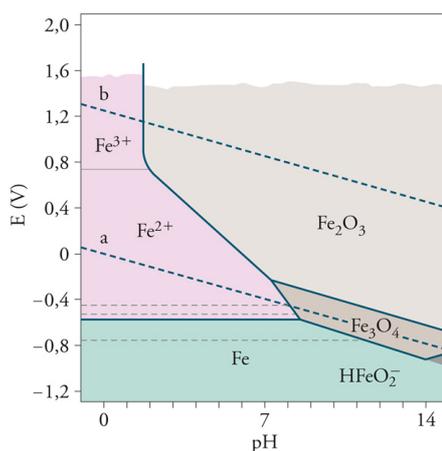


Figura A.1.1 – Diagrama de Pourbaix del hierro [10]

Una de las formas de lograr esto es conectar la estructura al terminal negativo de una fuente y un ánodo auxiliar, separado de la estructura a ser protegida, al terminal positivo de la misma. Debe remarcarse que la protección catódica sólo puede ser utilizada cuando la

estructura a ser protegida y el ánodo auxiliar están en contacto eléctrico y electrolítico; para el primero se usa un conductor metálico y para el segundo algún medio electrolítico en el cual la estructura a proteger y el ánodo están sumergidos [2, 11]. En la práctica, la cantidad de corriente requerida para proteger una estructura no revestida resulta demasiado alta para pretender ser un método de protección económicamente viable.

Una estructura también puede ser protegida con ánodos de sacrificio. En este caso, el electrodo auxiliar es de un material electroquímicamente más activo que el metal a ser protegido, que pasa a ser el cátodo de una celda de corrosión [9].

A fin de lograr una más acabada protección del sustrato metálico, puede combinarse la protección catódica con la aplicación de un dado sistema de pintado [9, 12]. El problema de esta forma de protección radica en que no todos los sistemas de pintado son compatibles con la aplicación de protección catódica, la cual puede generar una prematura delaminación de la cubierta orgánica.

La **protección anódica** es aplicada a metales que, bajo ciertas condiciones, forman películas pasivas que los protegen de la corrosión. Este tipo de cubiertas puede formarse por simple tratamiento con ácidos oxidantes o bien los metales tornarse pasivos al ser polarizados anódicamente en ciertos medios electrolíticos (acero inoxidable en ácido sulfúrico, nitrato de amonio, etc.).

#### 1.2.4 Aplicación de cubiertas metálicas

Principalmente el acero puede ser protegido con algún revestimiento metálico (por ej., cinc, cadmio o aluminio) que actúe como ánodo de sacrificio según el medio en el que se lo vaya a utilizar [7, 9]. Las aleaciones de Al/Zn pueden ser empleadas para proteger a otras de aluminio en tanto que, las de cobre, pueden ser protegidas por el cinc. Sea cual fuere el recubrimiento elegido, deberá tener un espesor adecuado para proteger al sustrato durante el mayor lapso posible de su vida en servicio.

Otro tipo de protección con cubiertas metálicas es la que se realiza con metales menos activos que el que se va a proteger, por ejemplo cobreado o estañado sobre acero. Estas cubiertas protegen mediante un mecanismo tipo barrera que aísla al metal recubierto del medio en el que se encuentra. Si estas cubiertas presentasen poros o fisuras, el metal de base sería atacado violentamente al ponerse en contacto directo con el medio agresivo debido a una desfavorable relación entre áreas catódicas y anódicas.

#### 1.2.5 Aplicación de cubiertas orgánicas

Esencialmente, las cubiertas orgánicas o pinturas, consisten en la dispersión de uno o varios pigmentos en un ligante disuelto en una adecuada mezcla de solventes. Según su función principal se las puede clasificar en [8]:

**Anticorrosivas o fondos:** son las pinturas que contienen un pigmento anticorrosivo que por diferentes mecanismos contribuye a proteger el metal contra la corrosión. La función de estas pinturas es aportar el inhibidor de la corrosión una vez que se pierde el efecto barrera inicial y las especies agresivas pueden difundir hacia el sustrato metálico. En estas pinturas se combinan efectos tales como inhibición química y resistencia eléctrica [13].

**Terminación o acabado:** son aquellas pinturas que constituyen la capa final deben tener buena resistencia al medio con el cual están en contacto (agua o reactivos químicos, radiación, según el uso de la pintura).

En general, un esquema de pintado incluye una pintura anticorrosiva y una de terminación compatible con la primera, es decir que tengan entre sí una buena cohesión, puede proveer un grado de protección aceptable. No obstante, según las características del medio agresivo podría ser necesario incorporar una pintura intermedia.

**Intermedia:** son las aplicadas sobre el fondo anticorrosivo y no contienen pigmentos inhibidores. Sus funciones son, además de incrementar el espesor total y la impermeabilidad de la película (sin aumentar exageradamente los costos), actuar de puente entre las pinturas de fondo y terminación, facilitando la cohesión de las mismas.

En la Figura A.1.2 se observa un típico esquema de pintado de superficie metálica.

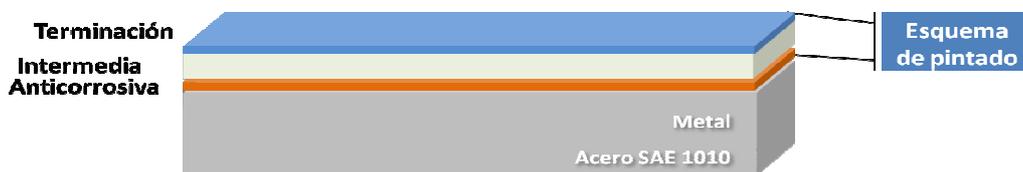


Figura A.1.2 – Esquema de pintado sobre una superficie metálica

El espesor total depende del número de capas aplicadas y debe incrementarse en relación directa con la agresividad del ambiente que rodea el material a ser protegido. En zonas donde la atmósfera no está contaminada dicho espesor puede ser de 40 a 50  $\mu\text{m}$ ; en aquellas medianamente contaminadas de 75 a 100  $\mu\text{m}$  y en las altamente contaminadas de 100 a 150  $\mu\text{m}$ . Si el metal ha de permanecer sumergido en agua de mar o en contacto permanente con líquidos agresivos el espesor del sistema de pintado puede llegar desde los 300  $\mu\text{m}$  a los 500  $\mu\text{m}$  [3].

#### BIBLIOGRAFÍA DEL CAPÍTULO A.1

1. Galvele, J., *Corrosión. Monografía de la OEA*. 1979.
2. J.J.Caprari, *Pinturas, Volumen I*. 2003.
3. *Manual Ecomar de corrosión y protección. Servicio Naval de Investigación y Desarrollo (SENID), Buenos Aires-ARGENTINA*. 1981.
4. Fontana, M. and N. Greene., *Corrosion Engineering. Mc Graw-Hill Book Company, NY-USA*. 1967.
5. Sons, J.W., *The corrosion Handbook. H. Uhlig editor, NY-USA*. 1948.
6. Gellings, P., *Introduction to corrosion prevention and control, Delft University Press, The Netherlands*. 1985.
7. R.Burns and W.Bradley, *Protective Coatings for metal*. 1967: Reinhold Publishing Corporation.
8. Caprari, J.J., *Pinturas*. Vol. 1., España Red CYTED VIII.D. 2003.
9. Rascio, V., et al., *Protección de superficies metálicas*. 1978.
10. Pourbaix and Marcel, *Lectures on electrochemical corrosion.*, New York, Plenum. 1973.
11. Shreir, L.L., *Corrosion. Newnes-Butterworth editor, London-UK*. 1976.
12. V.Rascio, et al., *Protección contra la corrosión por medio de pinturas*. 1988.

13. Walter, G., *A critical review of the protection of metals by paints*. *Corr. Sci.*, **26**(1): p. 39. 1986.

## CONCEPTOS BÁSICOS SOBRE PINTURAS ANTICORROSIVAS

El presente capítulo tiene como objetivo establecer:

- una definición de pintura anticorrosiva y
- los componentes que conforman la misma.

### 2.1 Definición de pintura

Desde el punto de vista fisicoquímico, una pintura es un sistema disperso. Está constituida por la dispersión de un sólido o de una mezcla de sólidos (pigmentos), finamente divididos, en un medio fluido denominado vehículo (ligante y solventes), junto a otros constituyentes que, agregados en pequeñas proporciones (aditivos), aportan alguna función específica a la pintura en estado líquido o como película seca. Cuando la pintura se aplica por medios adecuados en forma de capas delgadas, se obtiene por secado o curado una película sólida. Los ligantes son los formadores de película; los solventes hacen posible la aplicación de la pintura y los pigmentos confieren a la pintura propiedades específicas tales como opacidad, dureza, resistencia a la radiación UV y a los agentes químicos, capacidad anticorrosiva, etcétera. En la Figura A.2.1 se muestra un esquema de los componentes básicos de una pintura anticorrosiva.

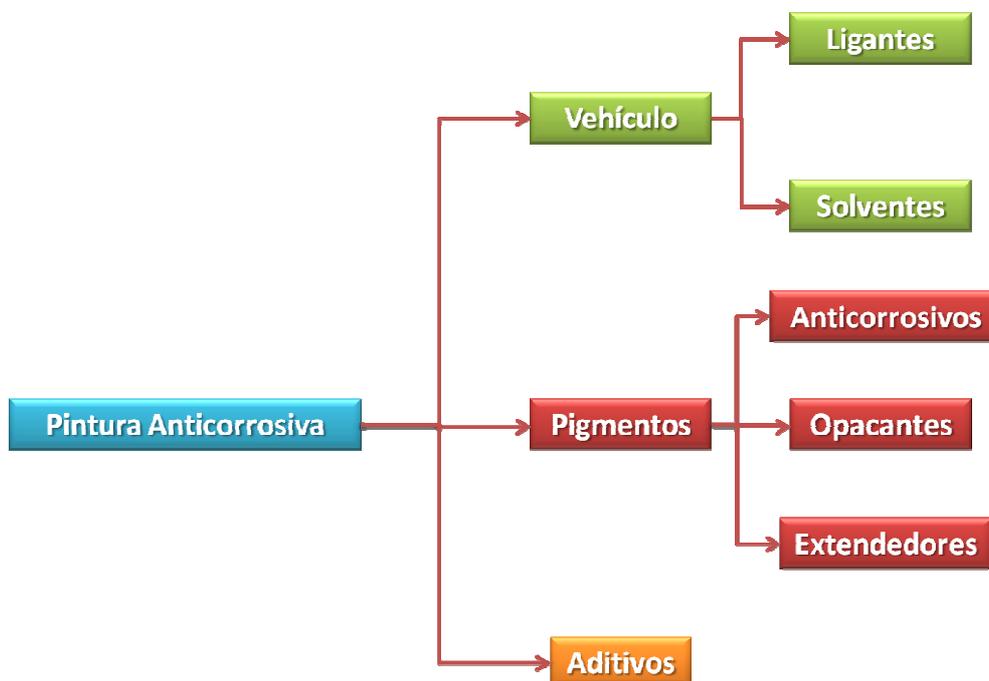


Figura A.2.1 - Esquema de componentes de una pintura anticorrosiva

## 2.2 Componentes

### 2.2.1 Ligantes

Los ligantes son las sustancias formadoras de película por excelencia y, como tales, tienden a controlar la difusión del agua, oxígeno y electrolitos hacia el metal. Son responsables de mantener en íntima unión a los pigmentos dentro de la película seca y de permitir la adhesión de la misma al sustrato y entre capas de pintura. En general, determinan la mayoría de las propiedades físicas y químicas de la pintura así como también sus características de aplicación y prestaciones posteriores. Se los puede clasificar en tres grandes grupos [1], los cuales a su vez pueden subdividirse:

- Ligantes naturales: aceites vegetales, aceites derivados del exudado de árboles y aceites derivados del petróleo [2, 3].
- Resinas sintéticas: vinílicas [4, 5], acrílicas [6, 7], celulósicas [8], alquídicas [9], poliéster [10], fenólicas [11] y epoxídicas [12].
- Resinas para pinturas en base acuosa: emulsiones, dispersiones y sistemas reducibles.

Como ligantes naturales pueden mencionarse los aceites vegetales, el caucho y los aceites derivados del petróleo [2, 3]. Estos ligantes son actualmente utilizados como materias primas de formulaciones de distintos recubrimientos protectores, más evolucionados desde el punto de vista tecnológico.

Dentro de las resinas sintéticas, las más utilizadas para la formulación de pinturas anticorrosivas base solvente son las alquídicas y epoxídicas.

Las resinas alquídicas son polímeros de ésteres derivados de la condensación de un alcohol poli-hidroxilado con un ácido carboxílico o con un anhídrido [7-9]. Las pinturas que se obtienen con estas resinas curan por oxidación en contacto con el oxígeno del aire y permiten obtener distinto tipo de películas. Pueden generar, por ejemplo, películas duras con alto brillo y secado rápido o bien blandas, flexibles de secado lento. Es común el agregado de aditivos secantes a las pinturas que contienen estas resinas para acelerar el secado de las mismas. Este tipo de resinas es sensible a la acción de oxhidrilos, capaces de reaccionar con los ésteres.

Las resinas epoxídicas son sintetizadas por condensación. Este grupo de resinas se convierten (entrecruzan) mediante reacciones químicas adecuadas con compuestos que tienen alto peso molecular. Para ello se emplean los denominados agentes de curado o convertidores, en general aminas y amidas [12, 13]. El uso de pinturas formuladas con resinas epoxy requieren una muy buena preparación del sustrato y de la mezcla de ambos componentes de la pintura en el momento previo a la aplicación de la misma.

Las resinas para pintura en base acuosa están compuestas principalmente por partículas poliméricas dispersas en agua y estabilizadas mediante agentes emulsificantes y espesantes. La escasa estabilidad de este sistema causa problemas durante la fabricación de la pintura mientras que el tamaño de las partículas modifica propiedades reológicas como el flujo y el nivelado.

### 2.2.2. Solventes

Los solventes son utilizados primariamente para facilitar la fabricación y aplicación de las pinturas. En general, se utilizan mezclas de solventes, los cuales contienen un disolvente de

la resina y también diluyentes que, además de diluir el producto, permiten reducir costos de fabricación y facilitar la aplicación. La elección de la mezcla solvente es importante ya que debe mantener la resina solubilizada hasta que se haya evaporado toda la mezcla. Si el disolvente se evapora muy rápidamente, se establece una diferencia de condensación del mismo entre la parte superior (más externa) y la parte inferior del "film". Esto puede ser suficiente para producir un efecto de ampollamiento cuando el disolvente retenido en el interior se evapora. Este fenómeno puede ocasionar también tensiones en la película con debilitamiento de ésta.

Entre los solventes más empleados en la formulación de pinturas se encuentran los compuestos orgánicos volátiles (VOCs) los cuales debido a su toxicidad y a las restricciones impuestas a su uso están siendo reemplazadas por agua [14, 15]. Los VOCs incluyen: hidrocarburos alifáticos, aromáticos, alcoholes, cetonas, ésteres, éteres, glicoles, etc. El solvente alifático más usado es el aguarrás mineral, una mezcla de destilados del petróleo usado fundamentalmente con resinas alquídicas; los aromáticos más utilizados son el xileno y tolueno, productos con bajo costo y aptos para su empleo con resinas como las epoxídicas [16].

El empleo de agua como solvente requiere el diseño de nuevos polímeros y demanda innovación en la tecnología de elaboración de las pinturas, ya que solubiliza pocas resinas debido a sus características polares. A pesar de esto, ya existen en el mercado resinas que pueden ser utilizadas en pinturas acuosas y tienen buena aceptación y rendimiento. La velocidad de evaporación del agua está afectada por la humedad relativa que existe en el ambiente durante la aplicación, por la difusión del aire a través del "film" y por la temperatura.

### 2.2.3. Pigmentos

Los pigmentos están constituidos por partículas finamente divididas. Son insolubles en el vehículo y se los utiliza para impartir a la pintura ciertas propiedades como color, opacidad, inhibición de la corrosión, resistencia a la luz UV, etcétera.

Los pigmentos varían en tamaño, forma, humectabilidad, reactividad química y absorción de UV, entre otras cosas. Los pigmentos de índice de refracción elevado imparten opacidad a la película (pigmentos activos o cubrientes), mientras que los de índice de refracción bajo (similar al de la resina) dan películas transparentes.

La composición química, la forma y las características de los pigmentos es muy amplia, por este motivo existen diversas formas de clasificarlos según su origen (naturales y artificiales), su naturaleza (minerales u orgánicos), su función (opacos o cubrientes, extendedores y anticorrosivos), etcétera.

En una pintura anticorrosiva se utilizan básicamente tres tipos de pigmentos [19]:

**Opacantes:** Tienen un índice de refracción mayor que el de las resinas utilizadas, por lo cual la luz que penetra en la película pigmentada es refractada varias veces antes de llegar al sustrato. El efecto final es que el sustrato no resulta visible [20]. Dentro de este grupo puede nombrarse al óxido de hierro, al negro de humo y al dióxido de titanio. Este último es usado fundamentalmente en pinturas de terminación pero, para poder evaluar adecuadamente el

grado de oxidación de los paneles pintados utilizados en este trabajo de investigación, se lo incorporó a las formulaciones de las pinturas anticorrosivas como opacante, a pesar de ser de mayor costo [21]. En su variedad rutilo, el dióxido de titanio es blanco e inerte, excepto en medios fuertemente ácidos. Tiene, además, moderada absorción de aceite y es fácil de dispersar [20-24].

**Extendedores:** Son utilizados para proporcionar a la película ciertas características tales como dureza, adhesión, brillo y durabilidad. También juegan un papel importante en la estabilización de propiedades reológicas y mecánicas. Según su naturaleza química se los clasifica en carbonatos, sulfatos y silicatos. Algunos ejemplos de estos pigmentos son talco (carbonato de calcio) y barita (sulfato de bario) [25].

La tiza (carbonato de calcio) es usada como extendedor debido a su bajo costo y reducida absorción de aceite. Tiene la desventaja de ser alcalina por lo cual reduce la resistencia de la pintura a los ácidos [26, 27].

El único sulfato realmente importante es la barita (sulfato de bario), que es resistente al agua, a los ácidos, a las bases, a los gases corrosivos, al calor y a la luz y, además, extremadamente insoluble en agua; todo esto lo hace muy útil para pinturas que deban tener resistencia química. Asimismo, al conferirle dureza a la película lo que lo hace un buen pigmento para pinturas protectoras. Por otro lado, tiene una muy baja absorción de aceite y puede ser usado en importantes cantidades sin afectar la viscosidad de la pintura; debido a su alta densidad hace necesario cuidar las propiedades reológicas de la pintura para evitar su sedimentación [26-28].

Entre los silicatos más empleados en pinturas anticorrosivas se encuentran el talco y la mica [25]. El talco es fácilmente humectado y dispersado y les confiere a las pinturas propiedades antisedimentantes. La variedad laminar, mica, es utilizada en pinturas anticorrosivas debido a que, por su estructura, las partículas se superponen generando una mayor tortuosidad en el camino difusional del agua a través de la película. También mejora propiedades de aplicación de la pintura tales como nivelado, uniformidad, etc. [26-28]. La sedimentación de los pigmentos, reduce el cuarteado de la película orgánica y el fenómeno de "flash rusting" que ocurre durante el secado de pinturas de base acuosa favoreciendo la corrosión del acero base y causando la coloración de la misma [29, 30].

**Anticorrosivos:** Comúnmente se los denomina como pigmentos inhibidores. Ellos son los agentes químicos responsables de disminuir la velocidad de corrosión de la base metálica al interactuar con ella y formando productos de reacción de los que el inhibidor puede formar parte.

Los inhibidores deben reunir varias condiciones pero es difícil encontrar uno de ellos que cumpla con todos los requerimientos que se precisan [31]:

- Ser efectivos en un rango de pH entre 4 y 10 pues las condiciones locales de pH en la interfaz metal/pintura pueden adquirir valores extremos debido a que el volumen de agua presente es muy pequeño. Es deseable que el inhibidor prevenga la reacción de corrosión antes que se forme una solución muy concentrada cuya fuerza osmótica incorpore más agua.
- Reaccionar con la superficie metálica para dar un producto lo menos soluble posible en un amplio rango de pH y temperatura.

- 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 inhibitoras que interactuarán directamente con el metal base o para reparar los defectos de la película protectora.
- Formar una película en la interfaz metal/pintura que no disminuya la adhesión entre la pintura y el metal y cuya composición y estructura no se modifiquen en el tiempo.
- Ser capaz de disminuir la velocidad de las dos reacciones catódicas más importantes, la reducción del O<sub>2</sub> y del protón, aunque esta última es menos probable debajo de un recubrimiento.

Los inhibidores utilizados pueden ser clasificados en cuatro grupos: oxidantes, compuestos orgánicos, cationes metálicos y sales metálicas (orgánicas o inorgánicas) no oxidantes.

Los **oxidantes** forman una delgada película de óxidos sobre la superficie metálica, con el catión del metal base como catión principal. A esta clase de inhibidores pertenecen los cromatos, nitratos, nitritos y, en algunos casos muy limitados, el oxígeno [32, 33]. Esa película de óxidos también puede ser formada polarizando anódicamente en presencia de otros aniones no oxidantes tales como fosfato, sulfato, borato, oxalato, tartratos, etc. [29, 31-33].

Los **inhibidores orgánicos** son compuestos que en su estructura poseen grupos de naturaleza polar capaces de adsorberse fuertemente sobre el metal, con la consiguiente formación de monocapas que al impedir el acceso de oxígeno y agua, disminuyen drásticamente la velocidad de corrosión [34-36]. Normalmente son empleados como aditivos en pinturas anticorrosivas en concentraciones no mayores a 2 - 3%.

Los **cationes metálicos** protegen el acero mediante diversos mecanismos [32]; entre ellos, la alteración de la reacción catódica, el cambio en la morfología del producto de corrosión y en la naturaleza de la película superficial de óxidos, la formación de una película insoluble del tipo barrera, la formación de compuestos intermetálicos y la adsorción de cationes o de átomos metálicos [37]. En ciencia y tecnología de pinturas los cationes metálicos más importantes son cobalto, níquel, plomo [38, 39], cinc [37, 40, 41] y calcio. Pequeñas concentraciones de cobalto y/o níquel en la película de óxido “envenenan” la reacción catódica [37]. El plomo es capaz de reaccionar con los ácidos grasos libres de la resina utilizada formando jabones de plomo que disminuyen la permeabilidad pero aumentan la flexibilidad y la adhesión de la película al sustrato [42]; también puede reaccionar con el acero de base para formar una película protectora de plumboferrita [43]. Los cationes cinc y calcio pueden polarizar la reacción catódica por precipitación de sales insolubles [41].

**Sales no oxidantes** como fosfato de sodio, benzoato de sodio, etc. son efectivas sólo en soluciones aireadas [39]. La velocidad de corrosión disminuye solamente si la concentración del anión excede un determinado valor, también existe un valor crítico de pH a partir del cual la acción del inhibidor es efectiva [34-37]. Estos inhibidores no participan de la formación de la película de óxido sino que se agrupan en las discontinuidades de la misma y controlan el pH en las inmediaciones de la superficie metálica [39]. La oclusión de los poros en las áreas defectuosas es producida por la precipitación del anión. El O<sub>2</sub> disuelto convierte rápidamente al Fe<sup>+2</sup> en Fe<sup>+3</sup> cuyas sales menos solubles precipitan donde se formaron las sales ferrosas, es decir, en zonas defectuosas de la película [39, 44].

En general, los aniones pueden inhibir la corrosión o, en algunos casos, favorecerla, dependiendo de factores tales como concentración, pH, concentración de oxígeno disuelto, de otros iones agresivos, naturaleza de la superficie metálica, temperatura, etc.

Los pigmentos inhibidores de la corrosión más difundidos han sido los cromatos, los compuestos de plomo y, en los últimos años los fosfatos.

La utilización de cromatos como compuestos inhibidores ha sido restringida, o totalmente prohibida durante los últimos años debido a que la exposición al cromo produce cáncer en las vías respiratorias. Se cree que el mecanismo por el cual se desarrolla la enfermedad tiene que ver con la reducción de Cr(VI) a Cr(III) y la generación de intermediarios reactivos. Si bien es el Cr(VI) la especie que preferentemente entra en las células, el Cr(III) es el agente metabólicamente activo y capaz de unirse a los ácidos nucleicos dentro de la célula produciendo mutagénesis [45-47].

Los compuestos de plomo son de elevada toxicidad. Actúan sobre casi todos los seres vivos pero la población infantil y el feto son las más susceptibles a la intoxicación por este metal. La intoxicación por plomo procede principalmente por vía oral a partir de comida o agua contaminada, restos de pintura y cerámica que los niños puedan llevarse a la boca, compuestos de plomo provenientes de emisiones industriales, etc. Los efectos tóxicos más importantes en los niños se dan en el sistema nervioso y, en los adultos, en el sistema gastrointestinal junto con hipertensión arterial [45-47].

Los pigmentos anticorrosivos a base de fosfatos [48-50] están siendo cuestionados debido a que el anión causa eutroficación en reservas de agua dulce y, además, algunos de ellos poseen cationes pesados como cinc o estroncio cuyo uso también ha sido restringido.

Entre las alternativas para reemplazar total o parcialmente estos pigmentos se encuentran los benzoatos de cationes metálicos y las sílices intercambiadas con iones pasivantes.

#### 2.2.4. Aditivos

Son generalmente definidos como aquellos componentes que, incorporados a la formulación de la pintura en pequeñas cantidades (entre 0,05% y 2% en peso sobre el total de la formulación), sirven para controlar las propiedades de la pintura tanto al estado líquido como una vez que ha secado o curado. La función de cada aditivo es específica [51]. Dentro del amplio espectro de productos se encuentran emulsificadores, agentes humectantes, reológicos, promotores de adhesión, absorbedores UV, secantes, antiespumantes, plastificantes, dispersantes, surfactantes, inhibidores de "flash rusting", etcétera.

#### BIBLIOGRAFIA DEL CAPITULO A.2

1. Rascio, V., et al., *Proteccion de superficies metálicas*. 1978.
2. C.Hare, *Anatomy of paints. Introduction to coating binders-Natural resins*. J. Paint Coat. and Lining, **10**(3): p. 59. 1993.
3. C.Hare, *Anatomy of paints. Vegetable oils*. J.Paint Coat. and Lining, **11**(1): p. 79. 1994.
4. C.Hare, *Anatomy of paints. Vinyl resin*. J.Paint Coat. and Lining, **10**(7): p. 67. 1993.
5. M.Powel, *Vinyl resins*. Federation Series on Coatings Technology, **unidad 19**. 1972.
6. C.Hare, *Anatomy of paints. Acrylic resins-solvent soluble*. J.Paint Coat. and Lining, **10**(8): p. 69. 1993.

7. S.Paul, *Surface Coatings. Science and Technology*. 1985.
8. C.Hare, *Anatomy of paints. Cellulosic resins*. J.Paint Coat. and Lining, **10**(12): p. 73. 1993.
9. C.Hare, *Anatomy of paints. Alkyd resins*. J.Paint Coat. and Lining, **11**(2): p. 87. 1994.
10. C.Hare, *Anatomy of paints. Polyester resins*. J.Paint Coat. and Lining, **11**(3): p. 85. 1994.
11. C.Hare, *Anatomy of paints. Phenolic resins*. J.Paint Coat. and Lining, **11**: p. 4. 1994.
12. C.Hare, *Anatomy of paints. Epoxy resins*. J.Paint Coat. and Lining, **11**(7): p. 65. 1994.
13. C.Hare, *Chemically induced degradation of coatings: part II*. J.Paint Coat. and Lining, **63**. 2000.
14. Hare, C., *Solvent family I: hydrocarbons*. J.Paint Coat. and Lining, **8**(4): p. 45. 1991.
15. Stout, R., *Solvents: health, safety and environmental issues*. J. Coating Technology, **70**(885): p. 161. 1998.
16. Hare, C., *Solvent family II: oxygenated solvents*. J. Paint Coat. and Lining, **8**(5): p. 47. 1991.
17. Chatfield, H., *The science of surface coatings*. 1962.
18. Ellis, W., *Solvents*. Federation Series on Coatings Technology, 1986.
19. C.Hare, *Aesthetics: opacity and gloss*. J. Paint Coat. and Lining, **7**(5): p. 75. 1990.
20. Balfour, J.G., *Fine particle titanium dioxide-its properties and uses*. J. Oil Col. Chem. Assoc., **1**(21). 1992.
21. W.C.Johnson, *Cost-effective pigmentation in alkyd primers for steel: barrier anticorrosion mechanism*. J. Coating Technology, **66**(47). 1994.
22. C.Hare, *Anatomy of paints. Pigments: their manufacture, classification and role*. J.Paint Coat. and Lining, 1989. **6**(1): p. 63.
23. C.Hare, *Prime colour and hiding pigments*. J. Paint Coat. and Lining, **7**(4): p. 67. 1990.
24. C.Martens, *Technology of paints, varnishes and lacquers: White pigments*. Londres Reinhold Books Corporations, 1968.
25. C.Hare, *Anatomy of paints: Extender pigments*. J.Paint Coat. and Lining, **7**(6): p. 43. 1990.
26. C.Hare, *Chemically induced degradation: Part III, pigments*. J. Paint Coat. and Lining, **58**. 2000.
27. T.Patton, *Pigment Handbook*. 1973.
28. J.Winkler, *Electrostatic charge and pigment stabilising properties of fine particle sized barium sulphates*. J. Coating Technology, **65**(822): p. 29. 1993.
29. R.Frankenthal and J.Kruger, *Passivity of metals*. 1978.
30. S.Gee, *Water-borne coatings for steel*. Surface Coat.J., **80**(7): p. 316. 1997.
31. C.Hare, *Design strategies for modern inhibitive metal primers*. Coat. World, **58**. 2000.
32. H.Leidheiser, J., *Mechanism of corrosion inhibition with special attention to inhibitors in organic coatings*. J. Coating Technology, **53**(678): p. 29. 1981.
33. Z.Szklarska-Smialowska and R.W.Staehle, J.Electrochem.Soc, **121**: p. 1146. 1974.
34. A.K.Mohamed, S.A.A. El-Maksoud, and A.S.Fonda, *Substituted benzoic acid derivatives as corrosion inhibitors for aluminium in H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>*. Portugaliae Electrochemica Acta, (15): p. 27. 1997.
35. G.Blustein, et al., *Inhibition of steel corrosion by calcium benzoate adsorption in nitrate solutions*. Corr. Sci, **47**: p. 369-383. 2005.
36. Raspini, *Influence of sodium salts of organic acid as additives on localized corrosion of aluminium and its alloys*. Corrosion (NACE), **49**(10): p. 821. 1993.
37. H.Leidheiser, J., Corrosion, **36**: p. 701. 1980.
38. H.Leidheiser, J. and I.Suzuki, Corrosion, **36**: p. 701. 1980.
39. M.Pryor, J.Electrochem.Soc, **101**: p. 141. 1954.
40. H.Leidheiser, J. and I.Suzuki, Corrosion, **128**: p. 242. 1981.

41. Z.Szklarska-Smialowska and J.Mankowski, *Br.Corro.J.*, **4**: p. 271. 1969.
42. J.E.O.Mayne, *J.Soc.Chem.Ind.*, (65): p. 196. 1946.
43. V.F.Vetere and R.Romagnoli, *Study of the heterogeneous reaction between iron oxide and lead oxide*. *J.Chem.Technol. and Biotechnol.*, (35): p. 97. 1985.
44. M.Cohen, *The breakdown and repair oh inhibitive films in neutral solutions*. *Corrosion*, **32**(12): p. 461. 1976.
45. Casarett and Doull's, *The basic science of poisons*.
46. R.Fabre and R.Truhaut, *Toxicología*. 1976.
47. T.Gosseck and J.Bricker, *Principles of clinical toxicology*. 1990.
48. Bittner, A., *J. of Coatings Technology*, **61**(777): p. 14-118. 1989.
49. Gerhard, A. and A. Bittner, *J. of Coatings Technology*, **58**(740): p. 59-65. 1986.
50. Romagnoli, R. and V.F. Vetere, *Corrosion (NACE)*, **51**(2): p. 116-123. 1995.
51. A.Brandau, *Introduction to coatings technology*. 1990.

## INHIBIDORES DE CORROSIÓN

La oxidación de los metales tiene lugar no solamente en las superficies metálicas desnudas, sino también en aquellas protegidas por películas de pinturas. El ataque puede ocurrir por permeabilidad de la membrana o por la existencia de poros en la misma (producidos durante la evaporación de los disolventes) que permiten al electrolito entrar en contacto con el metal.

La formación de regiones anódicas y catódicas conduce a acciones locales del electrolito sobre el la película de pintura. En la zona alcalina se produce saponificación de los aceites constituyentes del vehículo, formándose jabones solubles, que contribuyen a la desintegración de la película en contacto con los cátodos. En la zona ácida, el ácido actúa sobre la película de pintura, gelificándola y disminuyendo la adhesividad. A ello hay que sumar la formación de ampollas como consecuencia de los óxidos producidos, y el eventual desprendimiento del film. Dicha zona anódica puede, como consecuencia de esto, sufrir una corrosión más profunda debido a la falta de protección.

Teniendo en cuenta que el proceso de oxidación o corrosión atmosférica en ambiente húmedo es fundamentalmente de naturaleza electroquímica, con formación de pilas o pares galvánicos, se puede concluir que para inhibir la corrosión será necesario detener el flujo de corriente generado por las mismas. Esto puede ser realizado suprimiendo la reacción anódica o la catódica, o insertando en el circuito una resistencia que impida el movimiento de los iones, o al menos, lo retarde. Esto puede lograrse a través de la utilización de inhibidores, recubrimientos, etc.

En este capítulo se hará hincapié en los inhibidores anódicos, catódicos y mixtos.

### 3.1 Inhibidores de corrosión anódicos, catódicos y mixtos

Los inhibidores son sustancias que, en medio acuoso o incorporadas en cubiertas orgánicas, se utilizan para proteger a los metales de la corrosión. Estos inhibidores se clasifican en anódicos, catódicos o mixtos, de acuerdo al mecanismo de protección que desarrollan. Inhibidores anódicos son aquéllos que polarizan la reacción anódica; son sales metálicas, solubles y capaces de bloquear sitios de corrosión por precipitación de algún compuesto (film de conversión).

Trabajos de Mayne y colaboradores [1] han demostrado que aún las películas más resistentes son altamente permeables y no pueden evitar el acceso de electrones, agua y oxígeno a la superficie metálica. Con lo cual la sola presencia de una barrera física no evita la corrosión del sustrato. Los inhibidores catódicos modifican la cinética de la reacción catódica o bien impiden el acceso de los reactivos a la superficie metálica mediante reacciones químicas (secuestro de oxígeno, formación de compuestos insolubles).

A los inhibidores que simultáneamente pueden funcionar como inhibidores anódicos y catódicos, se los llama inhibidores mixtos. En este caso, el componente catódico disminuye la velocidad de corrosión y el anódico sella la película [2].

### 3.1.1 Fosfato de zinc

Como fuera mencionado en el capítulo 2 de esta misma sección, los anticorrosivos utilizados tradicionalmente en pinturas contenían compuestos de plomo o cromo hexavalente como compuestos activos que, además de contaminar el medio ambiente, representan simultáneamente un riesgo para la salud humana. Aunque varios compuestos han sido sugeridos como posibles sustituyentes, el fosfato de zinc y sustancias relacionadas han sido los principales reemplazantes de estos inhibidores tóxicos. El fosfato de zinc ha demostrado un buen desempeño anticorrosivo en ambientes industriales debido a que es más soluble en medio ácido y forma una película muy estable [3]. Sin embargo, debido a que no logró reemplazar al cromato de zinc en su totalidad, se han realizado intentos por modificarlo, como reducir el tamaño de partícula, incorporarle aluminio o molibdeno, aplicar tratamientos orgánicos en la superficie de la partícula, etc. [4], dando lugar así a una segunda generación de fosfatos. Una tercera generación fue diseñada para altas tecnologías y obtenida cambiando el anión ortofosfato por el tripolifosfato [4, 5].

El mecanismo de protección del anión fosfato es la formación de una película de oxihidróxidos no expansivos sobre el sustrato de acero; asimismo implica la polarización de las zonas catódicas por la precipitación de sales poco solubles que se adhieren a la superficie [5].

### 3.1.2 Tierras raras

Las primeras aplicaciones de las tierras raras como inhibidores de corrosión fueron respuesta a la necesidad de encontrar sustitutos para los cromatos, impuesto por los nuevos estándares internacionales. Muchos trabajos se abocan al estudio del uso de los lantánidos como inhibidores para varios metales y aleaciones como zinc, bronce, níquel y acero al carbono o aceros inoxidable [6]. Los lantánidos o tierras raras son empleados como inhibidores catódicos y como participantes del desarrollo del film de conversión. Es conocido que los iones de tierras raras forman hidróxidos insolubles que los capacita para ser utilizados como inhibidores catódicos [7]. Además, tienen baja toxicidad y su ingesta o inhalación no ha sido considerada dañina para la salud; los efectos de los óxidos son similares a los producidos por el cloruro de sodio. Por otro lado, las tierras raras son competitivas económicamente dado que son relativamente abundantes en la naturaleza. La cantidad de cerio, por ejemplo, es la misma que la de cobre y su obtención se vio incrementada en los recientes años [7]. Considerando todos estos factores, es acertado considerar a esta familia de compuestos para desarrollar métodos de protección de superficies susceptibles de corroerse.

Inicialmente, las tierras raras, sobre todo el cerio, fueron utilizados para proteger contra la corrosión a metales expuestos a alta temperatura. Utilizando diferentes métodos de incorporación, el cerio fue utilizado para mejorar la adherencia de los óxidos desarrollados durante el proceso de oxidación de diferentes aleaciones metálicas. Las superficies generadas de aleaciones dopadas con iones de tierras raras mejoraron el comportamiento contra la oxidación debido a altas temperaturas. Lu e Ives [8] demostraron que la implantación de iones cerio en el acero AISI 205 reduce la velocidad de corrosión en NaCl en dos órdenes de magnitud. Estos autores sugirieron que el crecimiento de una capa de óxido de cerio produjo el bloqueo de aéreas anódicas y catódicas, produciendo una reducción de la velocidad de

corrosión. En bibliografía [9] se propone un mecanismo para explicar el comportamiento catódico de sales de tierras raras en aleaciones de aluminio. De acuerdo con este mecanismo, los iones de tierras raras bloquean los sitios catódicos por medio de un film formado por el precipitado de hidróxidos generados por la reducción de oxígeno.

### 3.1.2.1 Efectividad de las tierras raras como inhibidores de la corrosión

La efectividad de las tierras como inhibidores de la corrosión de los aceros al carbono, fue primeramente demostrada en 1984 por Goldie y McCarroll [10]. Ellos encontraron que concentraciones de 0,001M de  $Ce(NO_3)_3 \cdot 7H_2O$  o  $La(NO_3)_3 \cdot 7H_2O$  producían una eficiencia de inhibición de la corrosión de 91% y 82%, respectivamente, en soluciones de NaCl 3,5%.

Usando métodos de pérdida de peso [11], se ha demostrado que  $CeCl_3 \cdot 7H_2O$  es un efectivo inhibidor para el acero ASI 1020 en agua blanda corriente en reposo, expuesto al aire. A pH 5,5, concentraciones de 50 ppm de  $CeCl_3 \cdot 7H_2O$  ( $2 \times 10^{-4}$  M) produjeron reducciones significativas en la velocidad de corrosión. Concentraciones superiores a este valor presentaron muy poco efecto agregado [7]. A pH 6,5, las pruebas realizadas demostraron que el  $CeCl_3$  fue un inhibidor efectivo en agua sólo en concentraciones mayores a 200 ppm ( $8 \times 10^{-4}$  M), debido a la tendencia de los iones  $Ce^{3+}$  a precipitar a pH 6,5-7 en las zonas catódicas.

### 3.1.2.2 Características del film inhibidor formado

Estudios detallados de microscopías electrónicas de barrido indicaron que la topografía y estructura de las películas protectoras formadas sobre diversos metales en contacto con iones de tierras raras son muy complejas y que mientras que la estructura y la composición varía de acuerdo al sustrato, los films tienen varias características en común [12, 13]. El film formado en los distintos sustratos consiste, aparentemente, en una capa de fondo amorfa con partículas cristalinas de diversos tamaños, arreglos y formas. Esta capa comienza a formarse pronto luego de la inmersión y cubre gradualmente la superficie metálica. Estudios mediante espectroscopia Auger demostraron que el acero y el zinc inmersos en soluciones con 1000 ppm ( $4 \times 10^{-3}$  M), para poder compararlas con las tuyas experimentales de  $CeCl_3 \cdot 7H_2O$ , presentaron cerio y óxidos sobre el sustrato. La aleación de aluminio AA7075 expuesta a la misma solución presentó un film de óxido de cerio sin formarse óxido de aluminio. Estudios mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos X indicaron que el óxido de cerio se encuentra hidratado y presente en ambos estados de oxidación, tri y tetravalente en estas películas [14]. Los films formados crecen hasta entre 100 y 500 nm a medida que transcurre el tiempo de inmersión y la concentración de óxidos de tierras raras en la película se ve, asimismo, incrementada [14, 15]. El tamaño y la forma de las partículas, parte integral de la capa base formada y que constituyen el film protector, quedan determinados por el tipo de sustrato y el catión específico de tierras raras que se utilice. Análisis de estudios realizados mediante energía dispersiva de rayos X indicaron que estas partículas son ricas en el catión de las tierras utilizado en la solución [15]. Estudios de energía de difracción de rayos X han demostrado que las partículas poseen una estructura cristalina que no ha podido ser identificada fácilmente. Mediante microscopía electrónica de barrido, se observaron evidencias de corrosión asociadas a características microestructurales en el sustrato metálico,

luego de levantar films formados. Los óxidos hidratados, que inhiben la corrosión, se adhieren tan fuertemente sobre la superficie que, en la mayoría de los casos, sólo pueden ser removidos mediante abrasión [9]. Esta fuerte adhesión puede estar asociada a la relación estructural entre los óxidos de las tierras raras, los óxidos metálicos y el sustrato [9, 16].

### 3.1.2.3 Formación y crecimiento del film protector

El mecanismo de formación de la película protectora requiere la activación de varias celdas electroquímicas sobre la superficie metálica, asociadas a características microscópicas como los límites de grano, precipitados, fases constituyentes e inclusiones, o características de submicropartículas como defectos que, naturalmente, existen en películas de óxido. En estos sitios ocurren reacciones anódicas (disolución del metal) y reacciones catódicas (reducción del oxígeno y evolución del hidrógeno). El proceso catódico genera condiciones alcalinas cerca de la superficie del metal que conducen a la precipitación localizada de los óxidos hidratados de las tierras raras y la formación [11, 14, 16, 17]. Este proceso es consistente con el depósito y crecimiento de islas de óxidos de estos cationes [14, 16]. Estas islas formadas se asocian con la mayor actividad en los sitios anódicos y catódicos en la microestructura del metal. Hinton y Arnot consideraron que el desarrollo de partículas más grandes (agujas y placas) y las formaciones cristalinas son un indicio de que, aunque la película formada cubre la superficie metálica, los procesos anódicos y catódicos deben continuar a través de los defectos en la película [15].

El tamaño de algunas partículas sugiere que deberían existir algunas áreas localizadas de elevado pH, fenómeno que podría estar asociado a procesos catódicos que ocurren en el film, en asociación a procesos anódicos que ocurren a través de los defectos de la película (corrosión submicroscópica). Las partículas y formaciones contenidas en estas películas protectoras difieren en función del catión y del sustrato y éstos tienen una fuerte influencia en la velocidad de reducción de oxígeno. Debido a ello, las variaciones en la composición, la estructura de película y el número de defectos submicroscópicos presentes, probablemente representan los diferentes niveles de inhibición de la corrosión observada con los diferentes cationes de tierras raras.

## 3.2 Aluminosilicatos naturales como carriers de inhibidores solubles

A pesar de ser conocidos por largo tiempo, los silicatos naturales comenzaron a utilizarse a escala comercial a partir de la década del 50, cuando fueron descubiertos yacimientos sedimentarios de gran homogeneidad y pureza en Japón, Italia y EE.UU. Sus propiedades físicas y químicas han permitido utilizarlas en un comienzo en diversas áreas: en el control de la polución, en agricultura, conservación de energía, hidrometalurgia, en la industria papelera, etc.

### 3.2.1 Arcillas como intercambiadores iónicos

Las arcillas son aluminosilicatos que están formadas por dos o más capas de óxido mineral siendo estas capas unidades de láminas de sílice y alúmina apiladas paralelamente. La

sílice forma láminas tetraédricas y la alúmina forma láminas octaédricas. Algunas de estas partículas de arcilla tienen la habilidad de absorber humedad y se expanden, mientras que otras no. La diferencia es consecuencia de la química de la arcilla y los elementos (cationes) que son componentes de las capas [18]. Las arcillas pueden clasificarse según la disposición de su estructura tridimensional en seis grupos, siendo los tectosilicatos y filosilicatos los más estables en su estructura química. Los primeros consisten en un andamiaje de tetraedros de silicio y oxígeno ( $\text{SiO}_4$ ) en donde los cuatro oxígenos de los vértices de cada tetraedro son compartidos con tetraedros adyacentes. En los filosilicatos la unidad estructural básica son asimismo tetraedros de  $\text{SiO}_4$  que, a diferencia de los primeros, comparten sólo tres de sus cuatro oxígenos con otros vecinos formando capas de extensión infinita [19]. En la Figura A.3.1 se esquematiza cada uno de estos grupos.

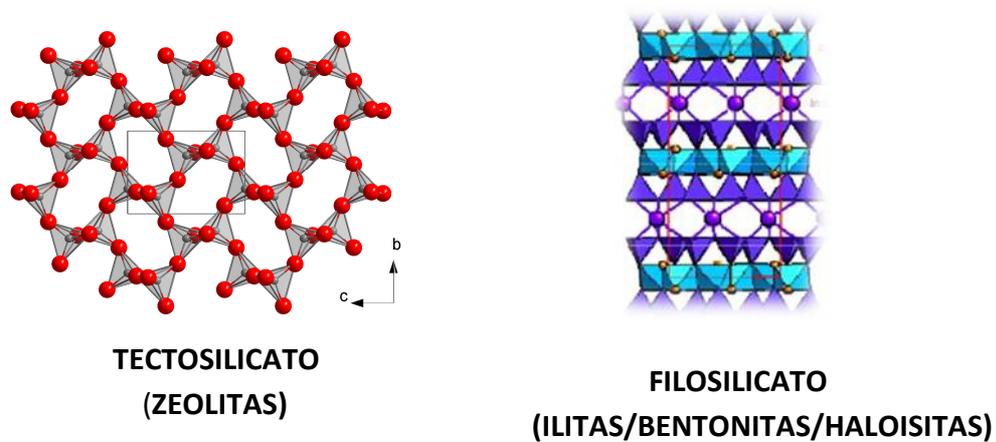


Figura A.3.1 Clasificación de las arcillas

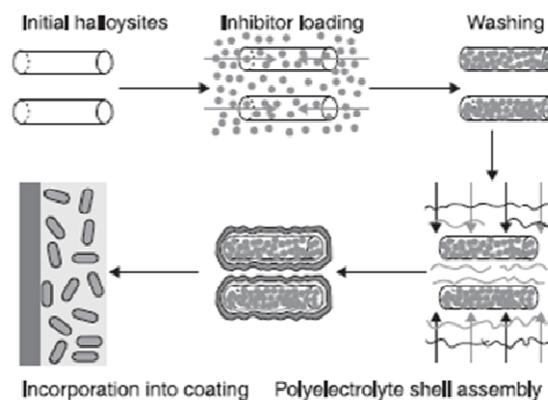
### 3.2.1.1 Zeolitas

Las zeolitas constituyen el Grupo de los tectosilicatos donde algunos de los silicios (catión tetravalente) son reemplazados por aluminio (catión trivalente) dando lugar a un déficit de carga positiva. La carga es balanceada entonces por la introducción de cationes mono y divalentes como sodio, calcio, potasio o magnesio en algún lugar de la estructura. Estos cationes se encuentran débilmente ligados a la estructura tetraédrica por lo que son fácilmente intercambiables. La capacidad de intercambio catiónico (CIC) de una zeolita es función del grado de sustitución de silicio por aluminio (y hierro). Cuanto mayor es la sustitución, más cationes se necesitan para mantener la necesaria neutralidad eléctrica y por lo tanto mayor es la CIC. El intercambio catiónico depende también del número, dimensión y arreglo en el espacio de los canales en el andamiaje de la zeolita, así también como del tamaño del catión dado. Aunque las zeolitas tienen una gran selectividad hacia los iones que pueden competir en ocupar sus canales, un ion con menor orden de selectividad puede reemplazar a uno de orden mayor si se lava la zeolita con una solución altamente concentrada del catión menos afín [20].

La asociación de zeolitas con fenómenos y productos volcánicos es bien conocida. Argentina cuenta con importantes depósitos sedimentarios en Patagonia y en el Noroeste.

### 3.2.1.2 Haloisitas

Las haloisitas, pertenecientes al grupo de los filosilicatos, son formas hidratadas de las caolinitas que heredan gran parte de su estructura. Bates et al. demostraron en 1950, por microscopía electrónica, las formas tubulares de estos minerales que resultan del enrollado de láminas delgadas. Posteriormente se comprobó que, aparte de la morfología tubular, la haloisita puede presentarse en forma laminar y esferoidal, formas todas que se encuentran estrechamente ligadas a problemas de orden estructural y procesos genéticos [21]. El tamaño de las haloisitas varía de 1 a 15  $\mu\text{m}$  de largo y de 10 a 150 nm de diámetro interno dependiendo de cada depósito de mineral. Los nanotubos de haloisitas tienen la capacidad de atrapar un rango de agentes activos (dentro del lumen y en los espacios vacíos entre las laminas del aluminosilicato), retenerlos y liberarlos (Figura A.3.2). Tanto agentes hidrofóbicos como hidrofílicos pueden ser incorporados luego de un tratamiento adecuado [22]. Si bien parte de la capacidad de cambiar cationes es permanente y debida a reemplazos isomórficos, por ejemplo de silicio por aluminio en la hoja tetraédrica, gran parte es dependiente del pH y radica en la uniones Si-O-Al en los bordes laterales de los cristales, sobre los cuales operan los fenómenos de protonación-desprotonación [19].



**Figura A.3.2 Esquema ilustrativo de la incorporación, retención y liberación de agentes activos en la haloisita [22]**

Las haloisitas han sido identificadas en muchos suelos derivados de cenizas volcánicas, en sitios con suelo húmedo y ciclo alterno. Argentina cuenta con yacimientos de haloisitas en la zona de la Cuenca Rionegrina [23].

Tanto las zeolitas como las haloisitas modificadas pueden ser utilizadas en pinturas para producir un recubrimiento funcionalizado [24]. Una esquema representativo del mecanismo de acción de estos materiales al ser incorporados en un recubrimiento, puede visualizarse en la Figura A.3.3.

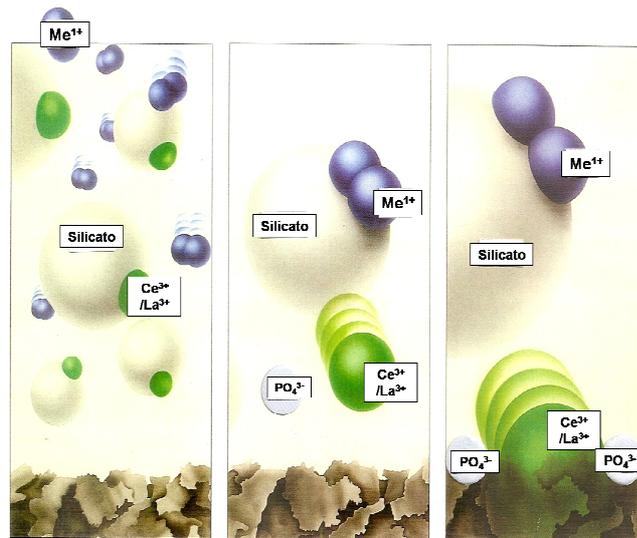


Figura A.3.3 Liberación de iones de tierras raras con generación de producto pasivante sobre la superficie metálica

### BIBLIOGRAFÍA DEL CAPÍTULO A.3

1. Mayne, J.E.O., *Mechanisms of Protection by Paints*. 2010.
2. Rascio, V.J.D., et al., *Protección de superficies metálicas*. 1973.
3. J.J.Caprari, *Pinturas. Volumen I*. 2003.
4. Deyá, M.C., et al., *The influence of the anion type on the anticorrosive behaviour of inorganic phosphates*. *Surface and Coatings Technology*, **150**(2–3): p. 133-142. 2002.
5. Blustein, G., et al., *Three generations of inorganic phosphates in solvent and water-borne paints: A synergism case*. *Applied Surface Science*, **252**(5): p. 1386-1397. 2005.
6. Bethencourt, M., et al., *Lanthanide compounds as environmentally-friendly corrosion inhibitors of aluminium alloys: a review*. *Corrosion Science*, **40**(11): p. 1803-1819. 1998.
7. van Soestbergen, M., et al., *Inhibition of pH fronts in corrosion cells due to the formation of cerium hydroxide*. *Electrochimica Acta*, **110**(0): p. 491-500. 2013.
8. Lu, Y.C. and M.B. Ives, *The improvement of the localized corrosion resistance of stainless steel by cerium*. *Corrosion Science*, **34**(11): p. 1773-1785. 1993.
9. Hinton, B.R.W., D.R. Arnott, and N.E. Ryan, *The inhibition of aluminum alloy corrosion by cerous cations*. *Metals Forum*, **7**(211). 1984.
10. Goldie, B.P.F. and J.J. McCarroll, *Australian Patent*, 1984.
11. Hinton, B.R.W., et al., *The Inhibition of Mild Steel Corrosion in Tap Water by Cerous Chloride*, in *Proc. 28th Australasian Corrosion Association*: Perth, Australia. 1988.
12. Isaacs, H.S. and A.J. Davenport, *J. Electrochem. Soc.*, **138**(390). 1991.
13. Zhu, Y., et al., *Research on anti-corrosion property of rare earth inhibitor for X70 steel*. *Journal of Rare Earths*, **31**(7): p. 734-740. 2013.
14. Arnott, D.R., B.R.W. Hinton, and N.E. Ryan, *Corrosion*, **45**(12). 1989.
15. Hinton, B.R.W. and D.R. Arnott, *The Characteristics of Corrosion Inhibiting Films Formed in the Presence of Rare Earth Cations*. *Microstructural Sci.*, **17**(311). 1989.
16. Arnott, D.R., B.R.W. Hinton, and N.E. Ryan, *Mater. Performance*, **26**(42). 1987.
17. Hinton, B.R.W. and L. Wilson, *Corros. Sci.*, **29**(967). 1989.
18. Manahan, S.E., in *Introducción a la química ambiental*: España. 2007.
19. Besoain, E., *Mineralogía de las arcillas de suelos*, Costa Rica. 1985
20. Zalba, P., in *Asociación Argentina para el progreso de la Cienciap*. 40-47. 1996.

21. Fasswender, H.W., in *Química de suelos con énfasis en Suelos de América Latina*, Editorial IICA: Costa Rica. 1975
22. V.S.Saji and R.Cook, *Corrosion protection and control using nanomaterials*. 2012.
23. Fernández, L., et al., *Síntesis, caracterización y aplicación de Nanotubos hidrofóbicos*.
24. Abdullayev, E., et al., *Halloysite Tubes as Nanocontainers for Anticorrosion Coating with Benzotriazole*. *Applied Materials and interfaces*, **1**(7): p. 1437-1443. 2009.

## ESTUDIO DE LA CAPACIDAD DE INHIBICIÓN DE LOS PIGMENTOS ALTERNATIVOS

El presente capítulo tiene como objetivo presentar la preparación, caracterización y evaluación de los pigmentos desarrollados a fin de conocer si son efectivos inhibidores de la corrosión del acero para ser incorporados a la formulación de una pintura anticorrosiva.

### 4.1 Caracterización de los silicatos: zeolitas y haloisitas

#### 4.1.1 Difracción de rayos X

Los zeolitas y haloisitas son sólidos cristalinos que presentan patrones de difracción de rayos X característicos [1], los cuales pueden ser utilizados cualitativamente para identificarlas y detectar la existencia de otras formas cristalinas, o para determinar cuantitativamente el grado de pureza y/o cristalinidad y los parámetros de la celda unitaria.

El método ASTM D 3906 permite determinar el porcentaje de cristalinidad relativo de una muestra por comparación de la suma de intensidades de 8 de sus picos de difracción con la sumatoria de las intensidades de los mismos picos de difracción de una muestra patrón (NaY, ReY), la cual se considera perfectamente pura y cristalina. Giannetto sugiere la utilización de dos picos adicionales [2].

#### 4.1.2 Densidad

A fin de completar la caracterización de los silicatos modificados, se determinaron sus densidades. Esta propiedad es necesaria para la posterior preparación de las pinturas (ya que se lo hace por pesada) aunque las mismas se formulan considerando el volumen de los componentes.

La densidad se determinó según la norma ASTM D1475, que consiste en llenar parcialmente con el sólido un picnómetro, previamente pesado (A), y pesarlo con el pigmento (B). Luego se llena el picnómetro totalmente con aguarrás y se hace vacío para eliminar el aire que pudiera haber quedado atrapado. Se vuelve a pesar el picnómetro (C). Por último, se vacía el picnómetro, se lo lava bien con agua y alcohol dejándolo secar hasta peso constante, se lo llena con aguarrás y se pesa (D). La densidad se determina según:

$$\delta_{\text{pigmento}} = \frac{B - A}{(D - A) - (C - B)} \cdot \delta_{\text{aguarrás}} \quad \text{ec. A.4.1}$$

donde:

$\delta_{\text{pigmento}}$ : densidad del pigmento [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ]

$\delta_{\text{aguarrás}}$  : densidad del aguarrás [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ]

### 4.1.3 Microscopia electrónica de barrido (MEB) y análisis por dispersión de rayos X (EDX)

Mediante microscopía electrónica de barrido se observó polvo de zeolita y de haloisita para conocer su morfología y se realizaron análisis EDX cuali y cuantitativos de modo de extraer información de la composición de los silicatos.

## 4.2 Silicatos modificados

### 4.2.1 Modificación de los silicatos

La **zeolita** fue molida hasta obtener un polvo de grano fino con tamaño de partícula menor o igual a 10  $\mu\text{m}$ , luego fue lavada con agua destilada (AD) dos veces y colocada en contacto con una solución de  $\text{HNO}_3$  0,2 M. La suspensión se calentó hasta la temperatura de ebullición y se mantuvo la misma durante 1 hora, reponiendo el ácido nítrico para mantener constante el volumen. Este procedimiento fue realizado para eliminar los minerales de hierro. La zeolita se separó del sobrenadante por centrifugación a 2200 X g durante 10 minutos y se lavó con AD. En un vaso de precipitado se colocaron 15 g de zeolita con 100 ml de una solución de  $\text{NaCH}_3\text{COO}$  2M y se agitó durante 3 horas, a fin de obtener la zeolita en su forma sódica. A continuación, la zeolita se separó por centrifugación y se lavó con AD. Por último, la muestra de zeolita se intercambió con iones pasivantes provenientes de una solución de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  1M en  $1 \times 10^{-3}$  M de  $\text{HNO}_3$  y de  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  1M en  $1 \times 10^{-3}$  M de  $\text{HNO}_3$ , por inmersión del mineral, bajo agitación constante, durante 24 h. Un esquema ilustrativo para el caso de la incorporación de iones cerio en la zeolita se observa en la Figura A.4.1. Transcurrido este tiempo, la zeolita se lavó cuatro veces con AD, por decantación, se filtró y se secó en estufa a 90  $^\circ\text{C}$  hasta peso constante.

La nomenclatura de aquí en más será ZCe para la zeolita intercambiada con  $\text{Ce}^{3+}$  y ZLa para la correspondiente a  $\text{La}^{3+}$ .

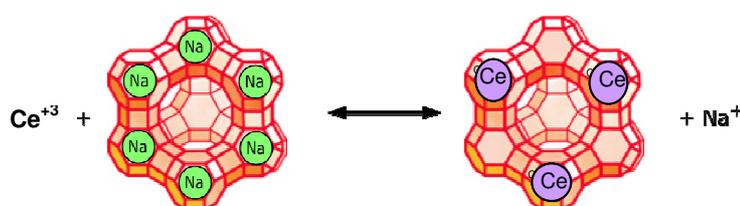


Figura A.4.1 - Intercambio iónico: introducción de iones cerio en la zeolita.

La **haloisita** fue lavada con AD dos veces. Este procedimiento se realizó para eliminar los minerales de hierro. Luego se puso en contacto 10 g de haloisita con 25 ml de solución de nitratos de tierras raras 1M preparadas en  $1 \times 10^{-3}$  M de  $\text{HNO}_3$ , bajo agitación constante, durante 24 h. El mineral inmerso en cada una de las soluciones de  $\text{Ce}^{3+}$  y  $\text{La}^{3+}$  se colocó en una bomba de vacío durante una hora para eliminar el aire del interior de la estructura de la haloisita y facilitar el ingreso de los cationes. Un esquema ilustrativo para el caso de la incorporación de iones cerio en la zeolita se observa en la Figura A.4.2. Luego de la etapa de vacío, cada muestra se agitó a presión atmosférica durante una hora para promover además la adsorción de los cationes [4]. El ciclo vacío - presión atmosférica se realizó tres veces.

Finalmente la haloisita se separó del sobrenadante para eliminar el excedente de solución de cationes pasivantes y se secó en estufa a 90°C hasta peso constante.

La nomenclatura de aquí en más, para las haloisitas será HCe para la que tiene  $\text{Ce}^{+3}$  y HLa para la que tiene  $\text{La}^{+3}$ .

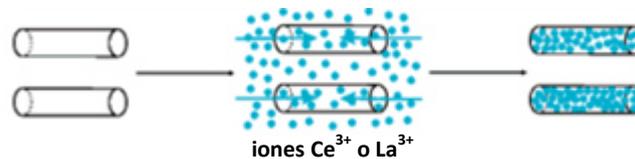


Figura A.4.2 – Mecanismos de incorporación de iones cerio o lantano en la haloisita

#### 4.2.2 Capacidad de intercambio catiónico (CIC) de los silicatos modificados

Previamente se determinó la cantidad de iones sodio intercambiables de la zeolita utilizando una solución de acetato de amonio, para extraer los iones sodio de su estructura. La cantidad de  $\text{Na}^+$  intercambiado se cuantificó en el sobrenadante mediante absorción atómica.

El  $\text{Ce}^{3+}$  y  $\text{La}^{3+}$  retenido por los silicatos modificados (ZCe/ZLa/HCe/HLa) se extrajo de 1 g de cada mineral tratado con 100 ml de una solución de  $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$  1M, durante 24 h, con agitación. El sobrenadante se separó por centrifugación. La cuantificación de los cationes de los extractos se realizó mediante ICP-MS (Espectrometría de Masas con fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo) y por una técnica gravimétrica [3]. En este último caso, a 70 ml de la solución que contiene los iones pasivantes se agregaron 10 ml de ácido acético 2M y un exceso de una solución al 3% (p/v) de 8-hidroxiquinolina ( $\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}$ ) preparada en alcohol etílico. Luego, el "oxinato" de cerio o lantano, según el caso, se precipitó con la adición de 20 ml de solución de hidróxido de amonio al 10% (p/v) y se calentó el sistema hasta ebullición. El precipitado de color marrón púrpura (para el cerio) y amarillo (para el lantano), según el caso, se separó por centrifugación a 2200 X g durante 5 min., se lavó con agua caliente, se secó en estufa a 110 °C y se pesó en una balanza analítica (precisión 0,1 mg). La muestra de control se preparó con 70 ml de una solución acuosa de nitrato de cerio o lantano que contenía hasta 0,1 g de los iones respectivos. En cada caso los precipitados tienen la fórmula  $\text{Ce}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3$  y  $\text{La}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3$  con un contenido de 18,73% y 24,33% (p/p) de cerio y lantano respectivamente.

#### 4.2.3 Cinética de liberación de los iones pasivantes de los silicatos

La cinética de liberación de los iones cerio y lantano se investigó en solución de NaCl a temperatura ambiente. Las suspensiones se prepararon con 1 g de los silicatos en 50 ml de una solución de NaCl 1M durante 24 h con agitación constante a 710 rpm, con el fin de establecer una condición de equilibrio y aumentar la velocidad de liberación. Las muestras para ser analizadas fueron tomadas a las 1, 2, 4, 6 y 24 h [4]. La concentración de cerio y lantano extraída de cada alícuota se determinó por espectroscopia de ICP-AES.

### 4.3.1 Estudios electroquímicos

A partir de medidas del potencial de corrosión se obtuvo información acerca de la capacidad inhibidora de los materiales estudiados. Las curvas de polarización obtenidas brindan información acerca de las características de las reacciones anódicas y catódicas ya que interesa ver en qué medida están inhibidas, particularmente la reacción de oxígeno. Una sustancia y/o “composite” que no muestre capacidad de inhibir la oxidación de los metales por algún mecanismo (inhibición anódica y/o catódica; efecto barrera, protección catódica) no debería utilizarse en un tratamiento de superficie [5].

Las medidas electroquímicas fueron realizadas usando como electrolito suspensiones de las sales de cerio y de lantano o de los pigmentos desarrollados, en un medio adecuado, y consistieron en la lectura del potencial de corrosión y ensayos de polarización lineal. Las velocidades de corrosión fueron obtenidas a partir de las representaciones de Tafel. Paralelamente, la morfología y composición de las películas obtenidas al exponer durante 24 horas paneles de acero SAE 1010 en suspensiones acuosas de los diferentes pigmentos fueron determinadas mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), y sonda EDAX, respectivamente.

Los ensayos anteriormente mencionados constituyen una prueba para determinar si los pigmentos son aptos para ser utilizado como inhibidores de la corrosión en una pintura. 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.

#### 4.3.1.1 Potencial de corrosión

Los potenciales de corrosión ( $E_c$ ) de electrodos de acero SAE 1010 fueron medidos en el electrolito soporte en un área activa de  $1 \text{ cm}^2$  en contacto con soluciones acuosas de nitrato de cerio y nitrato de lantano en diferentes concentraciones. Las distintas soluciones se prepararon realizando tres diluciones partiendo de una solución  $4,6 \times 10^{-4} \text{ M}$  de nitrato de cerio y  $1,98 \times 10^{-4} \text{ M}$  de nitrato de lantano. Estas concentraciones fueron determinadas según la capacidad de incorporar iones cerio y lantano de los silicatos seleccionados como se describirá más adelante en este mismo capítulo. Para realizar las medidas de  $E_c$  se utilizó un electrodo de calomel saturado (ECS) como electrodo de referencia y como electrolito soporte una solución de NaCl 0,025 M.

Las medidas de  $E_c$  de electrodos de acero SAE 1010 se midieron asimismo en el electrolito soporte con 1g de los pigmentos inhibidores. Como referencia fue utilizado un electrodo de calomel saturado (ECS) y como electrolito soporte una solución de NaCl 0,05 M.

Las medidas del potencial de corrosión fueron repetidas luego de agregar fosfato de zinc a las suspensiones de los pigmentos, para estudiar el efecto que ocasionaría el empleo de ambos inhibidores juntamente.

#### 4.3.1.2 Curvas de polarización

Las curvas de polarización en modo Tafel se llevaron a cabo con una amplitud de barrido de potencial fue  $\pm 0,25$  V respecto al potencial a circuito abierto y la velocidad de barrido de  $0,166$  mV/s. El área expuesta fue de  $0,28$  cm<sup>2</sup>. Las medidas fueron realizadas luego de 6 y 24 h de inmersión.

La velocidad de corrosión ( $i_c$ ) del acero en el mismo electrolito fue obtenida de curvas de polarización (con compensación de caída óhmica), a partir de los valores de la resistencia a la polarización ( $R_p$ ).

Un ECS y un electrodo de platino fueron usados como electrodo de referencia y contraelectrodo respectivamente. La amplitud del barrido de potencial fue  $\pm 0,020$  V respecto al potencial a circuito abierto y la velocidad de barrido de  $0,166$  mV/s. El área expuesta fue de  $0,28$  cm<sup>2</sup>. Las medidas fueron realizadas luego de 2, 5 y 24 h de inmersión con un potenciostato/galvanostato PAR modelo 273A y su correspondiente software.

#### 4.3.2 Análisis de superficie

##### 4.3.2.1 Microscopia electrónica de barrido (MEB) y análisis EDAX

Mediante microscopía electrónica de barrido, se observó la superficie de las diversas probetas sumergidas durante 24 h en suspensión de los silicatos modificados y de NaCl  $0,05$  M, a fin de conocer la ausencia o presencia y la morfología de los films formados.

#### BIBLIOGRAFÍA DEL CAPÍTULO A.4

1. Ballmoos, R.v., *Collection of Simulated XRD powder patterns for zeolites*. 1984.
2. Giannetto, G., *Trabajo de ascenso a Profesor Asociado*. 1987.
3. Welcher, F.J., *Organic Analytical Reagents*. Vol. Volume I, New York USA: D. Van Nostrand Company Inc. . 1948
4. Abdullayev, E., et al., *Halloysite Tubes as Nanocontainers for Anticorrosion Coating with Benzotriazole*. *Applied Materials and interfaces*, **1**(7): p. 1437-1443. 2009.
5. J.R.Galvele and G.S.Duffó, *Degradación de materiales-I/Corrosión*, Buenos Aires: Baudino. 2006.

## FORMULACIÓN, ELABORACIÓN, APLICACIÓN Y EVALUACIÓN DE LAS PINTURAS

En este capítulo se describirá, por un lado, el método de formulación empleado para elaborar las pinturas anticorrosivas base solvente con los pigmentos obtenidos, cuyos procedimientos de elaboración y caracterización fueron presentados en el Capítulo 4 de esta Sección. Por otro lado se detallará el procedimiento para la elaboración, aplicación y evaluación de las pinturas.

### 5.1 Pigmentos complementarios, resina y solvente seleccionados para formular las pinturas

Los **pigmentos complementarios** utilizados en la formulación de las pinturas fueron barita, talco (extendedores) y dióxido de titanio para proveer opacidad a la película de pintura. El motivo para seleccionar exclusivamente este último pigmento blanco fue que no interfiere en la evaluación visual del grado de oxidación de los paneles expuestos a ensayos acelerados como lo haría el óxido férrico y el negro de humo.

Una vez elegidos los pigmentos complementarios, las mezclas pigmentarias fueron completadas con los pigmentos anticorrosivos experimentales previamente estudiados: zeolitas y haloistas modificadas con iones cerio o lantano. El volumen de pigmento anticorrosivo fue, en todos los casos, de 30 % sobre el volumen total de pigmentos [1-4]. La composición de las mezclas pigmentarias puede ser vista en la Tabla A.5.1.

Tabla A.5.1 - Composición de las mezclas pigmentarias (% en volumen)

Componentes	% en volumen
Anticorrosivo	30,0
Sulfato de bario	29,2
Dióxido de titanio	11,6
Talco	29,2

La **resina** seleccionada para esta investigación fue una alquídica comercial, con un 52% de contenido de aceite de girasol, debido a que es considerada representativa de las utilizadas en los recubrimientos anticorrosivos de uso más difundido [5, 6]. La resina alquídica tiene bajo costo [18] y alto brillo pero puede sufrir hidrólisis alcalina.

El **solvente** elegido para las pinturas alquídicas fue aguarrás mineral debido a que es el menos tóxico de los posibles disolventes de la resina. Tiene una densidad de 0,77g/ml, un rango de temperatura de destilación comprendido entre 155 y 195 °C, sin componentes aromáticos ni olefinas.

## 5.2 Formulación de pinturas anticorrosivas

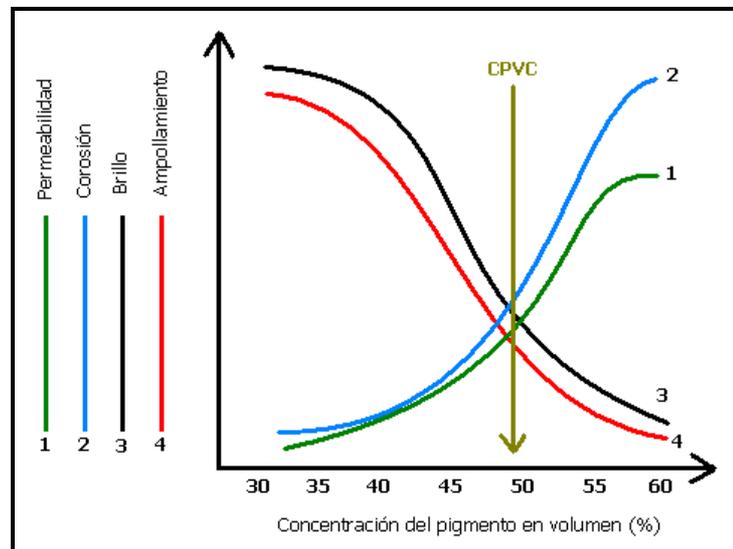
En tecnología de pintura, la tendencia es realizar las formulaciones en volumen más que en peso, ya que esta última opción no resulta efectiva para el estudio de las variables de formulación [7].

### 5.2.1 PVC, CPVC y su relación

En las formulaciones anticorrosivas la concentración de pigmento en volumen (PVC) tiene un efecto importante sobre sus propiedades. La PVC de una pintura es el porcentaje que ocupa el volumen del pigmento ( $V_p$ ) sobre el volumen total de la película de pintura seca, es decir, la suma del volumen de pigmento y el volumen de resina ( $V_r$ ).

$$PVC = \frac{V_p}{V_p + V_r} \quad \text{ec. A.5.1}$$

La Figura A.5.1 muestra cómo varían las propiedades de una pintura anticorrosiva en función de la PVC [7].



**Figura A.5.1 - Propiedades de pintura en función de la PVC**

Puede observarse que un aumento de la PVC provoca una disminución en la tendencia al ampollamiento cuando la película está en contacto con el electrolito, y una disminución del brillo. Además, el aumento de la PVC trae aparejado un aumento de la permeabilidad de la película seca, así como también del grado de corrosión.

Las curvas de ampollamiento, brillo, permeabilidad y corrosión cambian su pendiente en un punto más o menos definido, en este caso 50%. A ese punto se lo denomina concentración crítica de pigmento en volumen (CPVC). Esta concentración se denomina crítica porque por encima y/o por debajo de la misma las propiedades de la película cambian drásticamente [7, 8]. Hasta ese determinado valor crítico de PVC, el incremento del contenido de pigmento no representa efectos dramáticos sobre la protección anticorrosiva del sustrato. Más allá de dicho valor, se incrementa la permeabilidad de la película a los agentes corrosivos, disminuyendo su poder protector.

Para cada material formador de película existe una concentración crítica de pigmento en volumen, en la que se logra un adecuado equilibrio entre el conjunto de las propiedades involucradas. Los cambios abruptos sufridos por las distintas propiedades en la CPVC pueden ser utilizados en la determinación de este punto [7, 8]. Resulta de suma importancia conocer este valor para poder formular correctamente una pintura anticorrosiva.

Entonces, la CPVC es la condición en la cual hay suficiente resina para satisfacer la sorción que demanda el pigmento ( $V_p$ ) y para llenar los intersticios entre las partículas individuales de pigmento en un empaquetamiento compacto ( $V_b$ ).

$$CPVC = \frac{V_p}{V_p + V_r + V_b} \quad \text{ec. A.5.2}$$

En general, la relación PVC/CPVC óptima de las pinturas anticorrosivas está comprendida entre  $\sim 0,7-0,9$  [9-11] y resulta fundamental en su tecnología. Esta relación es la representación matemática de la estructura espacial de la película seca en lo que respecta a la distribución y empaquetamiento de los pigmentos.

Cuando la PVC es menor que la CPVC, el pigmento está totalmente recubierto de resina y existe un exceso de resina que separa a las partículas del pigmento. La película es brillante e impermeable. Cuando la relación PVC/CPVC es igual a 1,  $PVC = CPVC$ , el pigmento está perfectamente recubierto y existe cantidad suficiente de ligante para cubrir las partículas y llenar todos los intersticios. La película de pintura no es brillante. Si en cambio  $PVC/CPVC$  es mayor a 1,  $PVC > CPVC$ , no existe resina suficiente para llenar todos los intersticios. La película resulta porosa, con pobres propiedades físicas y reducida cohesión. La Figura A.5.2 esquematiza las diferentes situaciones posibles.

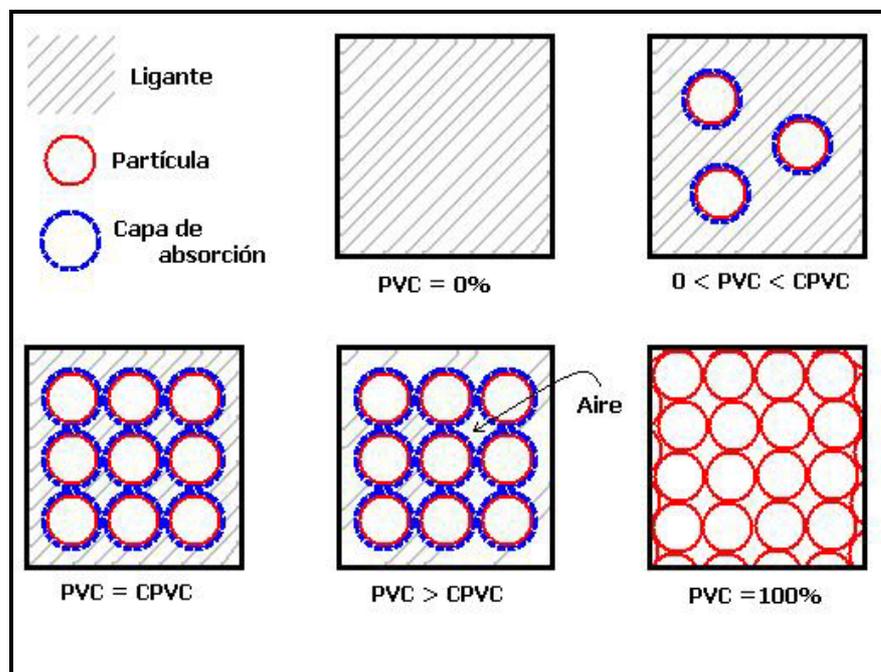


Figura A.5.2 - Representación esquemática de una pintura para distintos valores de PVC

### 5.2.2 Obtención empírica de la CPVC

El valor de CPVC puede predecirse empíricamente determinando los correspondientes a la absorción de aceite y la densidad de la mezcla pigmentaria [12-14]. Otros métodos consisten en medir sobre una serie de pinturas con diferentes PVC alguna propiedad (brillo, densidad, adhesión, etc.) de la pintura o de la película de pintura que cambie abruptamente en la CPVC [15].

La **absorción de aceite** es una medida de la cantidad de aceite de lino requerida para humectar y llenar el espacio entre las partículas de pigmentos [16]. Según la norma ASTM D 281, se la determina agregando el aceite de lino (contenido en una bureta) a un vidrio de reloj con una dada cantidad de muestra pesada al 0,1 mg. A medida que el aceite va siendo agregado se lo mezcla con el pigmento usando una espátula plana. El punto final es alcanzado al obtener una pasta firme; si ésta es brillante, se ha sobrepasado el punto final. La absorción de aceite es calculada según:

$$\text{Absorción de aceite} = \frac{M \times \delta_{\text{aceite}}}{P} \times 100 \quad \text{ec. A.5.3}$$

donde:

M: volumen de aceite consumidos [ml]

P: masa de pigmento [g]

$\delta_{\text{aceite}}$  : densidad del aceite [g.cm<sup>-3</sup>].

El valor obtenido depende de varios factores, entre ellos: tamaño, distribución de tamaños, forma y morfología superficial, humectabilidad, capilaridad de las partículas y geometría del empaquetamiento.

La **densidad de los pigmentos** fue determinada según el procedimiento descrito en la norma ASTM D 1475 que ya fue descrito en la unidad 4.1.2 del Capítulo 4 de esta misma Sección.

Una vez conocidos la absorción de aceite y la densidad de las mezclas pigmentarias, la concentración crítica de pigmento en volumen es determinada según:

$$\text{CPVC} = \frac{100 / \delta_{\text{pigmento}}}{100 / \delta_{\text{pigmento}} + \frac{\text{Absor.aceite}}{\delta_{\text{aceite}}}} \times 100 \quad \text{ec. A.5.4}$$

### 5.2.3 Cálculo de PVC y del volumen de resina ( $V_{\text{resina}}$ )

El valor de PVC, se calcula luego con el dato de CPVC eligiendo un valor para la relación PVC/CPVC entre ~ 0,7-0,9 [9, 11].

Con el valor de PVC determinado anteriormente, para cada mezcla pigmentaria se calcula la cantidad de resina ( $V_{\text{resina}}$ ) necesaria para formular la pintura de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$V_{\text{resina}} = \frac{V_{\text{pigmento}} \left(1 - \frac{PVC}{100}\right)}{PVC} \times 100 \quad \text{ec. A.5.5}$$

donde:

$V_{\text{pigmento}}$ : volumen de mezcla pigmentaria [ml]

### 5.3 Elaboración

Los aspectos fundamentales del proceso de elaboración de una pintura son la preparación del vehículo y la dispersión de los sólidos (pigmentos) en dicho vehículo, hasta alcanzar el grado de fineza adecuado. Si bien los pigmentos pueden estar aglomerados, pueden ser fácilmente dispersados en el seno del líquido.

La dispersión es el proceso por el cual los pigmentos sólidos son incorporados al medio líquido (resina y solvente) para obtener un producto final donde el pigmento está distribuido uniformemente en el medio. Este proceso es uno de los factores más importantes en la preparación de la pintura y comprende tres etapas: humectación, molienda y dispersión propiamente dicha.

En la primera etapa de este proceso, la humectación de las partículas (desplazamiento del aire, gases o del agua y su reemplazo por vehículo), se lleva a cabo seguida de una acción mecánica para desaglomerar los sólidos (molienda) y finalmente ocurre la dispersión propiamente dicha, a fin de lograr que la separación de las partículas sea permanente.

El agregado de agentes humectantes y surfactantes mejora la dispersión de los pigmentos pero puede afectar el comportamiento posterior de la pintura, fundamentalmente en las de base acuosa. A través de la molienda disminuye el tamaño de los aglomerados de pigmentos con el fin de obtener un tamaño de partícula óptimo.

Un alto grado de dispersión influye de la siguiente manera en las propiedades de una pintura:

- Aumenta el brillo
- Aumenta el poder cubritivo (opacidad) de los pigmentos blancos y mejora la capacidad de teñido de los colores.
- Mejora la flotación de las partículas y disminuye la tendencia a la sedimentación y al escurrimiento del film.
- Aumenta la durabilidad de la película.

La dispersión puede ser llevada a cabo en molinos a bolas o en dispersoras de alta velocidad. En el primero de los casos, utilizado en la preparación de las pinturas ensayadas, se utilizan bolas de distintos tamaños ya que las de pequeño tamaño proporcionan un máximo número de impactos y un área de dispersión máxima, mientras que las de mayor tamaño proveen mayor espacio intersticial permitiendo preparar una mayor cantidad de pintura. La carga de pintura óptima es aquella que ocupa los espacios intersticiales; un volumen menor de pintura implicaría el choque de las bolas entre sí provocando un innecesario desgaste y una poco eficaz acción dispersante. Una carga muy grande hace que el exceso no sea dispersado hasta que quede aleatoriamente incorporado en la porción activa y retarda el proceso [17]. La

preparación de las pinturas puede asimismo ser llevada a cabo en dispersoras de alta velocidad. El sistema dispersor está constituido por un cabezal motriz giratorio, con un sistema de variación de velocidad, un cilindro hidráulico que permite su desplazamiento en sentido vertical y un eje con agitador de alta velocidad en su parte inferior [8]. Tanto la posición del recipiente donde es preparada la muestra como la ausencia de baffles y ángulos en el mismo son críticos a fin de tener una óptima dispersión.

#### 5.4 Preparación de superficies

La preparación de la superficie ejerce una influencia decisiva sobre el comportamiento del esquema protector. Está demostrado que una buena preparación de la superficie a pintar es absolutamente necesaria si se desea lograr una buena protección y que la durabilidad relativa que el sistema de pintado provee, depende de la preparación superficial. La práctica ha demostrado que sistemas de pobre poder anticorrosivo en determinados ambientes suelen alargar su vida útil cuando fueron aplicados sobre superficies bien preparadas [7, 8]. Esto es, cuando han sido eliminados óxidos, grasas, aceites, partículas de polvo, sales, etcétera, por métodos tanto físicos como químicos. Estas impurezas se eliminan ya que podrían interponerse entre el sustrato y la primera capa de pintura (imprimación).

Los tratamientos superficiales confieren, además, rugosidad al metal e incrementan la superficie libre sobre la que se depositará la pintura, con lo que se aumenta también la adhesión mecánica.

Existen varios métodos de preparación de superficie, éstos dependen de las impurezas presentes, así como también del ambiente de trabajo, del tipo de pintura a aplicar, del estado inicial de la superficie del metal base y varía según se trate de estructuras nuevas o de una sobre la que solamente hay que realizar tareas de mantenimiento, entre otros [60]. Pueden mencionarse:

- Limpieza con ácidos minerales
- Limpieza con otros productos químicos (por ejemplo, detergentes)
- Limpieza mediante métodos mecánicos:
  - ~ Rasquetado y cepillado
  - ~ Limpieza por acción de disolventes
- Chorreado con materiales abrasivos

#### 5.5 Aplicación de la pintura

##### 5.5.1. Aplicación a pincel

Aunque este es el método de aplicación más antiguo y su técnica aparentemente sencilla, la física del proceso es más compleja. La aplicación a pincel de una pintura sobre una superficie más o menos lisa tiende a producir marcas de pincel detrás de la huella que deja la pasada realizada. Se forman estrías que desaparecen más o menos rápidamente dado que, por las propiedades de la pintura, se produce el nivelado de la superficie. Las marcas de pincel no sólo afectan el aspecto decorativo del sistema de pintura sino que, además, se constituyen en centros de deterioro por corrosión, cuarteado, ampollado, etc. [7, 8, 10, 14] y estas marcas dependen, en parte, de las características de la herramienta elegida.

Por lo tanto, la elección del pincel a emplear (calidad y tamaño) deberá adecuarse a las dimensiones de la superficie a pintar y al tipo de acabado que se pretende lograr. En un pincel son importantes las siguientes cualidades: calidad de la cerda, su origen (animal, vegetal o sintética), longitud, cantidad, propiedades mecánicas, naturaleza de la punta y forma en que están fijadas al cabo. Es importante que las fibras sean de buena flexibilidad para que el pincel recupere fácilmente su forma y que el conjunto esté completamente "lleno" de ellas, tanto exterior como interiormente.

Un proceso correcto de aplicación a pincel puede dividirse en dos etapas: en la primera, la pintura se deposita sobre la superficie del substrato en cantidad adecuada (esto está en relación con el tamaño del pincel y con el de la superficie a pintar) y luego se la distribuye rápidamente para obtener una película lo más uniforme posible. Posteriormente se realiza una segunda pasada perpendicular a la anterior, a fin de reducir al mínimo las marcas de pincel y mejorar las características finales del acabado.

### 5.5.2. Pintado a rodillo

El rodillo se utiliza para el pintado de grandes superficies preferentemente lisas, con un rendimiento mayor que con pincel. También en este caso hay rodillos de diferentes dimensiones. En general el rodillo está fijado por alguno de sus extremos, lo que facilita su utilización en lugares poco accesibles.

La cuidadosa selección del material de los rodillos y el largo de la fibra son factores esenciales para la rapidez del trabajo y la obtención de un buen acabado.

Se fabrican también rodillos adaptados para el pintado interior de cañerías, alimentados a presión para trabajos profesionales, etc. Los utilizados en trabajos de hogar y obra, se cargan empleando bandejas con escurridores incorporados (con un ángulo de inclinación de 40-45°). La herramienta se sumerge en el recipiente y mediante sucesivas inmersiones en el escurridor, se consigue una distribución uniforme del material. De esta manera se logra una película continua, bien nivelada y de espesor adecuado.

Si el tamaño del rodillo ha sido bien seleccionado, se puede lograr un rendimiento entre 20 y 50 m<sup>2</sup>.h<sup>-1</sup> para la aplicación de una mano de pintura. Esto depende no sólo del rodillo sino también de las características de las pinturas. Comparativamente, el área de trabajo efectiva es menor para el rodillo que en el caso del pincel pero la velocidad de operación es mayor. Se combinan ambos instrumentos pintando a rodillo las grandes superficies lisas y retocando con pincel bordes, contornos, rincones, zócalos, etc.; se obtiene con este procedimiento una película lisa, uniforme y exenta de imperfecciones.

Para las imprimaciones o fondos anticorrosivos de primera capa que se aplican sobre superficies viejas y con muchas irregularidades es conveniente pintar dicha capa a pincel para penetrar en todos los desniveles, y continuar a rodillo la aplicación de las restantes. Lo mismo ocurre en superficies de acero arenadas o granalladas y en maderas con diferente rugosidad. En cambio, en superficies muy lisas como las de acero decapado, chapa galvanizada o aluminio, la primera mano puede aplicarse también a rodillo.

### 5.5.3. Pintado a pistola

En el caso de grandes superficies es recomendable la aplicación a pistola, lo que acelera la velocidad de aplicación. Con este método se aplican las pinturas de rápido secado (minutos), sin los inconvenientes que tienen lugar cuando se usa pincel o rodillo. Este método puede realizarse empleando pistola de baja presión (pistola aerográfica), que exige la dilución previa de la pintura, o sistemas sin aire comprimido ("airless spray"), estos últimos destinados a aplicar productos de características especiales formulados para tal fin. Con los primeros se obtienen espesores de película del orden de 10-15  $\mu\text{m}$  por capa, es decir inferiores a los que se obtienen a pincel (20-25  $\mu\text{m}$ ); en el caso de los equipos "airless" puede llegarse a espesores de 80-120  $\mu\text{m}$  por capa en pinturas convencionales y mayores en las de alto contenido en sólidos o pinturas sin disolventes.

## 5.6 Evaluación de pinturas

El mecanismo mediante el cual las pinturas protegen el sustrato metálico contra la corrosión es complejo y se encuentra influido por múltiples factores. Algunos de estos dependen de la naturaleza de la película de pintura (por ej.: adhesión, absorción y permeación de agua, oxígeno y electrolitos, propiedades dieléctricas, presencia de un inhibidor, etc.), otros del medio corrosivo. Finalmente, hay que considerar la cinética y el mecanismo de las reacciones que ocurren en la interfaz metal/pintura. Por esta razón, a fin de evaluar la capacidad anticorrosiva de los recubrimientos, algunos de los ensayos acelerados a llevarse a cabo son: exposición en cámaras y electroquímicos, entre otros.

### 5.6.1 Ensayos acelerados en cámaras

Los ensayos acelerados de laboratorio son técnicas que, en general, tratan de reproducir en un breve lapso 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).

#### 5.6.1.1 Cámara de niebla salina

Este ensayo tiende a reproducir, fundamentalmente, las condiciones de exposición de un ambiente marino de elevada agresividad [18, 19]. Las películas de pintura aplicadas sobre soportes metálicos son sometidos a la acción de una niebla de cloruro de sodio en condiciones normalizadas, temperatura  $35 \pm 1^\circ\text{C}$ , pH de la solución salina 6,5-7,2, concentración de cloruro de sodio  $5 \pm 1\%$  p/p. La niebla no incide directamente sobre los paneles (colocados con un ángulo entre 10 y 30° con respecto a la vertical) sino que lo hace sobre un deflector. El condensado es recirculado pero el que escurre de los paneles es eliminado por la parte inferior de la cámara.

Las reacciones de oxidación del acero en presencia de cloruro de sodio dan como productos principales cloruro ferroso e hidróxido de sodio. Ambos compuestos son muy

solubles y no se oxidan fácilmente por lo que difunden fuera de la interfaz metálica donde reaccionan para dar hidróxido ferroso y cloruro de sodio. Por lo tanto, el óxido férrico hidratado, que podría proteger el metal, se forma lejos de la superficie dejándola sin protección [20]. Cuando la película de pintura es porosa, el medio corrosivo llega directamente al sustrato por estos canales tal que si la pintura no estuvo correctamente formulada aparecen ampollas en la zona que circunda los poros y se genera corrosión dentro de ellas. En este último caso, la deformación de la película puede llevar a su rotura y, consecuentemente, facilitar la corrosión del metal expuesto. La aparición de ampollas y delaminación es debida a que, alrededor del metal desnudo, se forman zonas catódicas en las que la reducción del  $O_2$  da lugar a la producción de  $OH^-$  que reaccionan con la resina y destruyen la adhesión de la película al sustrato [21].

### 5.6.1.2 Cámara de humedad

La cámara de humedad consiste en un gabinete aislado térmicamente en el que la temperatura de operación es  $40^\circ C$ . La evaluación del nivel de absorción de vapor de agua por parte de la película de pintura es realizado a partir del grado de ampollamiento que presenta la superficie (norma ASTM D 714) [22].

Diversas causas pueden producir ampollamiento. Una de ellas tiene que ver con la capacidad de hincharse de los polímeros, es decir, de aumentar su volumen cuando son expuestos a determinados medios. La retención de componentes volátiles en el recubrimiento luego del secado puede conducir a la formación de huecos, en y debajo de la matriz polimérica, los que posteriormente facilitan la acumulación de agua. Por ejemplo, en presencia de un solvente hidrofílico, el agua difunde hacia el interior del poro o defecto que lo contiene y consecuentemente, se forman ampollas.

Las ampollas también pueden generarse por procesos osmóticos, es decir, la entrada de agua a través del recubrimiento impulsada por un gradiente de concentración, debido a pigmentos solubles, restos de fosfatizado, o a la presencia de sales debido a una mala limpieza superficial. Finalmente, en las zonas catódicas se producen ampollas que contienen una solución alcalina. Esta alcalinidad es debida a la generación de  $OH^-$  por la reacción de reducción del  $O_2$  en el medio acuoso que, según se mencionara precedentemente, afecta en forma importante la pérdida de adhesión en la interfaz metal/polímero [23].

Si bien el ampollado debido a procesos osmóticos es el más importante, resulta difícil establecer qué especie presente en la interfaz sustrato metálico/pintura es la causante de la formación de ampollas [24].

La difusión del solvente atrapado, a través de la película seca hacia el exterior, es más lenta que la entrada de agua debido al proceso osmótico. Si la película es rota ex profeso poco después de aparecida la ampolla, no se observarán productos de corrosión tales como iones ferrosos. Luego de un tiempo, sin embargo, pueden aparecer sobre la superficie metálica productos verdes y posteriormente herrumbre. Pinturas con solventes como los éteres glicoles o los ésteres tienden a este tipo de ampollado [7, 8].

A veces, la presencia de pequeños defectos en la pintura puede originar la formación de ampollas. Esto se debe a que los productos de corrosión formados en la base del poro (óxidos hidratados) lo bloquean, haciendo esa zona nuevamente semipermeable y

favoreciendo así la formación de ampollas. Este tipo de ampollas se presenta con un punto de corrosión en el centro debido a la formación de iones férricos [25].

Las pinturas colocadas tanto en la cámara de niebla salina como de humedad son evaluadas en su grado de corrosión (ASTM D 610) y ampollamiento (ASTM D 714) en función del tiempo de exposición.

La existencia de *puntos de oxidación* son atribuibles a las poco efectivas propiedades anticorrosivas de todo el sistema de pintado aplicado. La formación de óxidos también puede tener lugar debido a que el sustrato ha quedado al descubierto por ampollado, agrietado o también por deterioro mecánico (choques, golpes). El primer caso se manifiesta en forma de puntos aislados que en un determinado momento afloran a la superficie de la película mientras que, el segundo, se trata de una oxidación localizada en la zona dañada. La norma ASTM D 610 provee una escala de valores para distintos grados de corrosión así como también patrones fotográficos para la comparación.

El *grado de ampollamiento*, está referido a la presencia de ampollas en la superficie pintada como resultado de la pérdida de adhesión, causada por la absorción de agua por parte de la película. La norma ASTM D 714 da una escala para evaluar tanto el tamaño como la densidad de las ampollas formadas.

### 5.6.2 Ensayos electroquímicos

Además de los ensayos acelerados, los ensayos electroquímicos también son utilizados para evaluar el grado de protección y/o degradación de un determinado recubrimiento orgánico sobre un sustrato metálico dado que la protección que brinda una pintura depende, entre otras cosas, de su comportamiento eléctrico y químico en el ambiente corrosivo en el cual está expuesta. Aunque estos tipos de ensayos pueden considerarse acelerados debido a que el metal pintado está en constante contacto con un medio agresivo (electrolito), tienen la ventaja de ser más objetivos que los descriptos anteriormente donde la calificación podría depender de la subjetividad del evaluador [26].

Dentro de los ensayos electroquímicos clásicos se encuentran las medidas de resistencia iónica ( $R_i$ ) y potencial de corrosión ( $E_c$ ). Por otro lado, la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), el ruido electroquímico (ENM) y la microscopía de sonda Kelvin (SKP) son poderosas herramientas para estudiar la protección y/o degradación de un determinado recubrimiento orgánico sobre un sustrato metálico.

#### 5.6.2.1 Potencial de corrosión y resistencia iónica

El potencial de corrosión brinda información acerca de la tendencia a la corrosión que tienen los sustratos sometidos a tal ensayo. Resulta de utilidad como ensayo comparativo entre la evolución en el tiempo del sustrato de interés y un valor de referencia, como puede ser el del acero pintado y el acero desnudo, respectivamente, siendo el valor de potencial de corrosión aproximado de este último de  $-600$  mV. Cuanto más tiempo le tome al acero pintado alcanzar este valor, y cuanto más desplazado se encuentre el  $E_c$  hacia valores positivos, mejor es el sistema de protección [4, 10].

La determinación de la resistencia al pasaje de corriente eléctrica brinda información acerca de la capacidad que tiene la película protectora para retardar el pasaje del electrolito. El valor de resistencia proporciona información de utilidad para determinar si el ligante empleado es adecuado, si el sistema ligante-pigmentos es compatible y si el espesor de película aplicado es óptimo. Una buena pintura se caracteriza por un alto valor de resistencia, el cual fluctúa sobre un valor promedio [4, 10].

### 5.6.2.2 Espectroscopia de impedancia electroquímica

Estudios electroquímicos de los metales desnudos han mostrado la complejidad de los procesos que se llevan a cabo en la interfase metal/medio corrosivo que incluyen reacciones electroquímicas, químicas, solvatación, adsorción de intermediarios de las reacciones, transporte de materia por migración, difusión y convección natural o forzada. La presencia de un recubrimiento orgánico sobre el metal introduce propiedades eléctricas y electroquímicas adicionales como el comportamiento dieléctrico y resistencia iónica de la película, así como también el efecto barrera de la película en la difusión de las especies químicas.

Siguiendo el camino de la corriente eléctrica desde el electrolito al metal (Figura A.5.3), primero debe superarse la resistencia del electrolito entre los electrodos de trabajo y referencia ( $R_s$ ). Luego, la corriente debe pasar a través de la película de pintura cuya resistencia al flujo iónico ( $R_1$ ) y capacidad dieléctrica ( $C_1$ ) están conectadas en paralelo. En la interfaz metal/pintura, la reacción de corrosión electroquímica da lugar a la aparición de una segunda constante de tiempo, ( $R_2$  y  $C_2$ ). Así, en la mayoría de los casos es posible observar que, en paralelo con la doble capa eléctrica ( $C_2$ ) formada en la base de los defectos de la película orgánica, el proceso faradaico induce una resistencia a la transferencia de cargas ( $R_2$ ) debido a la velocidad finita con que ocurre la misma. Cabe aclarar que en algunos casos pueden aparecer más elementos eléctricos que modifiquen las características del circuito equivalente. En el caso de las pinturas ensayadas por esta técnica apareció una tercera constante de tiempo, ( $R_3$ - $C_3$ ) debido a la relajación del proceso de corrosión debajo de las áreas delaminadas del recubrimiento [27].

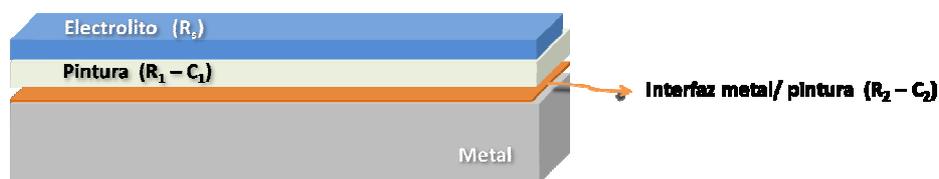


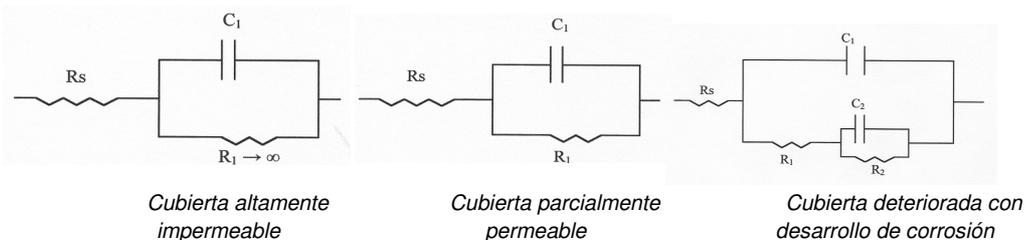
Figura A.5.3 - Representación esquemática de un metal recubierto con una pintura y sus respectivas interfaces

Las medidas que emplean corriente continua no son capaces de discriminar los aportes de cada uno de estos procesos, sino que detecta la respuesta global del sistema. Por otra parte, es importante destacar que existen limitaciones en el uso de estas técnicas en aquellos casos en los que están involucrados altos valores de resistencia óhmica, como es el caso de los metales pintados.

Cuando se utiliza corriente alterna en un amplio rango de frecuencia, es posible discriminar los diversos procesos en función de sus constantes de tiempo. Idealmente todo fenómeno físico puede ser cuantificado usando modelos que permitan calcular una curva teórica de impedancia y compararla con los datos experimentales. La **impedancia** ( $Z$ ) es la medida de oposición que presenta un circuito a una corriente cuando se aplica una tensión [27]. Extiende el concepto de resistencia a los circuitos de corriente alterna (CA), y posee tanto magnitud como fase, a diferencia de la resistencia, que sólo tiene magnitud. Cuando un circuito es alimentado con corriente continua (CC), su impedancia es igual a la resistencia; esto último puede ser pensado como la impedancia con ángulo de fase cero.

Los procesos de degradación de un sistema metal/pintura son demasiado complejos para describirlos mediante modelos razonables, aunque hipotéticos. Por lo tanto los datos de la impedancia de tales procesos son ajustados usando circuitos eléctricos equivalentes capaces de representarlos físicamente.

En el caso particular de un metal pintado en contacto con un ambiente agresivo, el circuito equivalente que describe el sistema varía en función del tiempo de exposición al medio agresivo y del grado de deterioro del sistema de protección según la secuencia indicada en el esquema de la Figura A.5.4 [27].



**Figura A.5.4 - Circuitos eléctricos equivalentes que interpretan la respuesta de impedancia de un metal pintado en función del grado de deterioro del sistema**

Como en todo proceso de corrosión localizada, para que ocurra la corrosión de un sustrato metálico pintado es necesaria la presencia de: (1) un ánodo, (2) un cátodo y (3) un medio electrolítico. Para optimizar el efecto barrera de las cubiertas orgánicas sería necesario reducir al mínimo posible la permeabilidad de la película al agua y al oxígeno y lograr una buena adhesión de la cubierta al sustrato metálico, especialmente cuando está expuesta al agua o un ambiente húmedo. Para tal fin puede pensarse en utilizar resinas con baja permeabilidad, usando pigmentos que le confieran propiedades barrera a la película, buscando una relación pigmento/resina que sea lo más resistente posible al agua.

### 5.6.2.3 Ruido electroquímico

La técnica de ruido electroquímico registra las oscilaciones de corriente y de potencial que se generan en una celda en corrosión y permite obtener información del comportamiento del recubrimiento [28-30]. Estos voltajes y corrientes son pequeños y variables con el tiempo, por ello se precisa obtener varias mediciones para lograr resultados estadísticos importantes. El parámetro más útil que puede adquirirse utilizando esta técnica, es la resistencia de ruido

que se obtiene de la desviación estándar del ruido en corriente. Se ha encontrado que la resistencia de ruido se corresponde con los valores de resistencia a la polarización del metal desnudo. Estudios comparativos entre espectroscopía de impedancia y ruido electroquímico han mostrado resultados similares [31, 32].

#### 5.6.2.4 Microscopía de sonda Kelvin

Otra técnica de uso muy difundido para estudios de comportamiento y durabilidad de los recubrimientos anticorrosivos es la microscopía de sonda Kelvin. Desde su primera introducción en el año 1991, fue extensamente utilizada como único método de caracterización en escala nanométrica de propiedades eléctricas de superficies de metales y dispositivos semiconductores. Ha sido aplicada para comprender el mecanismo de delaminación en las interfaces metales/ polímeros, lo que permite medir potenciales de corrosión con alta resolución local, aún por debajo de películas de polímeros aislados sin tocar la superficie bajo estudio [33-35].

Basado en resultados anteriores discutidos en otras publicaciones [36], se asume que la zona delaminada es el electrodo local del metal que se corroe, por lo tanto, el ánodo local está situado en el defecto (Figura A.5.5).

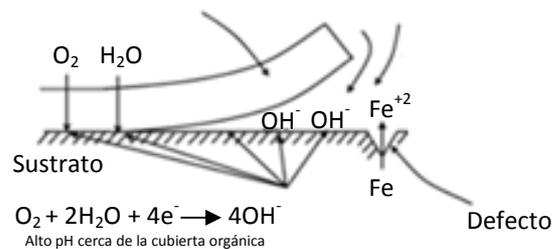


Figura A.5.5 - Ilustración esquemática de la delaminación catódica [37]

#### BIBLIOGRAFIA DEL CAPITULO A.5

1. Deyá, M., R. Romagnoli, and B.d. Amo, *The influence of zinc oxide on the anticorrosive behaviour of eco-friendly paints*. *Corr. Reviews*, **22**(1): p. 1-17. 2004.
2. Deyá, M., et al., *Zinc tripolyphosphate: an anticorrosive pigment for paints*. *Surf. Coat. Intern.*, **86**(B1): p. 79-85. 2003.
3. Deyá, M.C., et al., *The influence of the anion type on the anticorrosive behaviour of inorganic phosphates*. *Surface and Coatings Technology*, **150**(2-3): p. 133-142. 2002.
4. Fragata, F. and J. Dopico, *Anticorrosive behaviour of zinc phosphate in alkyd and epoxy binders*. *J. Oil Colour Chem. Assoc.*, **3**: p. 92. 1991.
5. Amo, B.d., R. Romagnoli, and V. Vetere, *Steel corrosion by means of alkyd pigmented with calcium acid phosphate*. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**(6): p. 2310. 1999.
6. Johnson, W.C., *Cost-effective pigmentation in alkyd primers for steel: barrier anticorrosion mechanism*. *J. Coat. Technol.*, **66**: p. 47. 1994.
7. Caprari, J.J., *Pinturas*. Vol. 1, España Red CYTED VIII.D. 2003.
8. Rascio, V.J.D., et al., *Protección de superficies metálicas*. 1973.

9. al., M.N.e., *Studies on anticorrosive properties of aluminium triphosphate pigments. Corrosion inhibition properties in alkyd resin coatings system*. Polymer Paint Colour J., **174**(4125): p. 590. 1984.
10. Gardner, H. and G. Sward, *Paint testing manual*. 1962.
11. Ruvolo-filho, A. and E.d. Costa, *Behaviour of some anticorrosive epoxy polyamide primers free of lead and chromate and in the presence of chloride ions*. J. Coat. Technol., **65**(818): p. 67. 1993.
12. Bierwagen., G., *Critical PVC as a transition point in the properties of coatings*. J. Coat. Technol., **64**(806): p. 71. 1992.
13. Hare., C., *Oil absorption and pigment volume relationships*. J. Prot. Coat. Lining, **7**(7): p. 47. 1990.
14. Koleske, J., *Paint and coating testing manual*. 1995.
15. C., M., *Solvents guide*. 1962.
16. Giúdice, C., J.C. Benitez, and V.J. Rascio, *Study of variables which affect dispersion of antifouling paints in ball mills*. J. Oil Colour Chem. Assoc., **62**(3): p. 153. 1980.
17. Z. Wicks Jr., e.a., *Organic coatings: science and technology*. 1994.
18. Campbell., B.A.a.B., *Salt spray testing for short term evaluation of coatings part I: reaction of coatings in salt spray*. J. Coat. Technol., **54**(686): p. 17. 1982.
19. Rascio, V.J.D., et al., *Protección de superficies metálicas*. 1973.
20. Shreir, L.L. and N.-B. editor, *Corrosion*. London-UK. 1976.
21. Attwood., S., *Corrosion and Coatings*. J. Oil Colour Coat. Assoc. , **75**(4): p. 128. 1992.
22. Keane, J., *Good painting practice*. 1996.
23. Sarli, A.D., *Análisis teórico del comportamiento y de métodos electroquímicos utilizados para caracterizar sistemas metal/recubrimiento orgánico/electrolito acuoso*. 1995.
24. Bastidas., J.G.y.J., *Corrosión atmosférica del Al, Cu, Fe y Zn: (I) su importancia, mecanismos y métodos de estudio*. Corr. y Prot., **7**. 1982.
25. Jr., H.L., *Corrosion control by organic coatings*. 1981.
26. Pebere, N., et al., *Corros. Sci.* , **29**(9): p. 1073. 1989.
27. T.Szauer, *Impedance measurements for the evaluation of protective nonmetallic coatings*. Prog. Org. Coat., **10**: p. 171-183. 1982.
28. Deyá, M.C., et al., *The assessment of a smart anticorrosive coating by the electrochemical noise technique*. Progress in Organic Coatings, **76**(4): p. 525-532. 2013.
29. Greisiger, H. and T. Schauer, *On the interpretation of the electrochemical noise data for coatings*. Progress in Organic Coatings, **39**(1): p. 31-36. 2000.
30. Mills, D., P. Picton, and L. Mularczyk, *Developments in the electrochemical noise method (ENM) to make it more practical for assessment of anti-corrosive coatings*. Electrochimica Acta, **124**: p. 199-205. 2014.
31. Hernández, M., et al., *Correlation between electrochemical impedance and noise measurements of waterborne coatings*. Corrosion Science, **51**(3): p. 499-510. 2009.
32. Valentini, C., J. Fiora, and G. Ybarra, *A comparison between electrochemical noise and electrochemical impedance measurements performed on a coal tar epoxy coated steel in 3% NaCl*. Progress in Organic Coatings, **73**(2-3): p. 173-177. 2012.
33. Paliwoda-Porebska, G., et al., *On the development of polypyrrole coatings with self-healing properties for iron corrosion protection*. Corrosion Science, **47**(12): p. 3216-3233. 2005.
34. Reddy, B. and J.M. Sykes, *Degradation of organic coatings in a corrosive environment: a study by scanning Kelvin probe and scanning acoustic microscope*. Progress in Organic Coatings, **52**(4): p. 280-287. 2005.
35. Williams, G., S. Geary, and H.N. McMurray, *Smart release corrosion inhibitor pigments based on organic ion-exchange resins*. Corrosion Science, **57**: p. 139-147. 2012.

36. H. Leidheiser JR., W.W.a.L.I., *The mechanism for the cathodic delamination of organic coatings from a metal surface*, . Prog. in Org. Coat., **11**( ): p. 19-40. 1983.
37. E.McCafferty, *Introduction to Corrosion Science*. Springer. 2010.

## PIGMENTOS ANTICORROSIVOS ALTERNATIVOS

### 1.1 FOSFATO DE ZINC

La presente sección tiene como objetivo estudiar el comportamiento del fosfato de zinc (PZ) como inhibidor de la corrosión incorporado a la formulación de pinturas, para la protección del acero. Para ello se estudió:

- la capacidad inhibidora del pigmento sobre acero SAE 1010 [1] y
- el desempeño anticorrosivo de pinturas formuladas, preparadas y aplicadas sobre acero, mediante ensayos electroquímicos y de envejecimiento acelerado [2].

El estudio de este pigmento se realizó para tomarlo como referencia, ya que es ampliamente empleado en pinturas anticorrosivas.

#### 1.1.1 Caracterización del pigmento

El fosfato de zinc utilizado en este trabajo de tesis es el fosfato de zinc tetrahidratado,  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ , comercialmente denominado PZ20. Se presenta como un polvo blanco de fácil dispersión, con los siguientes los datos técnicos (Tabla B.1.1).

Tabla B.1.1 – Datos técnicos del fosfato de zinc comercial

	Valor nominal	Método
Contenido de $Zn^{2+}$ (%)	$51 \pm 2$	ICP*
Contenido de $PO_4^{3-}$ (%)	$48 \pm 2$	ICP
Absorción de aceites ( $cm^3/100g$ )	$27 \pm 5$	ISO 787/5
pH	$7,0 \pm 0,5$	ISO 787/9
Densidad ( $g/cm^3$ )	3,3	ISO 787/10

\* Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente

\*\* Diámetro del 50% acumulado de las partículas

En la Figura B.1.1 puede verse la morfología angular del fosfato de zinc.

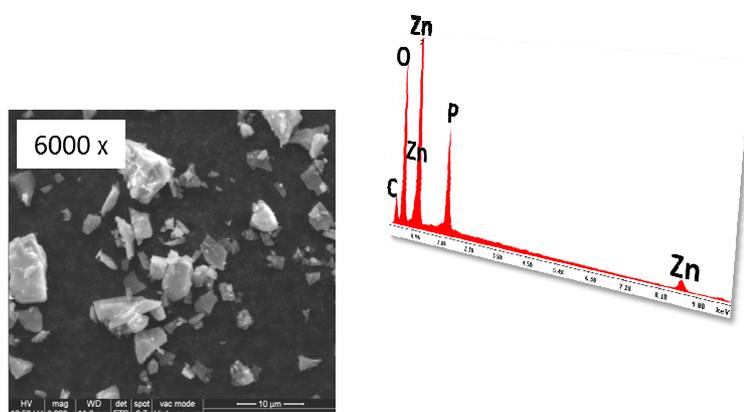


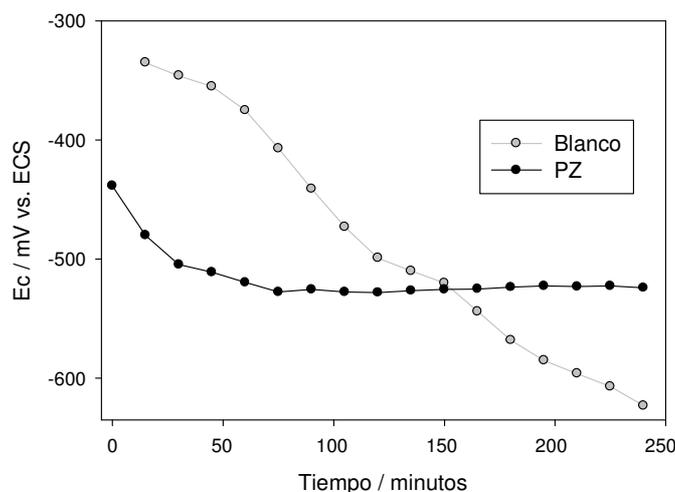
Figura B.1.1 – Micrografía SEM y análisis EDAX del PZ

### 1.1.1.1 Estudios electroquímicos en suspensiones

La eficiencia anticorrosiva del pigmento se evaluó mediante técnicas electroquímicas: potencial de corrosión, curvas de polarización y cálculo de velocidades de corrosión ( $I_c$ ) y resistencia a la polarización ( $R_p$ ) [1], empleando electrodos de acero SAE 1010.

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

La Figura B.1.2 muestra el registro de  $E_c$  medido en probetas de acero para las primeras cuatro horas de inmersión en suspensiones con 1g de PZ en NaCl 0,05 M como electrolito soporte. El pH de la suspensión fue 7,4. Como blanco se utilizó una solución 0,05 M de NaCl.

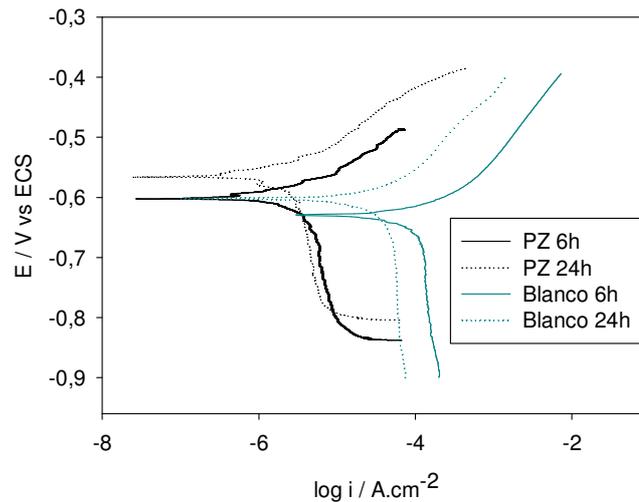


**Figura B.1.2 – Potencial de corrosión de las muestras sumergidas en soluciones con (PZ) y sin (Blanco) fosfato de zinc, en NaCl 0,05M.**

Los valores de potencial de corrosión para la probeta inmersa en NaCl son, a cortos tiempos de inmersión, 100 mV más positivos que los registrados para la probeta inmersa en la suspensión con fosfato. A pesar de ello,  $E_c$  registrados para el blanco disminuyen continuamente todo el período de ensayo, mientras que para la probeta inmersa en la suspensión con fosfato los valores se mantienen constantes en  $\sim -527$  mV luego de 1h de inmersión.

#### 1.1.1.1.2 Curvas de polarización

La Figura B.1.3 muestra las curvas de polarización, modo Tafel, obtenidas para probetas de acero en suspensiones de NaCl 0,5M a las 6 y 24 horas de inmersión, con y sin PZ. Las corriente anódica y catódica disminuyeron sensiblemente en presencia de PZ. Las velocidades de corrosión disminuyen más de un orden de magnitud con el agregado de PZ. A las 24 horas se observa un desplazamiento del  $E_c$  hacia valores más positivos con respecto al blanco de acero SAE 1010 ( $E_c$ : -0,60 a -0,65 V vs. ECS) y respecto al valor de  $E_c$  registrado a las 6h. Esto podría atribuirse a la formación de una película con propiedades protectoras.



**Figura B.1.3– Curvas de Tafel del electrodo de acero SAE 1010 en suspensiones con y sin PZ a 6 y 24 h de inmersión, en NaCl 0,5M.**

De las curvas de polarización realizadas entre  $\pm 0,020V$  del potencial de corrosión, se calculó la resistencia a la polarización ( $R_p$ ) y las velocidades de corrosión ( $I_c$ ), transcurridas 6 y 24 horas de inmersión. La Tabla B.1.2 muestra los valores de  $R_p$  e  $I_c$  para probetas de acero inmersas en la suspensión de PZ y el blanco. El PZ aumentó la resistencia a la polarización en un orden de magnitud mientras que la velocidad de corrosión se ve disminuida en igual magnitud, a igual tiempo de inmersión.

Los valores de potencial de corrosión determinados mediante curvas de polarización son más negativos que en el caso de las medidas de  $E_c$  a través del tiempo debido a que el electrolito empleado en las primeras es más concentrado y, por lo tanto, más agresivo.

**Tabla B.1.2 - Resistencia a la polarización ( $R_p$ ), velocidad de corrosión ( $I_c$ ) y potencial de corrosión ( $E_c$ ) del acero inmerso en las suspensiones**

	Blanco		PZ	
	6 h	24 h	6 h	24h
$R_p / k\Omega.cm^2$	0,9	0,9	24,3	19,9
$I_c / \mu A.cm^{-2}$	78,8	89,0	3,2	3,8
$(-E_c) / mV$	550	623	528	564

### 1.1.2 Análisis de superficie del acero expuesto en las suspensiones de PZ

Para estudiar la morfología y composición de las películas protectoras formadas sobre el acero por la acción del PZ, las probetas sumergidas en la suspensión fueron observadas, luego de 24h, en el microscopio electrónico de barrido (MEB) y su composición obtenida por medio de la sonda EDX. La Figura B.1.4 presenta una vista de una probeta de acero sumergida en la solución utilizada como blanco. La película formada sobre la superficie metálica es altamente porosa, de alto contenido de óxido de hierro.

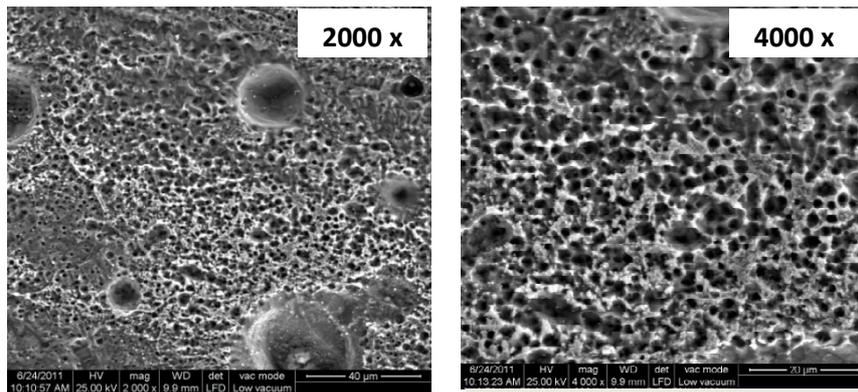


Figura B.1.4 – Superficie de acero expuesta a una solución de NaCl 0,05 M

Sobre los paneles de acero en contacto con la suspensión de fosfato de zinc, se depositó una delgada película uniforme sobre la que crecieron una serie de formaciones irregulares de un alto contenido de fósforo y zinc (Figura B.1.5).

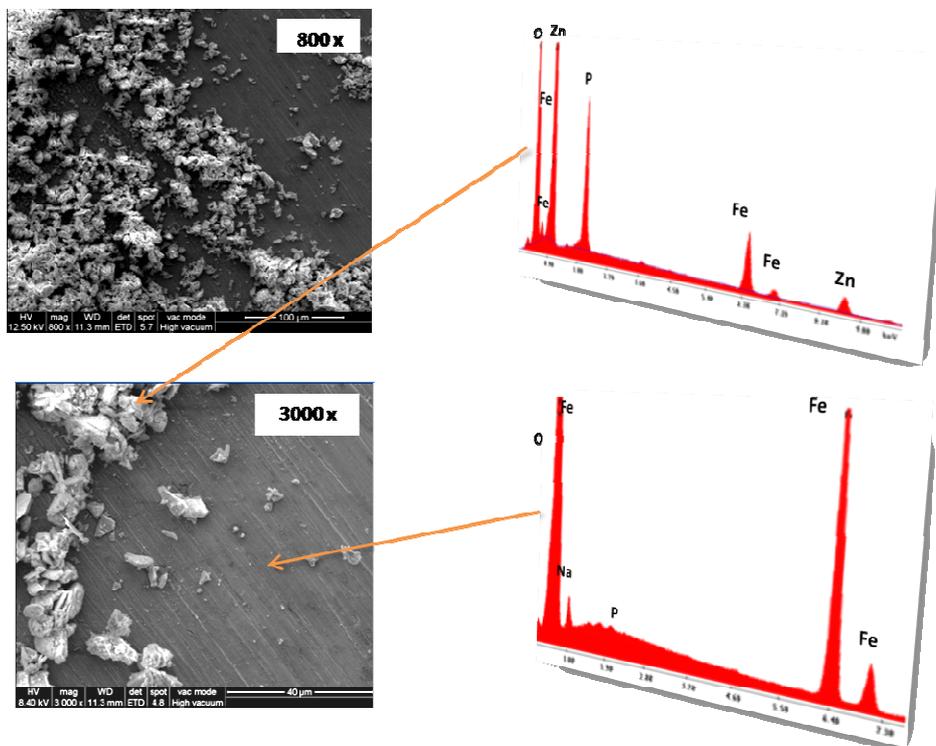


Figura B.1.5 – Micrografía SEM sobre un panel de acero luego de 24 h de inmersión en la solución de NaCl 0,05M con fosfato de zinc.

## 1.2 IONES PASIVANTE: Cerio y Lantano

Como fuera establecido anteriormente, las pinturas anticorrosivas tradicionalmente empleadas que contienen pigmentos a base de compuestos de cromo, de plomo y de fosfato

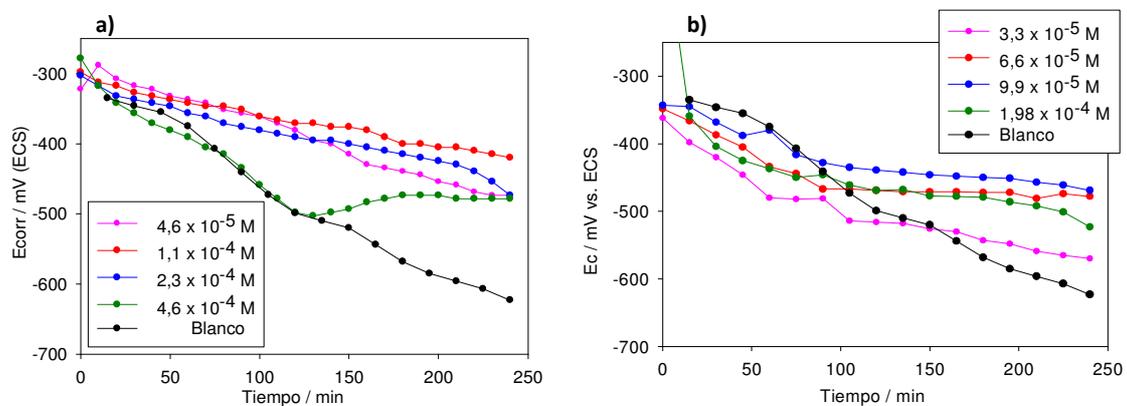
de cinc han sido cuestionadas en los países desarrollados por su elevada peligrosidad para la salud y contaminación del medio ambiente [2-7].

La presente sección tiene como objetivo presentar los resultados obtenidos de los ensayos electroquímicos y espectroscópicos realizados a fin de evaluar la capacidad inhibidora de los iones de las tierras raras cerio y lantano [8].

### 1.2.1 Estudios electroquímicos en soluciones de cerio y lantano

#### 1.2.1.1 Potencial de corrosión

Los potenciales de corrosión de electrodos de acero SAE 1010 medidos en contacto con soluciones acuosas de nitrato de cerio y nitrato de lantano en diferentes concentraciones, en el electrolito soporte (solución 0,025M de NaCl), se observan en la Figura B.1.6.



**Figura B.1.6 – Potencial de corrosión del acero SAE 1010 en soluciones de distintas concentraciones de: a) nitrato de cerio (III) y b) nitrato de lantano (III) en NaCl 0,025M.**

En todas las suspensiones que contienen cerio (III), a medida que transcurre el tiempo de ensayo, se observó un desplazamiento del potencial hacia valores más positivos, con respecto al del blanco. En general, no se observaron diferencias significativas en el valor de  $E_c$  a tiempos largos para las concentraciones más altas tanto de cerio como de lantano utilizadas.

En el caso del acero inmerso en las soluciones de nitrato de lantano, el  $E_c$  fue desplazado hacia valores más positivos a medida que la concentración de iones lantano fue en incremento. No se observó, para la concentración  $1,98 \times 10^{-4} \text{M}$ , un corrimiento significativo del potencial de corrosión. Sin embargo, pudo observarse que el  $E_c$  fue desplazado desde  $\sim -630$  a  $\sim -450$  mV, luego de cuatro horas de inmersión, por la presencia de iones lantano.

Al final del ensayo el potencial del acero SAE 1010 inmerso en las soluciones tanto con sales de cerio como de lantano resultó ser  $\sim 200$  mV más positivo que el del blanco; excepto para la solución más diluida de lantano para la cual el corrimiento fue de  $\sim 50$  mV.

### 1.2.1.2 Curvas de polarización

En la Tabla B.1.3 se observan las velocidades de corrosión del acero inmerso en las suspensiones con y sin nitrato de cerio y lantano, en las mismas concentraciones en que se midió el potencial de corrosión.

**Tabla B.1.3–Velocidad de corrosión de muestras inmersas en soluciones de distinta concentración de a) nitrato de cerio (III) y b) nitrato de lantano (III) en NaCl 0,1M.**

a)

Mol / l de Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	2h	5h	24h
0 (blanco)	84,2	97,2	72,4
4,6 x 10 <sup>-5</sup>	1,9	2,5	2,0
1,1 x 10 <sup>-4</sup>	1,6	2,4	2,8
2,3 x 10 <sup>-4</sup>	2,4	2,4	2,8
4,6 x 10 <sup>-4</sup>	3,0	3,2	3,3

b)

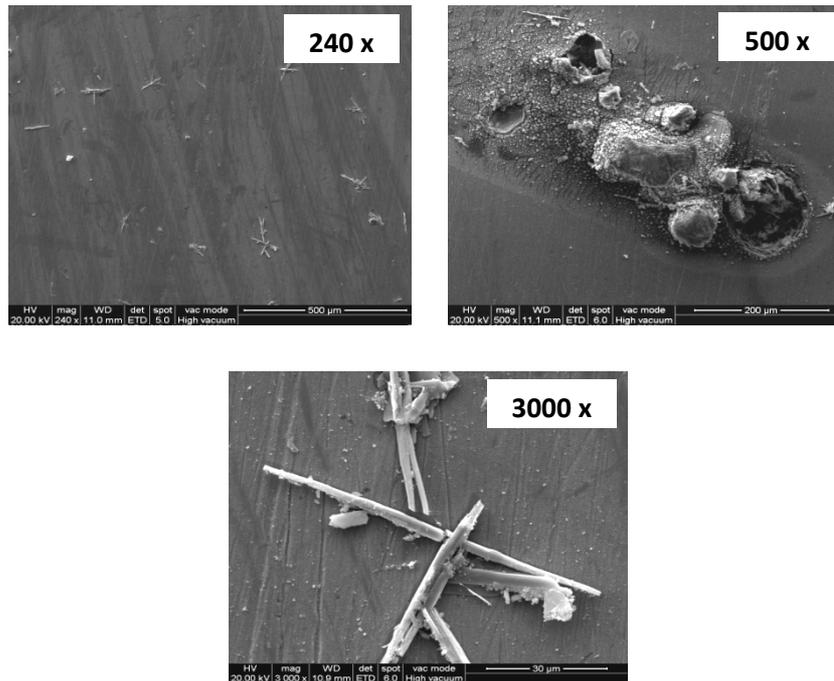
Mol / l de La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	2h	5h	24h
0 (blanco)	84,2	97,2	72,4
3,3 x 10 <sup>-5</sup>	5,0	2,3	4,7
6,6 x 10 <sup>-5</sup>	3,3	2,8	4,9
9,9 x 10 <sup>-5</sup>	5,1	4,4	4,3
1,9 x 10 <sup>-4</sup>	2,0	2,3	1,9

Aún para cortos tiempos de exposición (2h), las velocidades de corrosión de las probetas de acero en las soluciones de nitrato de cerio y de lantano disminuyeron más de un orden de magnitud con respecto al blanco, para todas las concentraciones. Para una misma concentración de ambos iones pasivantes, se observaron pequeñas variaciones en la  $I_c$  a las 5 y a las 24 h de ensayo. Tampoco se observaron variaciones significativas relativas al aumento de la concentración de iones, con excepción de las medidas obtenidas para las muestras inmersas en la solución  $1,9 \times 10^{-4}$  M en iones lantano donde la  $I_c$  fue reducida a la mitad con respecto a la solución  $9,9 \times 10^{-5}$  M.

### 1.2.2 Análisis de superficie del acero expuesto en las suspensiones

Para estudiar la morfología y composición de las películas protectoras formadas sobre el acero por la acción del ion cerio (III) y lantano (III), las probetas inmersas en las soluciones de distinta concentración fueron observadas en MEB luego de 24 h de ensayo y la composición de la película protectora formada se obtuvo por medio de la sonda EDX. La Figura B.1.7 presenta las micrografías obtenidas de probetas inmersas en las soluciones más diluida y más concentrada respectivamente de nitrato de cerio.

a)



b)

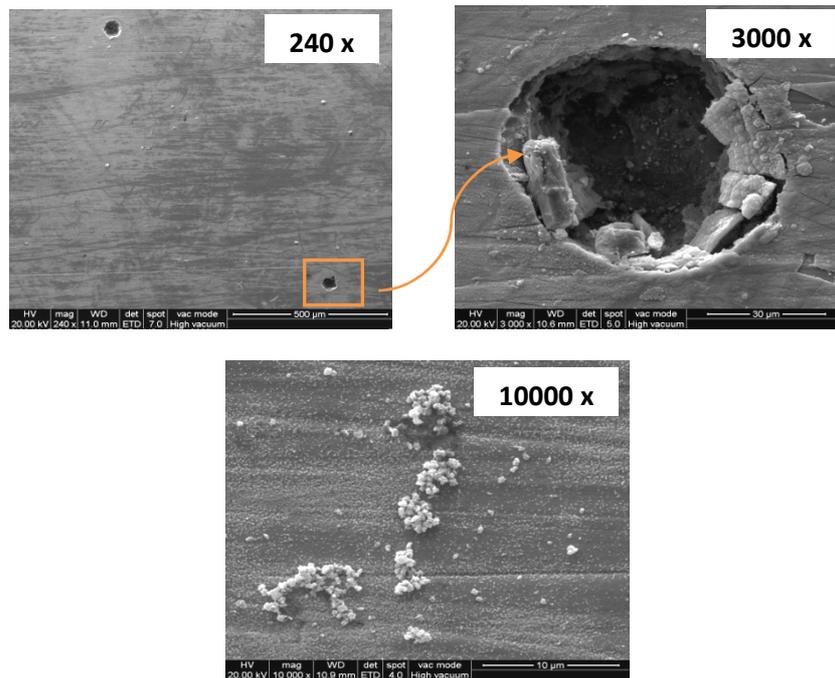


Figura B.1.7 – Micrografía SEM sobre un panel de acero luego de 24 h de inmersión en la solución de nitrato de cerio (III) a)  $4,6 \cdot 10^{-5}$  M y b)  $4,6 \cdot 10^{-4}$  M, NaCl 0,025M.

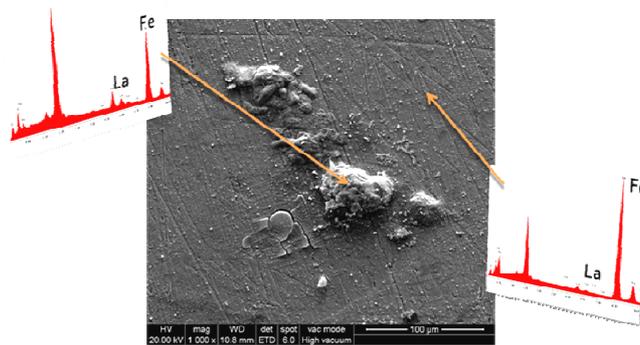
Básicamente, lo que puede observarse es que el acero en contacto con soluciones de nitrato de cerio mostró tendencia al picado, particularmente a más altas concentraciones.

Sobre los paneles de acero en contacto con la solución más diluida de nitrato de cerio se formó una película uniforme con una serie de formaciones tipo “bastón” sobre ella constituidos por un 56,0% de cerio. Asimismo se observa que una vez formado el film, este luego se pica, y los pits contienen depósito de productos de corrosión sobre ellos, con un contenido de cerio de 12,7% (Figura B.1.7).

Los paneles sumergidos en la solución más concentrada de nitrato de cerio presentaron mayor número de pits, observándose el colapso de la película formada sobre ellos (Fig. 3 b). Este film contiene un 15,0% de cerio. Asimismo se observan sobre la película protectora una serie de formaciones globulares con un contenido de cerio de 2,5%.

Estos resultados coinciden con los obtenidos por Isaacs y Zhu [ref], quienes, mediante la técnica de Auger, caracterizaron a la película como conteniendo óxidos de Ce. Hinton [ref] encontró además, partículas de estructura cristalina, que forman integral de la película protectora; estudios de energía de difracción de rayos X han demostrado que las partículas poseen una estructura cristalina que no ha podido ser identificada fácilmente [Hinton ref]. aunque ninguno de ellos ha encontrado picaduras en las películas protectoras.

Por otro lado, los paneles observados mediante SEM luego de 24 h de exposición en las diferentes soluciones de La(III) presentaron aglomeraciones esféricas de óxido de hierro de tamaño decreciente a medida que la concentración de iones lantano en la solución fue incrementada. Por el contrario, la película protectora formada fue adquiriendo un aspecto más homogéneo conforme aumentó la concentración de lantano en la solución. En la Figura 8 se observa la micrografía SEM y el análisis EDX sobre un panel de acero luego de 24 h de inmersión en la solución  $6,6 \times 10^{-5}M$  de nitrato de lantano (III). En ella puede observarse una película base homogénea de bajo espesor que permitió la visualización de las rayas del pulido proveniente de la preparación del sustrato. El análisis EDX sobre toda la superficie del panel de acero reveló un bajo contenido de lantano (3,1% del total de la superficie evaluada), siendo mayor el contenido detectado en las aglomeraciones que se observan en la Figura B.1.8 (19,9%).



**Figura B.1.8 – Micrografía SEM y análisis EDX sobre un panel de acero luego de 24 h de inmersión en la solución de nitrato de lantano (III)  $6,6 \times 10^{-5}M$ , NaCl 0,025M.**

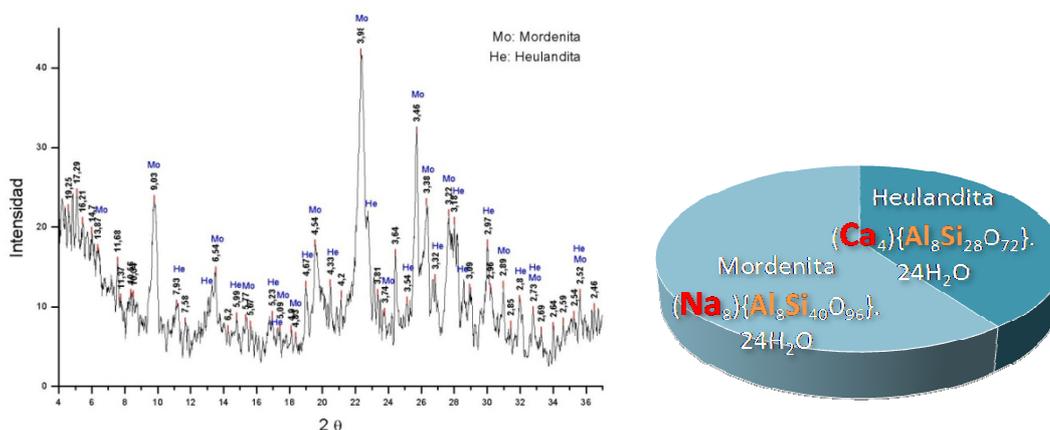
### 1.3 SILICATOS como CARRIERS: Zeolitas y Haloisitas

La presente sección tiene como objetivo caracterizar a los dos silicatos seleccionados para ser utilizados como carriers de los iones pasivantes.

#### 1.3.1 Caracterización de la zeolita y haloisita

##### 1.3.1.1 Difracción de rayos X

Del difractograma de rayos X del mineral utilizado, se reconoce una mezcla de dos zeolitas: heulandita y mordenita (Figura B.1.9). La primera tiene  $Ca^{2+}$  como catión a intercambiar mientras que en la segunda el  $Na^+$  es el catión intercambiable. El grupo de las mordenitas presentan estructuras que pueden considerarse como láminas formadas por anillos de seis tetraedros, con pares de tetraedros unidos a su vez a estos anillos, mientras que el grupo de las heulanditas presentan una estructura laminar, que se refleja en su morfología tubular. La diferencia en el contenido de Si y O refleja esta diferencia estructural [9, 10].



	Mineralogía		
Zeolita	Mordenita	Heulandita	Otros
Cantidad	50 - 80%	30 - 50%	1 - 5%

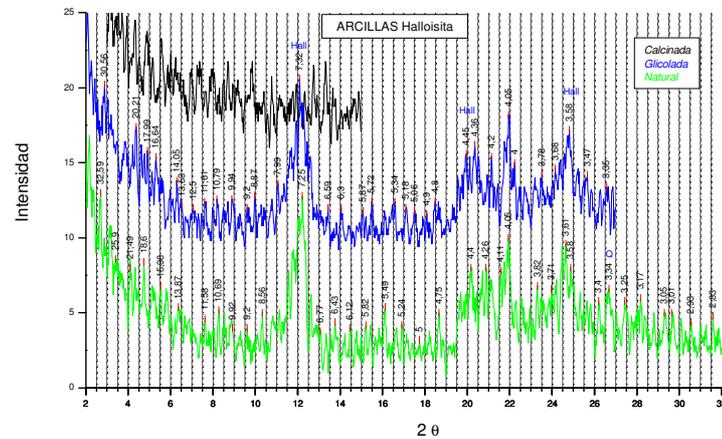
Figura B.1.9 - Difractograma de rayos X del aluminosilicato y porcentajes de minerales presentes en la muestra

La Tabla B.1.4 muestra la fórmula de la celda unidad y la capacidad de intercambio catiónico (CIC) teórica de cada una de las zeolitas [4].

Tabla B.1.4 - Fórmulas de la celda unidad y algunas propiedades fisicoquímicas de las zeolitas

Zeolita	Fórmula de la celda unidad	CIC c.mol <sub>c</sub> Kg <sup>-1</sup>
Mordenita	$(Na_8)\{Al_8Si_{40}O_{96}\} \cdot 24H_2O$	220
Heulandita	$(Ca_4)\{Al_8Si_{28}O_{72}\} \cdot 24H_2O$	290

La composición mineralógica de la muestra de *haloisita* fue determinada según su abundancia relativa mediante análisis de difracción de rayos X, siendo la del contenido de haloisitas en la muestra superior al 50%. En la Figura B.1.10 se muestra el difractograma de rayos X del mineral utilizado. Los difractogramas que se observan son los correspondientes a la haloisita natural, calcinada y glicolada, tratamientos que permiten determinar el contenido del mineral deseado en la muestra [2].



**Figura B.1.10 - Difractograma de rayos X del aluminosilicato empleado para la elaboración del pigmento anticorrosivo**

### 1.3.1.2 Densidad

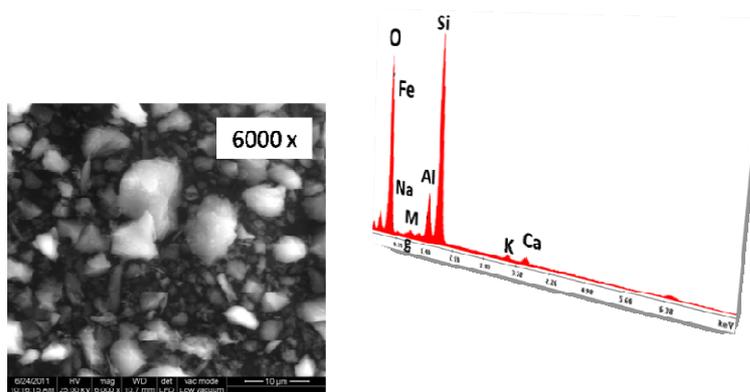
La evaluación de esta propiedad es necesaria para la posterior preparación de las pinturas, ya que se lo hace por pesada, aunque las mismas se formulan considerando el volumen de los componentes. La densidad de la muestra de zeolitas, determinada según la norma ASTM D1475, fue de 2,062 g/ml y la de la haloisitas fue de 2,300 g/ml.

### 1.3.1.3 Microcopia electrónica de barrido y EDX

Se visualizó polvo de la muestra de zeolitas para conocer su morfología y se realizaron análisis EDX cuali y cuantitativos.

La Figura B.1.11 (6000X) muestra, la forma irregular de las zeolitas a causa del proceso de molienda y la morfología de las haloisitas (25000X) que, aunque según se reporta en bibliografía su aspecto es tubular, no logra visualizarse aquí [11].

a)



b)

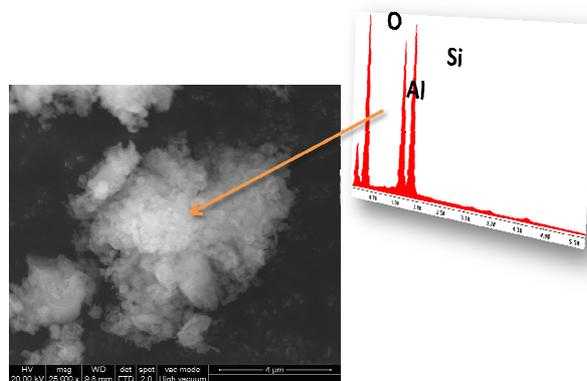


Figura B.1.11 – Micrografía SEM y análisis EDAX del polvo de a) zeolita y b) haloisita

## 1.4 SILICATOS MODIFICADOS

### 1.4.1 Zeolitas modificadas

#### 1.4.1.1 Caracterización de la zeolita modificada

Como se describió en el Capítulo 4 de la Sección A, se intercambiaron zeolitas de procedencia cubana con cerio y lantano, de modo de estudiar su capacidad inhibidora de la corrosión para ser luego incorporados en la formulación de una pintura anticorrosiva (Figura B.1.12).

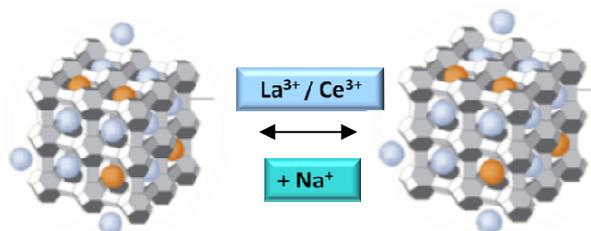


Figura B.1.12 - Intercambio iónico: introducción de iones cerio en la zeolita Z-Na.

#### 1.4.1.1.1 Capacidad de intercambio catiónico (CIC)

Mediante espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) se buscó determinar de manera cualitativa la CIC del mineral. La Figura B.1.13 muestra que no se detectaron corrimientos en los picos del espectro del mineral intercambiado con iones cerio e iones lantano respecto del mineral sin intercambiar. Ello podría adjudicarse a la baja sensibilidad de la técnica para determinar pequeñas cantidades y/o a la baja capacidad de intercambio catiónico del mineral respecto de estos iones.

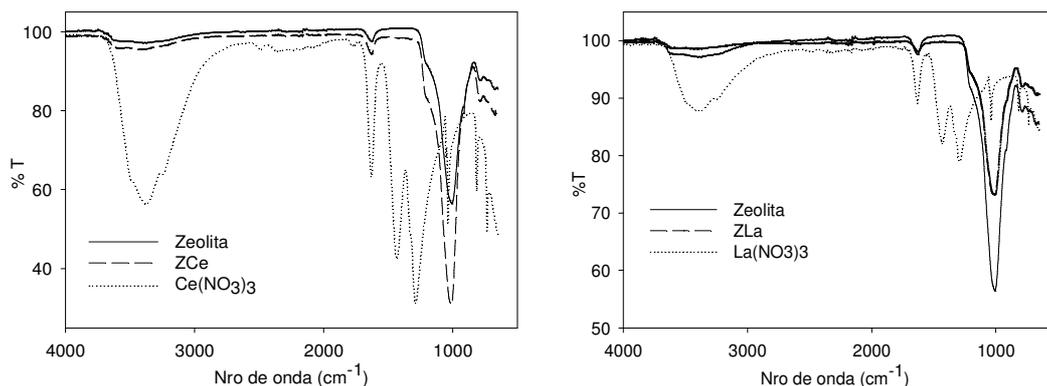
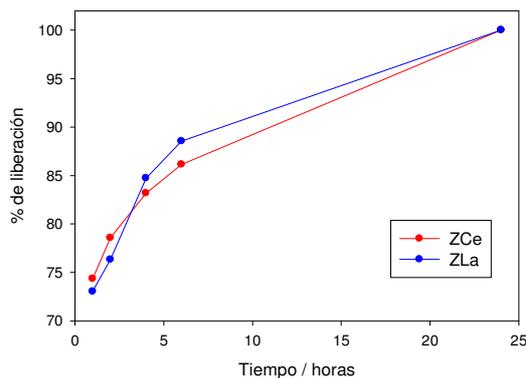


Figura B.1.13 - FTIR de la zeolita natural y modificada con iones a) cerio y b) lantano

La CIC de las zeolitas con relación a los iones  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  y  $\text{La}^{3+}$  fue determinada por intercambio iónico con una solución de amonio siguiendo el procedimiento descrito en la bibliografía y que se describió en el Capítulo 4 de la Sección A. Los resultados obtenidos mediante ICP (meq catión intercambiado/100g de zeolita modificada) fueron: 135,6, 30,6 y 19,4 para el catión  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  y  $\text{La}^{3+}$  respectivamente. Los valores que se obtuvieron empleando la técnica gravimétrica [12] no presentaron la misma precisión que los que se obtuvieron mediante ICP-Masa.

Los iones cerio presentan tres cargas positivas a diferencia del ion sodio monovalente, por lo cual hay una menor cantidad de iones cerio capaz de intercambiar con los iones sodio del mineral.

La liberación de iones de tierras raras de la zeolita fue estudiada en el tiempo, determinando la concentración de iones liberados mediante ICP-masa (Figura B.1.14). Alrededor del 86% de los iones cerio intercambiados fueron liberados a las 6 h de contacto de la zeolita modificada con la solución salina y alrededor del 90% de los iones lantano al mismo tiempo de exposición.



**Figura B.1.14 – Porcentaje de liberación de iones cerio y lantano de la zeolita en función del tiempo en una solución NaCl 1M**

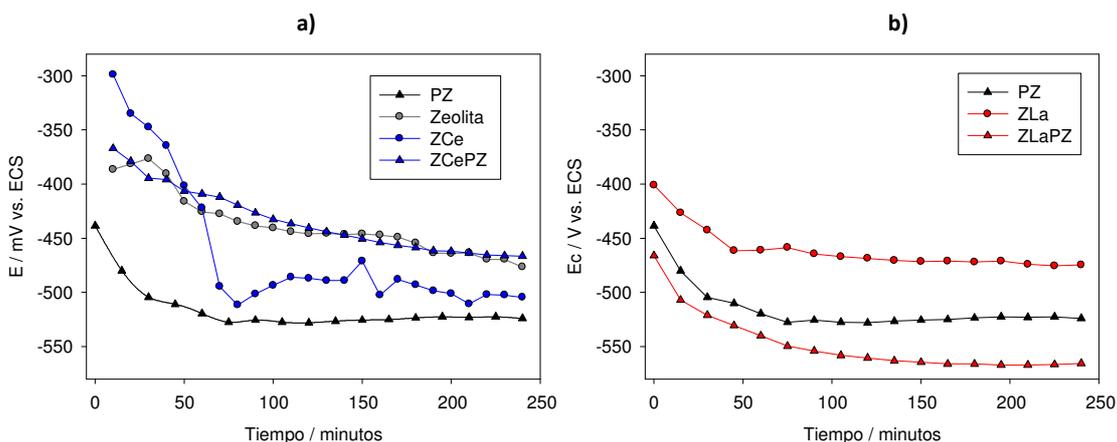
#### **1.4.1.2 Estudios electroquímicos en suspensiones de zeolitas modificadas**

Luego de intercambiar las zeolitas con iones pasivantes cerio y lantano, se determinó la eficiencia anticorrosiva de los pigmentos así obtenidos mediante técnicas electroquímicas como potencial de corrosión, curvas de polarización, resistencia a la polarización ( $R_p$ ) y cálculo de velocidades de corrosión ( $I_c$ ).

##### **1.4.1.2.1 Potencial de corrosión ( $E_c$ )**

Las medidas del  $E_c$  fueron realizadas en suspensiones con zeolita, zeolita intercambiada con iones cerio (ZCe) y lantano (ZLa), una mezcla de zeolita intercambiada con iones cerio y fosfato de zinc (ZCePZ) y una mezcla de zeolita modificada con iones lantano y fosfato de zinc (ZLaPZ). Los valores de pH de las suspensiones de zeolita y ZCe fueron 4,40 y 5,25, respectivamente, mientras que el de la ZCePZ se desplazó hacia 6,5, más adecuado para una eficiente protección del sustrato de acero. Los pH de las suspensiones de ZLa y ZLaPZ fueron 6,02 y 6,78, respectivamente. La adición del fosfato de zinc, en ambos casos, elevó el pH de la suspensión en una unidad aproximadamente.

La Figura B.1.15 muestra el registro de  $E_c$  medido en probetas de acero SAE 1010 para las primeras cuatro horas de inmersión en las distintas suspensiones de pigmentos utilizando NaCl 0,05 M como electrolito soporte; en todos los casos la última medida fue realizada a las veinticuatro horas de exposición.



**Figura B.1.15 - Potencial de corrosión del acero SAE 1010 en: a) suspensiones de fosfato de cinc (PZ) Zeolita, zeolita intercambiada con iones cerio (ZCe), zeolita intercambiada y fosfato de cinc (ZCePZ), y b) zeolita intercambiada con iones lantano (ZLa) y zeolita intercambiada y fosfato de cinc (ZLaPZ) en NaCl 0,05M.**

En la Figura B.1.15a se observa que, en todos los casos, en general, el potencial de corrosión del acero se desplazó hacia valores más negativos inmediatamente después de sumergirlo en las distintas suspensiones. Luego de 4 h de inmersión, el acero en suspensiones que contenían zeolitas adquirió potenciales más positivos que aquel en suspensión de fosfato de cinc. El potencial alcanzado depende, en última instancia, del tipo de película protectora formada.

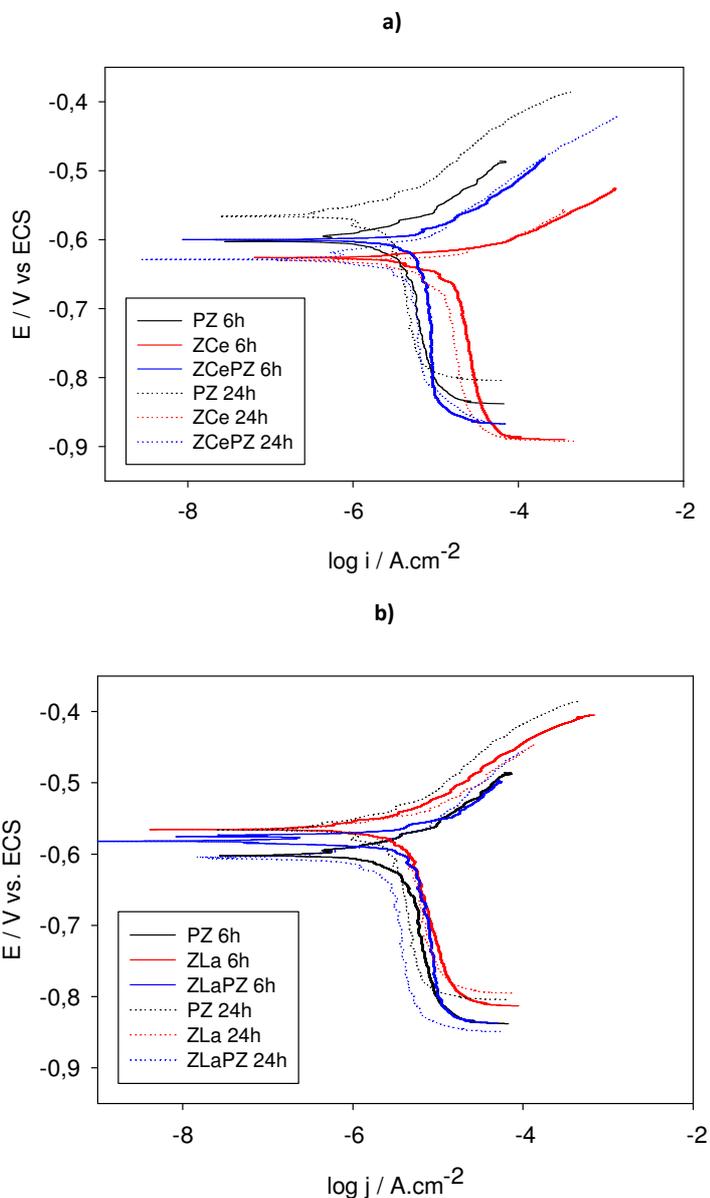
Las suspensiones de zeolita y la mezcla ZCePZ son las que, a las 24 h de exposición, obtuvieron los valores de potencial más positivos respecto a las probetas inmersas en las suspensiones restantes. La suspensión con PZ es la que obtuvo los valores más negativos de potencial ( $\sim -520$  mV). Luego de 24h de inmersión en la suspensión del pigmento ZCePZ, la superficie ensayada prácticamente no presentó alteraciones, sino escasos puntos del tamaño de la cabeza de un alfiler ocasionados, posiblemente, por imperfecciones preexistentes en la superficie del acero. La superficie del electrodo en suspensiones de PZ no presentó signos visibles de corrosión. En el caso de la probeta inmersa en la suspensión con zeolita, se observaron productos de corrosión adheridos. Por esta razón, este estudio debe complementarse con la determinación de las  $I_c$ .

En la Figura B.1.15b se observa que el agregado de ZLa a la solución de NaCl, provocó un desplazamiento del  $E_c$  hacia valores más positivos con respecto a las suspensiones con PZ. No se observó lo mismo en el caso de la suspensión con ZLaPZ; en este caso, se observa que la combinación de ZLa y PZ provoca un desplazamiento del potencial hacia valores más negativos.

Mediante las medidas de  $E_c$ , queda evidenciado que la ZLa pasiva el sustrato de acero al generar un desplazamiento del potencial de corrosión hacia valores más positivos con respecto al del acero inmerso en las restantes suspensiones de NaCl 0,05 M.

### 1.4.1.2.2 Curvas de polarización

Para trazar las curvas de polarización de Tafel se utilizaron como electrolito las suspensiones de las zeolitas intercambiadas con iones cerio y lantano en NaCl 0,5M, como se mencionara en el Capítulo 4 de la Sección A (Figura B.1.16).



**Figura B.1.16– Curvas de Tafel del electrodo de acero SAE 1010 en suspensiones de: a) PZ, ZCe y ZCePZ y b) PZ, ZLa y ZLaPZ a 6 y 24 h de inmersión.**

Del análisis de las curvas de polarización (Figura B.1.16a), pigmentos modificados con cerio, puede deducirse que la reacción catódica se encuentra más polarizada que la reacción anódica para todos los casos ya que se observó una zona de meseta en la densidad de corriente. Ello confirma la acción de los iones cerio y lantano como inhibidores catódicos. Puede observarse que, prácticamente, no existen diferencias entre las medidas obtenidas a las 6 y 24 h para las mismas suspensiones, aunque es notable que tanto las corrientes de

reducción como las corrientes anódicas, son más bajas para la suspensión de zeolita intercambiada y PZ. El PZ mejoró la protección anticorrosiva provocando una disminución aún mayor de la corriente catódica y se observó un efecto similar en la reacción anódica a las 24 h de inmersión.

Todas las curvas de inhibición de la reacción de oxígeno (Figura B.1.16b), pigmentos modificados con lantano son similares, exceptuando la de ZLaPZ a las 24 h. Esta última exhibió la corriente de reducción más baja, aunque la corriente anódica más alta. Las corrientes anódicas más bajas, se observaron para ZLa en todo el período de ensayo.

De las curvas se obtuvieron los valores de  $I_c$  y  $R_p$  que se observan la Tabla B.1.5.

**Tabla B.1.5 –  $I_c$  y  $R_p$  para las suspensiones luego de 6 y 24 hs de inmersión**

	PZ		Zeolita		ZCe (1g)		ZCePZ	
	6h	24h	6h	24h	6h	24h	6h	24h
$R_p / k\Omega.cm^2$	22,8	19,1	0,8	1,1	8,1	10,6	23,2	21,0
$I_c / \mu A.cm^{-2}$	3,2	3,8	99,0	70,4	9,5	7,3	3,3	3,7

Se realizaron asimismo curvas para una suspensión de ZCe de mayor cantidad que la anterior (se utilizaron en este caso 3g de ZCe). Ambas suspensiones de zeolita intercambiada con iones cerio presentaron buen comportamiento con resultados similares entre sí, denotando que la resistencia del metal a ser polarizado es independiente de la cantidad de zeolita presente. En la Tabla B.1.6 se observan los valores de  $I_c$  y  $R_p$  que se obtuvieron de las curvas.

**Tabla B.1.6 –  $I_c$  y  $R_p$  para las suspensiones de ZCe (3g) luego de 6 y 24 hs de inmersión**

	ZCe (3g)	
	6h	24h
$R_p / k\Omega.cm^2$	8,3	8,6
$I_c / \mu A.cm^{-2}$	9,3	9,0

De las curvas se obtuvieron, asimismo, los valores de  $I_c$  y  $R_p$  para las suspensiones con lantano que se observan la Tabla B.1.7, siendo todos los valores obtenidos muy similares, indicando que podría utilizarse la zeolita intercambiada con La(III) en reemplazo del PZ.

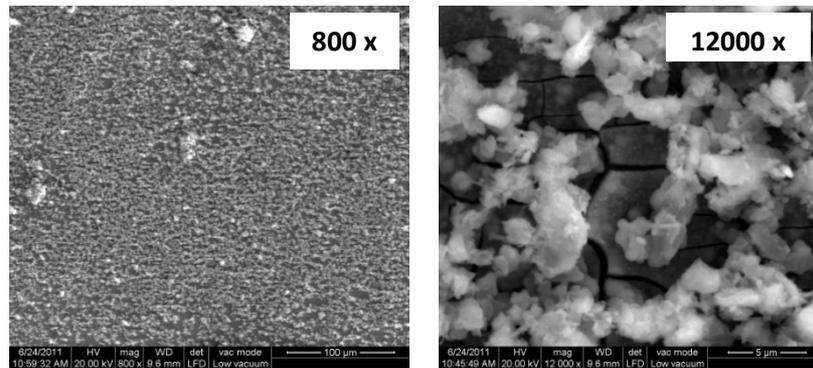
**Tabla B.1.7 –  $I_c$  y  $R_p$  para las suspensiones luego de 6 y 24 hs de inmersión**

	PZ		ZLa		ZLaPZ	
	6h	24h	6h	24h	6h	24h
$R_p / k\Omega.cm^2$	22,8	19,1	27,2	37,2	10,3	39,1
$I_c / \mu A.cm^{-2}$	3,2	3,8	2,5	1,9	4,6	1,2

### 1.4.1.3 Análisis de superficie

Se observó, mediante MEB, la superficie de las diversas probetas sumergidas en las diferentes suspensiones de pigmento con NaCl 0,05 M.

La Figura B.1.17 presenta una vista panorámica de la superficie de acero expuesta a una suspensión de zeolita intercambiada con cerio de la cual se realizaron análisis EDX cuali y cuantitativos.



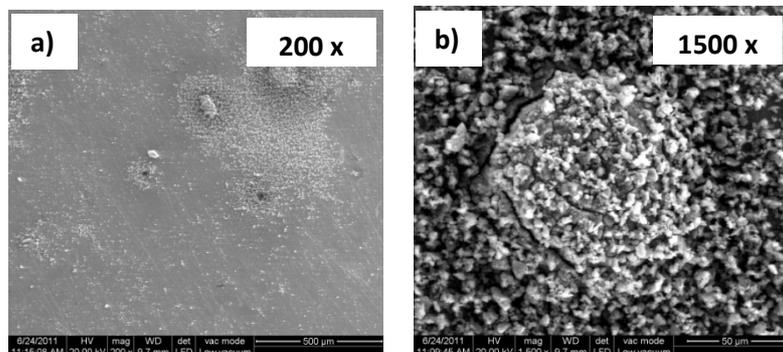
**Figura B.1.17 - Superficie de acero expuesta a una suspensión de ZCe en NaCl 0,05M**

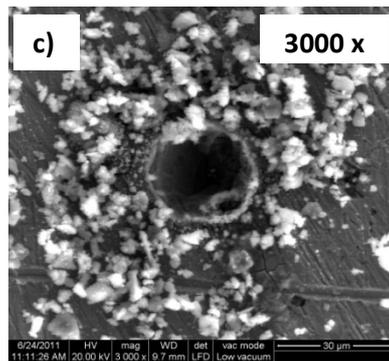
La película agrietada que se observa por debajo de las aglomeraciones, tiene en su composición un contenido de Ce de 26,0%, 4,6% de silicio y cantidades menores al 1,0 % de sodio, magnesio, calcio y aluminio, siendo el resto hierro.

La aglomeración de esferas sobre la película agrietada presenta la siguiente composición: 20,9% silicio asociado a la zeolita, 17,4% de cerio, 3,0% de carbono y cantidades menores al 1,0% de sodio, magnesio y aluminio. Pequeños rastros de cloruros (menores al 0,2%) fueron detectados en la capa formada.

La Figura B.1.18a presenta una vista de bajo aumento de la superficie de acero expuesta a una suspensión de ZCePZ de la cual se realizaron análisis EDX cuali y cuantitativos. Puede observarse la homogeneidad de la película formada, la que tenía un alto contenido de óxido de hierro.

Con aumentos superiores, se visualizaron cráteres y aglomeraciones de partículas (Figura B.1.18b y c) sobre los cuales se hicieron, asimismo, análisis EDX.



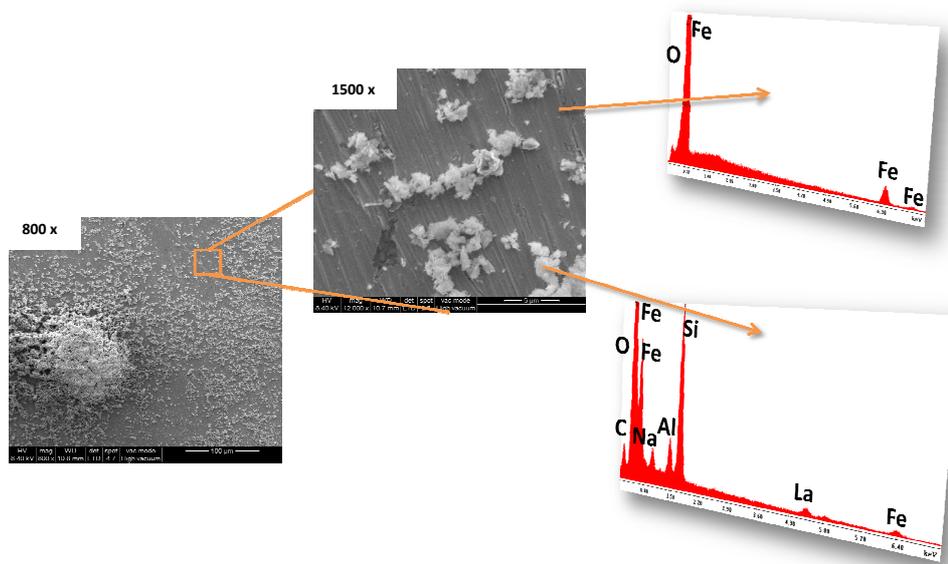


**Figura B.1.18 – a) Superficie de acero expuesta a una suspensión de zeolita + PZ, b) aglomeraciones y c) cráteres**

La Figura B.1.18b presenta formaciones globulares de óxido de hierro con partículas depositados sobre el mismo que parecerían disminuir su crecimiento. El análisis EDX revela la presencia, en estas partículas, de pequeñas cantidades de zinc y fósforo y cantidades menores de silicio, asociado a la zeolita.

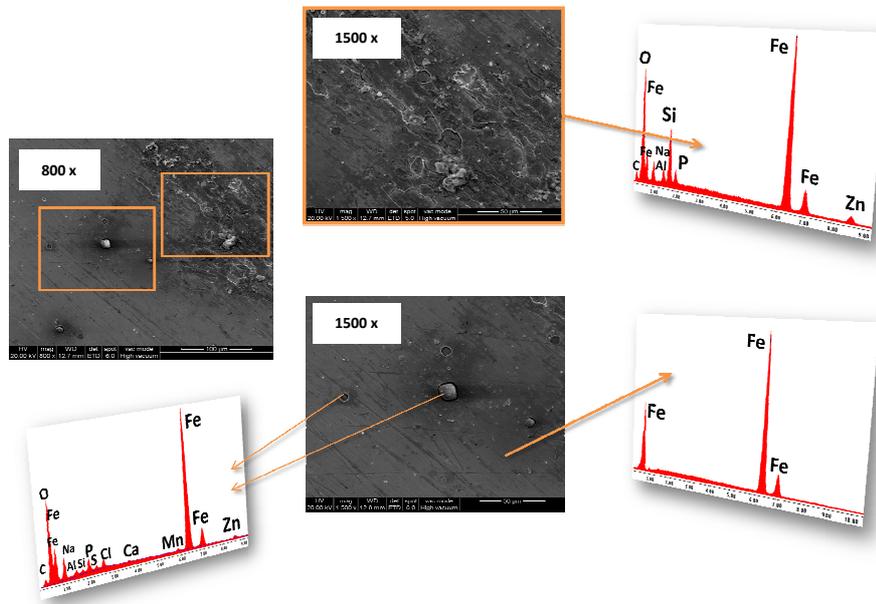
Se realizó de igual modo un análisis EDX en el borde de la picadura (B.1.18c) para determinar su composición. Este denotó un alto contenido de hierro y cantidades menores de sodio, silicio y zinc, además de oxígeno. Dentro de la picadura se determinó un alto contenido de hierro y bajo contenido de oxígeno, indicando que la misma podría atravesar la película que recubre el acero.

Las Figuras B.1.19 y B.1.20 presentan micrografías SEM y análisis EDX sobre un panel de acero luego de 24 h de inmersión en la solución NaCl 0,05M con ZLa y ZLaPZ, respectivamente.



**Figura B.1.19 – Micrografía MEB y análisis EDX sobre un panel de acero luego de 24 h de inmersión en la suspensión de ZLa en NaCl 0,05M.**

En las fotografías de la Figura 10 se observan formaciones con alto contenido de Si sobre una película delgada, ya que se observan las líneas del lijado superficial. Parece que estas formaciones silicias crecieran en zonas con mayor probabilidad de corrosión y, de alguna manera, impedirían un mayor crecimiento de los óxidos. En la micrografía de 800X se aprecia una formación globular recubierta de material de naturaleza silícea aportado por la zeolita, con de La (15,6%).



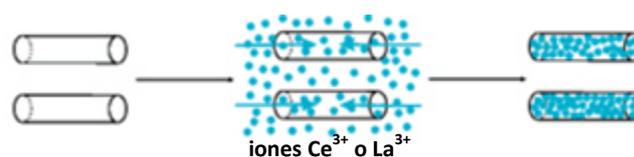
**Figura B.1.20 – Micrografía MEB y análisis EDX sobre un panel de acero luego de 24 h de inmersión en suspensiones de ZLaPZ en NaCl 0,05M.**

En el caso de la Figura B.1.20 no se observa la presencia de las partículas de naturaleza silícea, debido tal vez a una reducción un poco mayor de la velocidad de corrosión por la presencia conjunta de lantano y fosfato de zinc.

## 1.4.2 Haloisitas modificadas

### 1.4.2.1 Caracterización de la haloisita modificada

Como se describió en la sección de revisión bibliográfica, se modificaron los aluminosilicatos con iones de cerio y de lantano de modo de estudiar su capacidad inhibidora de la corrosión para ser luego incorporados en la formulación de pinturas anticorrosivas.



**Figura B.1.21 – Adsorción de iones cerio o lantano en la haloisita**

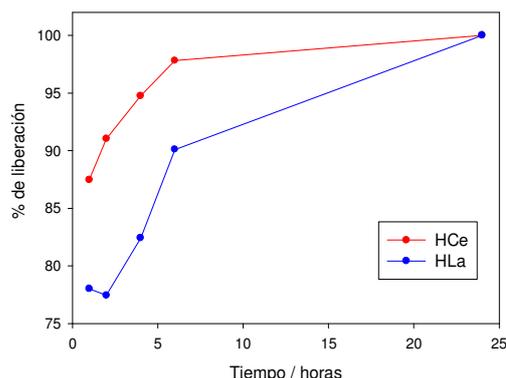
#### 1.4.2.1.1 Capacidad de adsorción de las halloisitas

La capacidad de adsorción de la halloisita de iones cerio y lantano se muestran en la Tabla B.1.8. Los resultados obtenidos mediante ambas técnicas (gravimetría e ICP-Masa) arrojaron resultados que se encuentran en el mismo orden de magnitud. Tampoco se observaron diferencias significativas entre la capacidad de adsorción de iones cerio y iones lantano; ello se condice con el radio iónico similar que presentan ambos elementos, propiedad que influye en la selectividad que presentan estos minerales para adsorber iones.

**Tabla B.1.8 - Capacidad de adsorción de iones cerio y lantano determinado mediante diferentes técnicas.**

mg Ce <sup>3+</sup> / g pigm		mg La <sup>3+</sup> / g pigm	
ICP	Gravimetría	ICP	Gravimetría
147,4	180,0	156,8	137,0

El porcentaje de liberación de iones pasivantes al ser expuestos a un medio agresivo (NaCl), fue determinado como se detallara en el Capítulo 4 de la Sección A. La cantidad de cerio y lantano liberado en el tiempo fue determinado mediante ICP-Masa según se muestra en la Figura 3.



**Figura B.1.22 – Perfiles de liberación de iones cerio y lantano de la halloisita en contacto con una solución de NaCl 1M, HC: Halloisita-Ce, HL: Halloisita -Lantano.**

A cortos períodos de exposición prácticamente entre el 80 y 90 % de los iones son liberados de los pigmentos. Este efecto es positivo ya que el comportamiento inteligente del pigmento permite la liberación del agente activo hacia el sustrato reteniendo parte de los iones agresivos.

Mediante espectroscopía (FTIR), pudo, asimismo, observarse la capacidad de absorción de iones lantano y cerio de la halloisita, lo que se observa a través de la absorbancia a similares longitudes de onda tanto para el ion pasivante como para el silicato modificado. Las líneas en las gráficas señalan los picos coincidentes de la halloisita con la halloisita modificada (---) y, asimismo, el ion pasivante (cerio o lantano) y la halloisita modificada (- -).

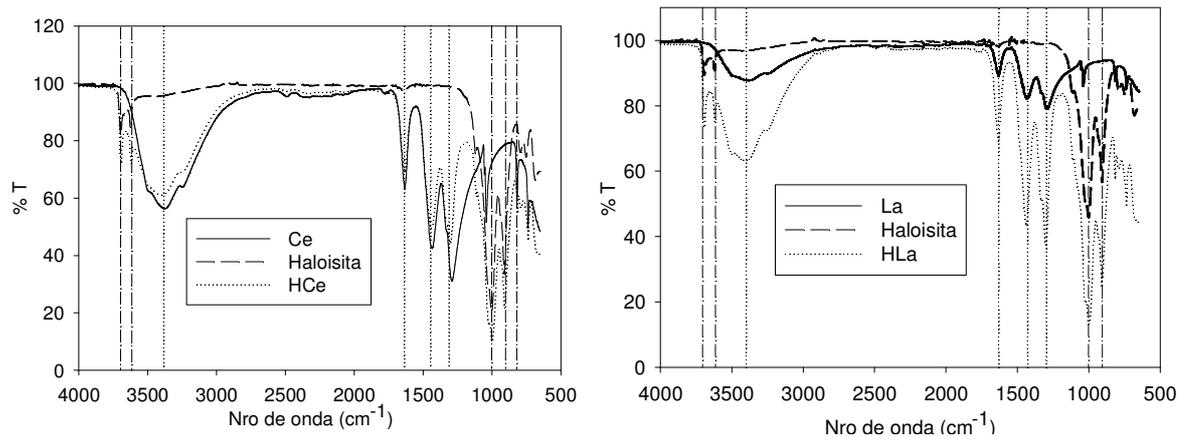


Figura B.1.23 - FTIR de la halloysita natural y modificada con a) iones cerio y b) lantano

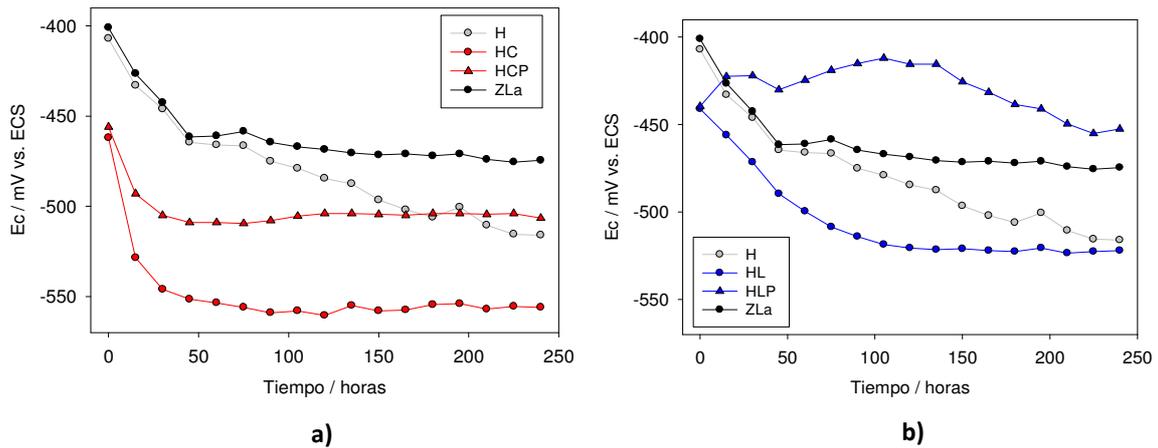
#### 1.4.2.2 Estudios electroquímicos en suspensiones

Luego de intercambiar las haloisitas con iones pasivantes cerio y lantano, se determinó la eficiencia anticorrosiva de los pigmentos mediante técnicas electroquímicas como potencial de corrosión, curvas de polarización y cálculo de velocidades de corrosión ( $I_c$ ) y resistencia a la polarización ( $R_p$ ).

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

La Figura B.1.24 muestra el registro de  $E_c$  medido en probetas de acero SAE 1010 para las primeras cuatro horas de inmersión en suspensiones con NaCl 0,05 M como electrolito soporte.

Las medidas del  $E_c$  fueron realizadas en suspensiones con haloisita (H), haloisita intercambiada con iones cerio (HC) y lantano (HL), una mezcla de haloisita intercambiada con iones cerio y fosfato de zinc (HCP) y una mezcla de haloisita intercambiada con iones lantano y fosfato de zinc (HLP). El pH de la suspensión de haloisita es 9,45 y de estas modificadas con cerio y lantano son 7,37 y 6,74 respectivamente. Luego de la adición del fosfato de zinc, el pH de las suspensiones de haloisitas modificadas con cerio y lantano son 7,01 y 7,42, respectivamente. Se presentan, asimismo, las medidas realizadas para la suspensión con ZLa a modo de efectuar comparaciones, ya que, comparada con la ZCe, fue la que brindó mejores resultados.

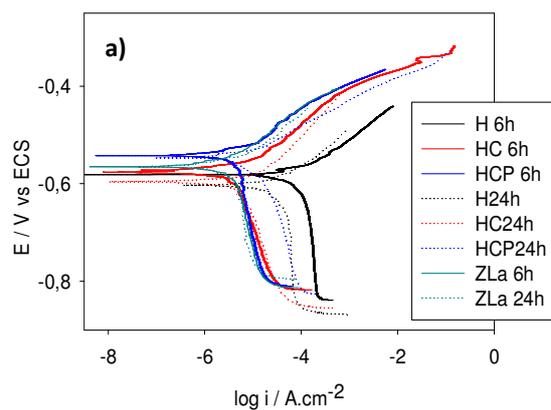


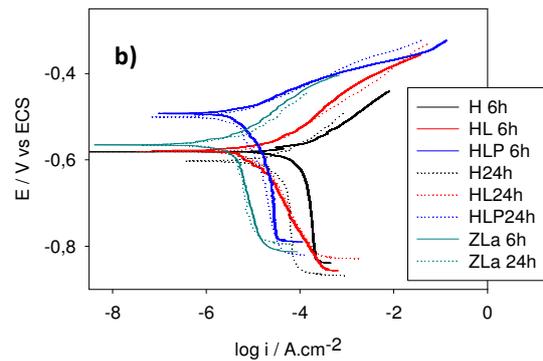
**Figura B.1.24 - Potencial de corrosión en función del tiempo de exposición y del ion pasivante utilizado**

Todas las suspensiones preparadas presentaron un mayor efecto pasivante del sustrato de acero con respecto a probetas sumergidas en el electrolito soporte donde los valores de  $E_c$  caen rápidamente a  $-600$  mV. De la Figura 5a se concluye que la zeolita intercambiada con iones lantano (ZLa) presentó mejor comportamiento que las suspensiones que contienen cerio como ion pasivante. De todas las suspensiones, la que contenía haloisita modificada con iones lantano y fosfato de zinc (HLP) (Figura 5b) fue la que mejor resultados arrojó.

**1.4.2.2.2 Curvas de polarización**

Para trazar las curvas de polarización de Tafel se utilizaron como electrolito las suspensiones de las zeolitas intercambiadas con iones lantano en NaCl 0,5M, como se mencionara en la sección de revisión de bibliografía.





**Figura B.1.25 – Curvas de Tafel del electrodo de acero SAE 1010 en suspensiones de: a) halloysita (H), halloysita modificada con iones cerio (HC) y su mezcla con PZ (HCP) y b) halloysita modificada con iones lantano (HL) y su mezcla con PZ (HLP).**

Del análisis de las curvas de polarización pudo deducirse nuevamente que, en general, la reacción catódica se encuentra más polarizada que la reacción anódica (Cáp. 3 de la Secc. A). Tanto las curvas catódicas como las de disolución del metal fueron, generalmente, similares para cada suspensión tanto a las 6 como a las 24h de ensayo. La excepción se observó para la suspensión de HCP, para la cual la corriente catódica aumentó luego de 24 h. En general, la incorporación de los cationes pasivantes disminuyó tanto la corriente anódica como la catódica.

De las curvas se obtuvieron los valores de  $I_c$  y  $R_p$  que se observan la Tabla B.1.9. De los valores registrados, en comparación con la suspensión de ZLa, ninguna presentó valores de  $I_c$  inferiores a ésta, aunque sí del mismo orden de magnitud como se observa para las suspensiones HC, HL y HLP a las 24h de ensayo.

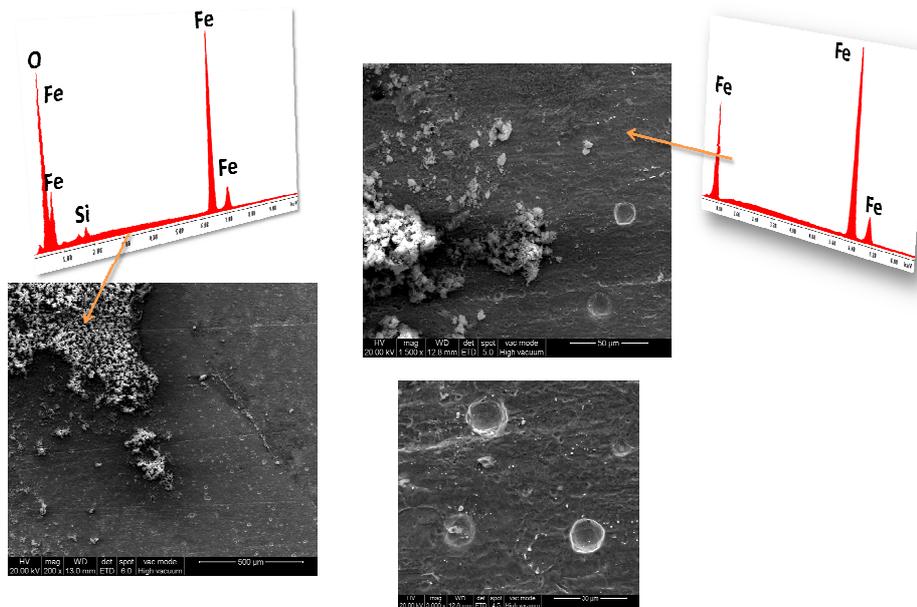
**Tabla B.1.9 –  $I_c$  y  $E_c$  para las suspensiones luego de 6 y 24 hs de inmersión**

	ZLa		H		HC		HL		HCP		HLP	
	6h	24h	6h	24h	6h	24h	6h	24h	6h	24h	6h	24h
$R_p / k\Omega.cm^2$	27,2	37,2	0,4	0,9	26,8	10,4	4,3	20,2	29,8	2,8	4,2	22,1
$I_c / \mu A.cm^{-2}$	2,5	1,9	124,1	52,8	2,7	4,5	10,4	9,5	3,7	17,6	10,6	8,2

#### 1.4.2.3 Análisis de superficie

Mediante microscopía electrónica de barrido, se observó la superficie de las diversas probetas sumergidas durante 24 h en las diferentes suspensiones con NaCl 0,05M como electrolito soporte.

La Figura B.1.26 presenta micrografías SEM y análisis EDX sobre un panel de acero luego de 24 h de inmersión en la suspensión en NaCl 0,05M de halloysita. Sobre la probeta de acero inmersa en la suspensión, se observa la formación de un film delgado de óxido de hierro con discontinuidades (pequeños huecos de 15 $\mu$  de diámetro). Por sobre este film, se observan aglomeraciones no uniformemente distribuidas, que contienen silicio.



**Figura B.1.26 – Micrografía SEM y análisis EDX sobre un panel de acero luego de 24 h de inmersión en la solución NaCl 0,05M con haloisita (H).**

A continuación se presentan micrografías SEM y análisis EDX sobre un panel de acero luego de 24 h de inmersión en la suspensión de NaCl 0,05M con halloysita modificada con iones cerio (Figura B.1.27) e iones lantano (Figura B.1.28). Sobre la probeta de acero inmersa en la suspensión de HC se observa la formación de un film delgado de óxido de hierro con los trazos de las líneas de lijado. Por sobre este film, se observan aglomeraciones distribuidas uniformemente, que contienen silicio, aluminio y cerio. En la Figura B.1.28, se observa un film uniforme de base que contiene lantano y un film discontinuo sobre éste donde se detecta halloysita.

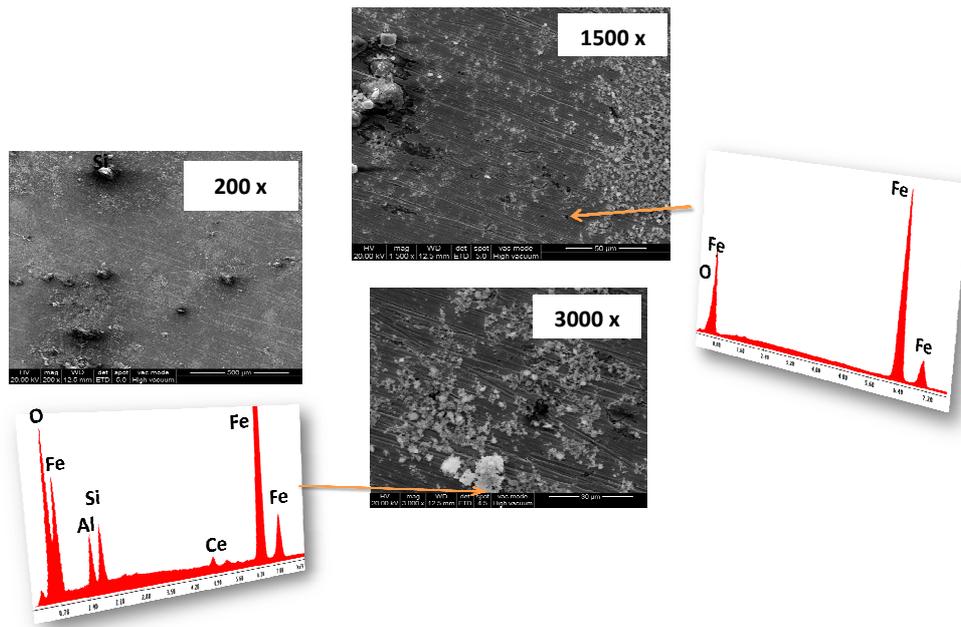


Figura B.1.27 – Micrografía SEM y análisis EDX sobre un panel de acero luego de 24 h de inmersión en la solución NaCl 0,05M con haloisita modificada con iones cerio (HC).

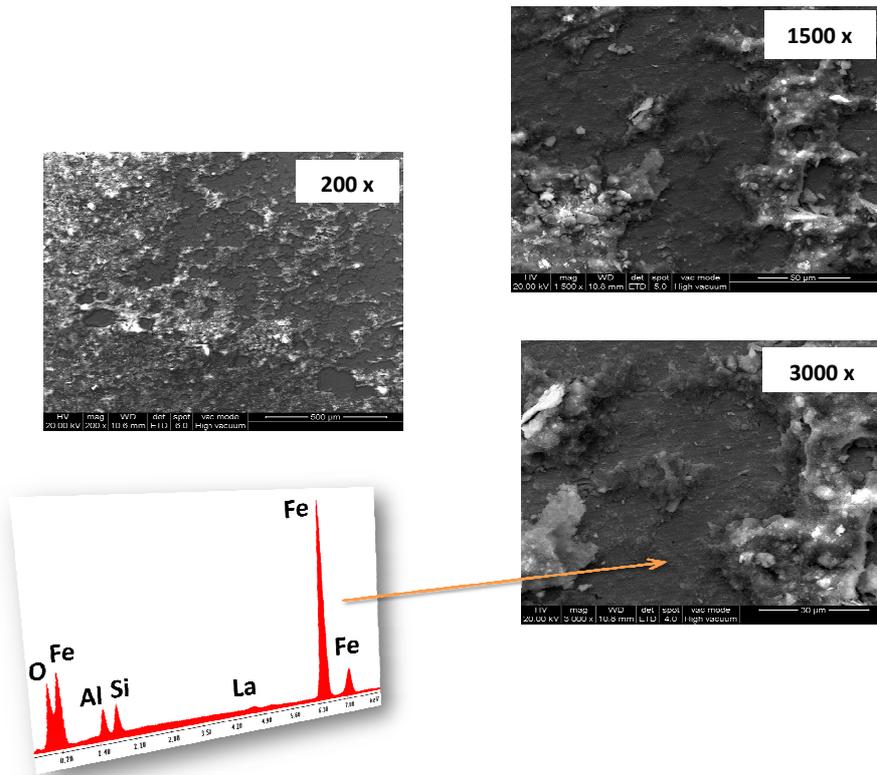


Figura B.1.28 – Micrografía SEM y análisis EDX sobre un panel de acero luego de 24 h de inmersión en la solución NaCl 0,05M con halloysita modificada con iones lantano (HL).

Las Figuras B.1.29 y B.1.30 muestran la superficie de acero inmersa en suspensiones que contienen las halloysitas modificadas más fosfato de zinc.

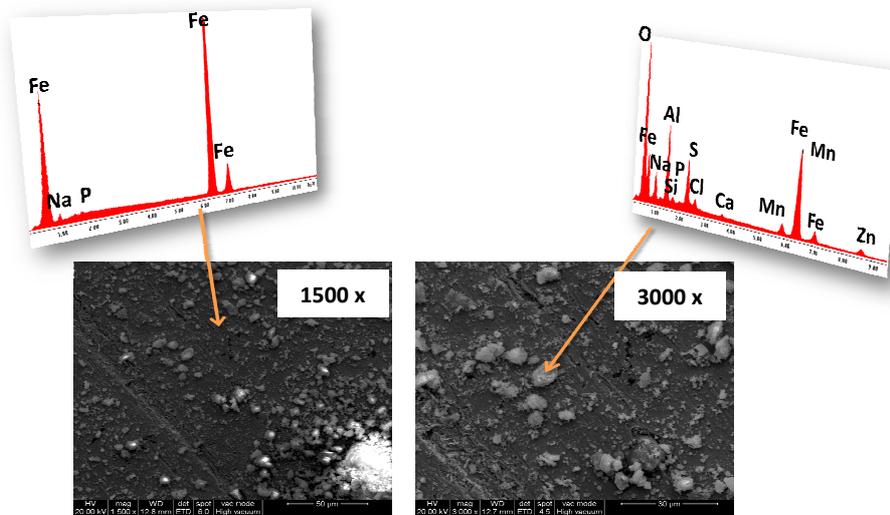


Figura B.1.29 – Micrografía SEM y análisis EDX sobre un panel de acero luego de 24 h de inmersión en la solución NaCl 0,05M con halloysita modificada con iones cerio (HC) + PZ.

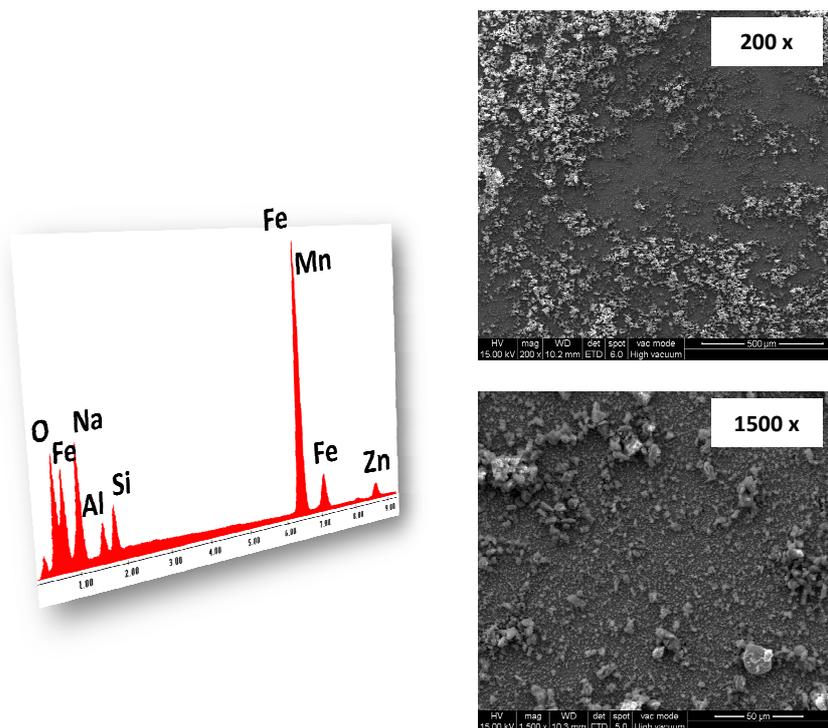


Figura B.1.30 – Micrografía SEM y análisis EDX sobre un panel de acero luego de 24 h de inmersión en la solución NaCl 0,05M con halloysita modificada con iones lantano (HL) + PZ.

Ambas figuras presentan un delgado film con aglomeraciones que presentan silicio y aluminio y en donde, asimismo, se observa la presencia de fósforo y zinc.

### 1.5 Conclusiones del capítulo

1. Los iones Ce(III) y La(III) producen una notable disminución de la velocidad de corrosión del acero SAE 1010 en soluciones de cloruro. Mientras que un aumento de la concentración de nitrato de cerio más allá de  $2,30 \times 10^{-4}$  M no conduce a una mayor inhibición de la corrosión del acero, tampoco lo hace un aumento de la concentración de nitrato de lantano más allá de  $9,9 \times 10^{-5}$  M.

2. La película protectora formada sobre el acero inmerso en soluciones que contienen nitrato de cerio era de aspecto granulado, constituida básicamente por oxihidróxidos de hierro, con algo de Ce (~1,3%). Sobre esta película se detectaron acumulaciones importantes de compuestos de cerio con morfología de varillas, mostrando tendencia al picado, particularmente, a las concentraciones más altas. Por otro lado, la película protectora formada sobre el acero inmerso en soluciones de nitrato de lantano en cloruro de sodio, era de aspecto homogéneo a medida que la concentración de lantano fue en incremento.

3. Los silicatos naturales seleccionados fueron capaces de ser utilizados como "carriers" de los iones pasivantes cerio y lantano. En base a su comportamiento inteligente, al liberar los iones Ce(III) y La(III) al ponerse en contacto con iones agresivos, tanto la zeolita ensayada (mezcla de mordenita y heulandita), como la halloysita, resultarían competentes para ser introducidos en la película de pintura.

4. La película protectora formada sobre el acero inmerso en las suspensiones con zeolita modificada con iones cerio, presentaron una película agrietada con aglomeraciones sobre ella con un contenido de cerio inferior al detectado en la película base. Sobre el acero inmerso en la suspensión con mezcla de zeolita modificada con iones cerio y fosfato de zinc, pudo observarse la homogeneidad de la película formada con un alto contenido de óxido de hierro, y se visualizaron cráteres y aglomeraciones de partículas. Sobre la probeta de acero inmersa en la solución con zeolita modificada con iones lantano se observó la formación de un film uniforme y delgado de óxido de hierro sin discontinuidades con aglomeraciones distribuidas más o menos uniformemente. Para el caso de la mezcla zeolita-lantano con fosfato de zinc se visualizó asimismo la formación de un film uniforme y delgado, aunque, a diferencia del caso anterior, no se observan aglomeraciones sobre esta película. La superficie del acero inmerso en soluciones que contenían halloysita modificada (con iones cerio o lantano) y su mezcla con PZ, era de aspecto granulado, constituida básicamente por oxihidróxidos de hierro, con algo de Ce o La.

### BIBLIOGRAFÍA DEL CAPÍTULO B.1

1. H.Landheiser, *Electrical and electrochemical measurements as predictors of corrosion at the metal-organic coating interface*. Prog. Org. Coat., **7**: p. 79-104. 1979
2. Bittner, A., J. of Coatings Technology, **61**(777): p. 14-118. 1989.
3. Casarett and Doull's, *The basic science of poisons*.
4. Gerhard, A. and A. Bittner, J. of Coatings Technology, **58**(740): p. 59-65. 1986.
5. R.Fabre and R.Truhaut, *Toxicología*. 1976.
6. Romagnoli, R. and V.F. Vetere, Corrosion (NACE), **51**(2): p. 116-123. 1995.
7. T.Gossek and J.Bricker, *Principles of clinical toxicology*. 1990.

8. Bernal, S., et al., *Lanthanide salts as alternative corrosion inhibitors*. Journal of Alloys and Compounds, **225**(1–2): p. 638-641. 1995.
9. Ballmoos, R.v., *Collection of Simulated XRD powder patterns for zeolites*. 1984.
10. Giannetto, G., *Trabajo de ascenso a Profesor Asociado*. 1987.
11. Levis, S.R. and P.B. Deasy, *Characterisation of halloysite for use as a microtubular drug delivery system*. International Journal of Pharmaceutics, **243**(1–2): p. 125-134. 2002.
12. Welcher, F.J., *Organic Analytical Reagents*. Vol. Volume I, New York USA: D. Van Nostrand Company Inc. 1948.

## PINTURAS

### Formulación, elaboración, aplicación y evaluación

#### 2.1 Elaboración de pinturas anticorrosivas

Los pigmentos sólidos fueron incorporados al medio líquido (resina y solvente) para obtener un producto final donde el pigmento esté distribuido uniformemente en el medio. La dispersión en molino a bolas fue realizada durante 24 horas para lograr un grado de dispersión adecuado, añadiendo a la preparación un agente dispersante y humectante de pigmentos, un agente humectante de sustrato y un nivelante [1]. Debido a que las resinas alquídicas requieren la presencia de agentes secantes (sales orgánicas de cobalto y/o de calcio) para acelerar las reacciones de secado, estos aditivos fueron agregados inmediatamente antes de pintar [2]. Las soluciones del aditivo secante empleadas fueron octoato de cobalto 12%v/v y octoato de calcio con 6%v/v que fueron agregados al 0,1% y 0,5% de la formulación total de pintura respectivamente.

##### 2.1.1 Formulación de las mezclas pigmentarias

Elegidos los pigmentos complementarios, la mezcla pigmentaria fue formulada con el pigmento anticorrosivo estudiado. En todos los casos, como se mencionara en un capítulo anterior, el volumen de pigmento anticorrosivo fue de 30% sobre el volumen total de [3-6]La composición de las mezclas pigmentarias puede verse en la Tabla B.2.1.

**Tabla B.2.1 - Composición de las mezclas pigmentarias (% en volumen)**

Componentes	PZ1	PZ2	C1	C2	L1	L2	HC	HCP	HL	HLP
Fosfato de cinc	30,0	10,0	--	10,0	--	10,0	--	10,0	--	10,0
Zeolita - Cerio	--	--	30,0	20,0	--	--	--	--	--	--
Zeolita - Lantano	--	--	--	--	30,0	20,0	--	--	--	--
Haloisita - Cerio	--	--	--	--	--	--	12,2	1,8	--	--
Haloisita - Lantano	--	--	--	--	--	--	--	--	12,2	1,8
Sulfato de bario	29,2	35,2	29,2	29,2	29,2	29,2	38,1	34,3	38,1	34,3
Dióxido de titanio	11,6	19,6	11,6	11,6	11,6	11,6	11,6	19,6	11,6	19,6
Talco	29,2	35,2	29,2	29,2	29,2	29,2	38,1	34,3	38,1	34,3

Debido a que las haloisitas son capaces de contener mayor cantidad de iones cerio y lantano que las zeolitas, las haloisitas fueron incorporadas a la formulación, considerando que liberen el mismo contenido de iones pasivantes que las zeolitas (pinturas HC y HL), con lo cual en estos casos la concentración de pigmento anticorrosivo fue de 12,2%. Por otro lado, en las pinturas con fosfato de cinc al 10%, se añadió a la mezcla pigmentaria una cantidad de haloisita modificada considerada como aditivo menor a 2,0% (HCP y HLP).

### 2.1.2 PVC, CPVC, densidad y absorción de aceite de las mezclas pigmentarias

Los valores de absorción de aceite y la densidad de la formulación pigmentaria determinados y los valores de CPVC y PVC y los volúmenes de resina para completar la formulación de las pinturas, puede observarse en la Tabla B.2.2 a continuación.

**Tabla B.2.2 - Densidad y absorción de aceite de los pigmentos anticorrosivos PVC y CPVC de las mezclas pigmentarias y volumen de resina cada 100 ml de mezcla pigmentaria según la relación PVC/CPVC**

PVC/CPVC	Mezcla pigmentaria	Densidad (g.cm <sup>-3</sup> )	Abs. Aceite (ml/g)	CPVC	PVC	Volumen de resina (ml)/ 100 ml de mezcla pigmentaria
0,8	PZ1	3,53	0,23	0,55	0,44	127,3
0,7	PZ1				0,38	159,8
		PZ2	3,60	0,19	0,58	0,40
0,8	C1	3,21	0,22	0,58	0,47	112,7
	C2	2,18	0,24	0,57	0,45	122,2
0,7	C1/L1	3,21	0,22	0,58	0,41	143,9
	C2/L2	3,18	0,24	0,57	0,40	150,0
0,7	HC/HL	3,40	0,21	0,59	0,41	143,9
	HCP/HLP	3,90	0,14	0,65	0,45	120,5

Como se verá más adelante en este mismo capítulo, se comprobó que la utilización de una relación PVC/CPVC de 0,7 para la formulación de los recubrimientos arrojó resultados más favorables que la utilización de una relación 0,8. Dado que los resultados obtenidos para el caso de zeolitas modificadas con iones cerio no resultó en una mejora de la capacidad anticorrosiva de los recubrimientos, no se formularon pinturas con una relación PVC/CPVC=0,8 con zeolitas modificadas con iones lantano y haloisitas modificadas con ambos iones pasivantes.

El valor de absorción de aceite de la mezcla pigmentaria con la zeolita o la haloisita modificadas con iones lantano y su densidad, no variaron con respecto al de la mezcla que contenía zeolita intercambiada con iones cerio.

### 2.1.3 Formulaciones de las pinturas

Las formulaciones completas de las pinturas se presentan en la Tabla B.2.3.

**Tabla B.2.3 - Composición de las pinturas (% en volumen)**

PVC/CPVC	0,8		0,7		0,7		0,7		0,7		
Componentes	PZ1-0,8	C1-0,8	C2-0,8	PZ1-0,7	PZ2-0,7	C1-0,7	C2-0,7	L1	L2	HC/HL	HCP/HLP
Mezcla pigmentaria	25,5	29,6	28,5	23,1	25,0	24,9	24,1	24,9	24,1	25,0	28,5
Resina (1:1)*	35,7	33,7	34,3	36,9	37,5	36,0	36,4	36,0	36,4	35,9	34,3
Solvente	38,8	36,7	37,2	40,0	37,5	39,1	39,5	39,1	39,5	39,1	37,3

\*diluída al 50%

Los aditivos fueron añadidos en todas las formulaciones durante la preparación de las pinturas y antes de su aplicación, según la recomendación del fabricante. El humectante y dispersante se añadieron durante la preparación de la pintura en un 1% en peso del total de la formulación y el humectante del sustrato y el nivelante se añadieron en igual proporción antes de pintar. Asimismo, se agregaron como secantes: 0,1% de octoato de cobalto y 0,5% de octoato de calcio, sobre el total de la formulación en peso.

## **2.2 Preparación de superficies**

A fin de limpiar los paneles de acero (7,5 x 15,0 x 0,2 cm) usados en este trabajo, en primer lugar fue realizado un arenado seco hasta un grado Sa 2 ½ (norma SIS 05 59 00, rugosidad superficial de  $20 \pm 2 \mu\text{m}$ ), y desengrasados con tolueno. El arenado seco ha sido el método más utilizado para remover los óxidos y las escamas ya que con él es posible obtener superficies sobre las cuales las pinturas adhieren bien. El método utiliza aire comprimido que imparte a las partículas abrasivas la energía cinética necesaria para que lleguen a la superficie con la fuerza y velocidad suficiente para que el impacto elimine las impurezas existentes, cualquiera sea su grado de adhesión [7-9]. Luego del arenado, se retiraron los restos de arena con pincel seco de los paneles y fueron desengrasados con tolueno.

## **2.3 Aplicación**

Las pinturas fueron aplicadas con pincel [2] sobre los paneles de acero previamente arenados y desengrasados, hasta alcanzar un espesor de película seca de  $70+10 \mu\text{m}$  en 3 capas y con un tiempo de secado entre las mismas de 24 horas. Luego, los paneles de acero pintado fueron mantenidos en ambiente de laboratorio durante 7 días antes de comenzar los ensayos.

## **2.4 Evaluación**

A continuación se presentan los resultados de los ensayos realizados en cámaras de envejecimiento acelerado y ensayos electroquímicos empleados para evaluar la capacidad anticorrosiva de los recubrimientos formulados.

### **2.4.1 Ensayos de envejecimiento acelerado**

Los resultados obtenidos en las cámaras de envejecimiento acelerado (cámaras de niebla salina y de humedad) se muestran en la Tabla B.2.4.

**Tabla B.2.4 - Grado de corrosión (ASTM D 610) y ampollado (ASTM D 714) en paneles pintados expuestos en cámara de niebla salina (ASTM B 117) y de humedad (ASTM D 2247).**

Pinturas	Cámara de niebla salina						Humedad	
	360 horas		670 horas		935 horas		96 horas	670 horas
	R <sup>a</sup>	B <sup>b</sup>	R <sup>a</sup>	B <sup>b</sup>	R <sup>a</sup>	B <sup>b</sup>	B <sup>b</sup>	B <sup>b</sup>
PZ1 - 0,8	8G	10	7G	10	4G	10	10	10
PZ1 - 0,7	10	10	10	10	9G	10	10	10
PZ2 - 0,7	10	10	8G	4M	8G	2M	2B	2B
C1 - 0,8	--	--	--	--	--	--	4M	--
C2 - 0,8	7G	6B	6G	4M	5G	4M	6M	--
C1 - 0,7	8G	10	7G	10	--	--	2B	2B
C2 - 0,7	10	10	8G	10	6G	10	2B	2M
L1	9G	10	9G	4F	9G	4M	8M	4MD
L2	9G	10	8G	8F	6G	10	6M	6M
HC	---	---	---	---	---	---	---	---
HL	---	---	---	---	---	---	---	---
HCP	10	10	9G	2MD	---	---	10	---
HLP	10	10	7G	2M	---	---	10	6S

<sup>a</sup> Grado de corrosión (R)	10	9	8	7	6	5	1
% área corroída	0	0,03	0,1	0,3	1	3	50

G: corrosión general

<sup>b</sup> Grado de ampollado (B)				
Frecuencia	Alta(D)	Alta-media(MD)	Media(M)	Baja(F)
Tamaño	10	8	6, 4	2
Comentarios	s/ampollas	Pequeñas ampollas fácilmente visualizadas	Tamaños progresivamente mayores	

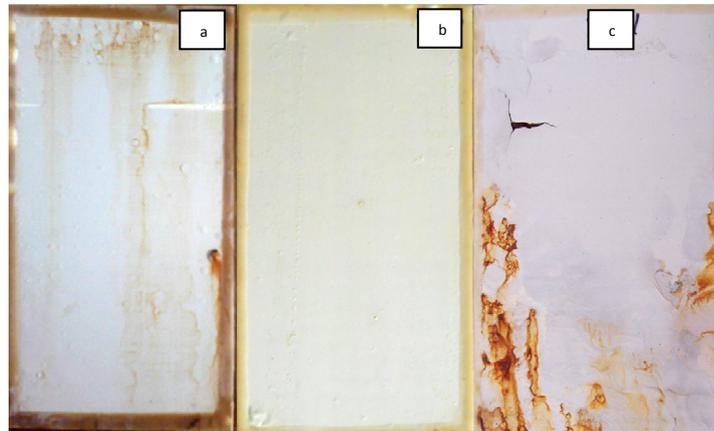
#### 2.4.1.1 Pinturas con PZ

Luego de 360 h de exposición de los paneles en cámara de niebla salina, las pinturas PZ1-0,7 y PZ2-0,7 no presentaron signos de corrosión. A diferencia de ello, la pintura con PZ al 30% formulada con una relación PVC/CPVC=0,8 (PZ1-0,8), presentó signos de corrosión.

A las 670 horas de ensayo, se visualizaron algunas otras diferencias en el comportamiento anticorrosivo de los recubrimientos. La pintura PZ1-0,7 no presentó signos de corrosión ni ampollado; sin embargo, la pintura PZ2-0,7 presentó una disminución en su capacidad protectora (R = 8G) y aún mayor fue la desmejora observada para la pintura PZ1 - 0,8 (R = 7G). Esta pérdida de protección puede estar asociada a una pérdida de adhesión del recubrimiento al sustrato metálico y/o un pobre desempeño anticorrosivo del recubrimiento dada la menor concentración de inhibidor. A las 935 h de exposición los tres recubrimientos presentaron una disminución en su performance anticorrosiva, siendo el mejor

comportamiento el de la pintura PZ1-0,7. Este ensayo evidencia que el empleo de una relación PVC/CPVC=0,7 en la formulación de las pinturas, retarda el deterioro de las mismas respecto a utilizar una relación PVC/CPVC=0,8.

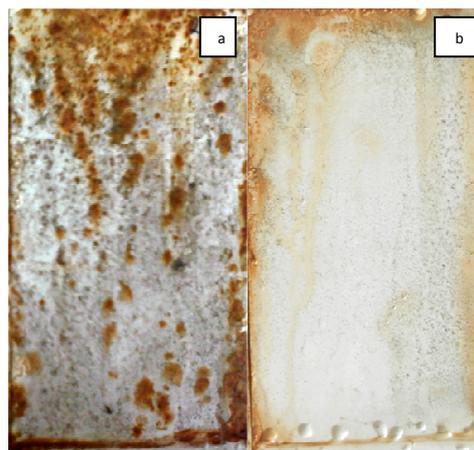
En la Figura B.2.1 se visualizan fotografías de los paneles formulados con PZ expuestos en cámara de niebla salina durante 670 h.



**Figura B.2.1 – Paneles pintados con 670h de exposición en cámara de niebla salina: a) PZ1-0,8; b) PZ1-0,7; c) PZ2-0,7**

Las pinturas PZ1 no presentaron ampollado en la cámara de humedad. Sin embargo, la pintura PZ2 presentó ampollas de gran tamaño pero de escasa densidad a lo largo de todo el período de ensayo (Tabla B.2.4).

Sobre los paneles expuestos en cámara de humedad se observaron crecimientos fúngicos. Ello fue comprobado mediante microscopía óptica y tras siembra y visualización del crecimiento de los mismos en un medio de cultivo adecuado (Figura B.2.2). La temperatura y humedad de la cámara y la fuente de fosfato provista por el recubrimiento, crearían un ambiente propicio para el crecimiento de hongos.

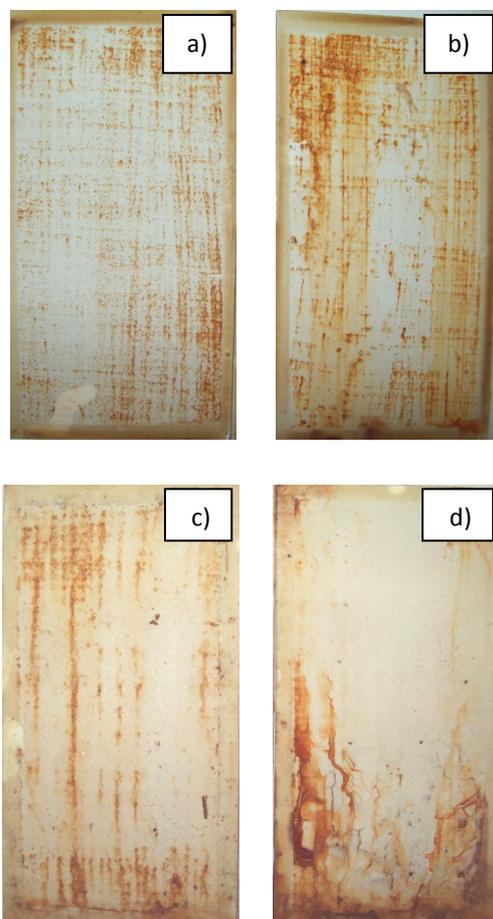


**Figura B.2.2 – Paneles pintados con 672h de exposición en cámara de humedad: a) PZ1-0,8; b) PZ1-0,7**

### 2.4.1.2 Pinturas con zeolitas modificadas con iones cerio

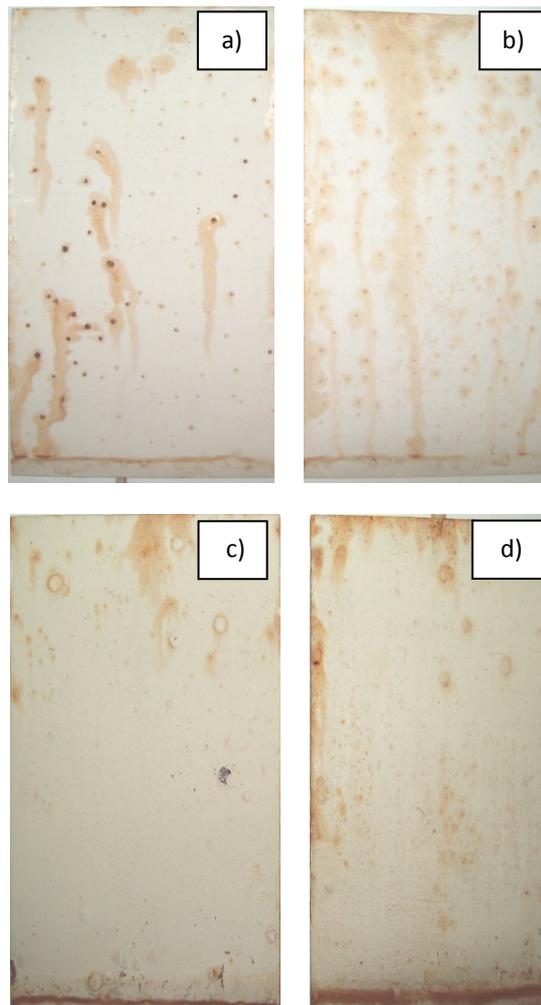
A 360 h de exposición de los paneles en cámara de niebla salina, la pintura formulada con la mezcla de PZ y de zeolita modificada con iones cerio (pintura C2) con una relación PVC/CPVC=0,7, no presentó signos de corrosión como las pinturas con fosfato de zinc PZ1-0,7 y PZ2-0,7. A diferencia de ello, las pinturas C1-0,7 y C2-0,8 presentaron signos de corrosión a las 360 h de exposición, con resultados similares al de la pintura PZ1-0,8. Los paneles con pintura C1-0,8 debieron retirarse prematuramente debido a su elevado grado de corrosión (Figura B.2.3). A las 670 h de transcurrido el período de ensayo, las pinturas C2-0,7 y PZ2-0,7 presentaron un comportamiento similar ( $R = 8G$ ) aunque inferior al de la pintura PZ1-0,7 ( $R = 10$ ), todas con comportamientos aceptables para pinturas anticorrosivas a este tiempo de exposición.

En la Figura B.2.3 se visualizan fotografías de los paneles pintados expuestos en cámara de niebla salina durante distintos tiempos de exposición.



**Figura B.2.3 – Paneles pintados expuestos en cámara de niebla salina: a) C1-0,8 (190h); b) C2-0,8 (310h); c) C1-0,7 (670h); d) C2-0,7 (935h)**

En la cámara de humedad, las pinturas que contenían zeolita modificadas con iones cerio presentaron ampollas con tamaño y frecuencia variable a lo largo de todo el período de ensayo (Figura B.2.4). En estos paneles no se observó crecimiento fúngico como en el caso de los recubrimientos formulados con PZ.



**Figura B.2.4 – Paneles pintados expuestos en cámara de humedad: a) C1-0,8 (96h); b) C2-0,8 (96h); c) C1-0,7 (670h); d) C2-0,7 (670h)**

#### **2.4.1.3 Pinturas con zeolitas modificadas con iones lantano**

A las 360 h de exposición de los paneles en cámara de niebla salina, las pinturas con zeolita intercambiada con iones lantano, L1 y L2, presentaron signos de corrosión a diferencia de las pinturas con fosfato de zinc (PZ1-0,7 y PZ2-0,7). Finalizando el período de ensayo, la pintura L1 presentó un comportamiento anticorrosivo similar a la pintura PZ1 y superior a la L2 y a la PZ2. Las pinturas PZ1 y L2 no presentaron ampollas a lo largo de todo el ensayo en cámara de niebla salina.

Las pinturas L1 y L2 presentaron ampollas con tamaño y frecuencia variable a lo largo del período de ensayo en la cámara de humedad.

En la Figura 10 y 11 se visualizan fotografías de los paneles con pintura L1 y L2, expuestos en cámara de niebla salina y humedad a 670 h de exposición.

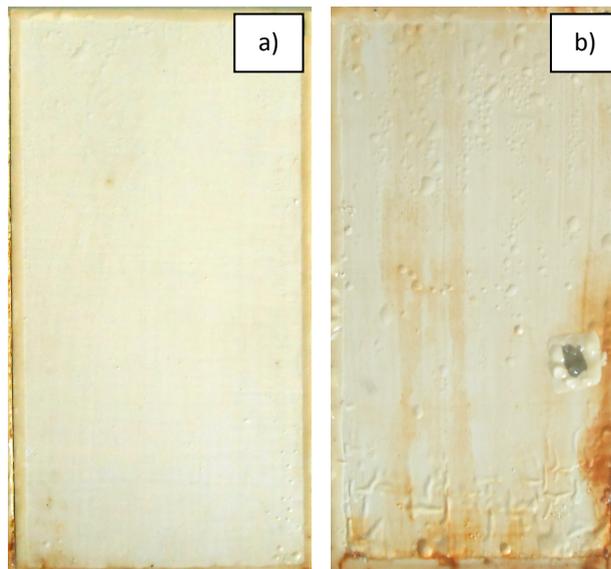


Figura B.2.5 – Paneles pintados expuestos en cámara de niebla salina luego de 670h de ensayo: a) L1 y b) L2

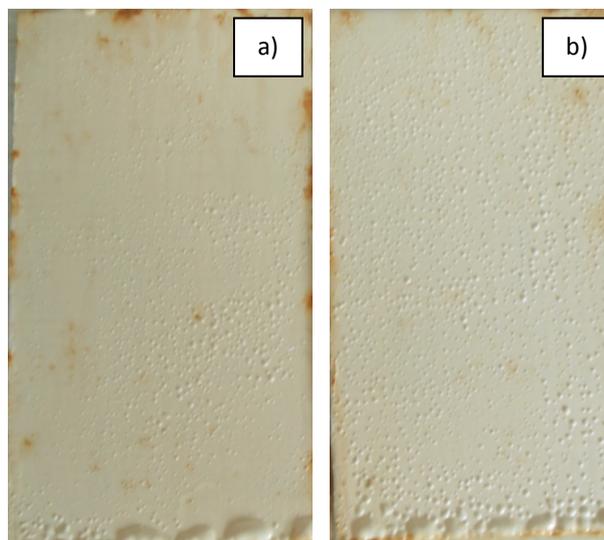


Figura B.2.6 – Paneles pintados expuestos en cámara de humedad (670h): a) L1 y b) L2

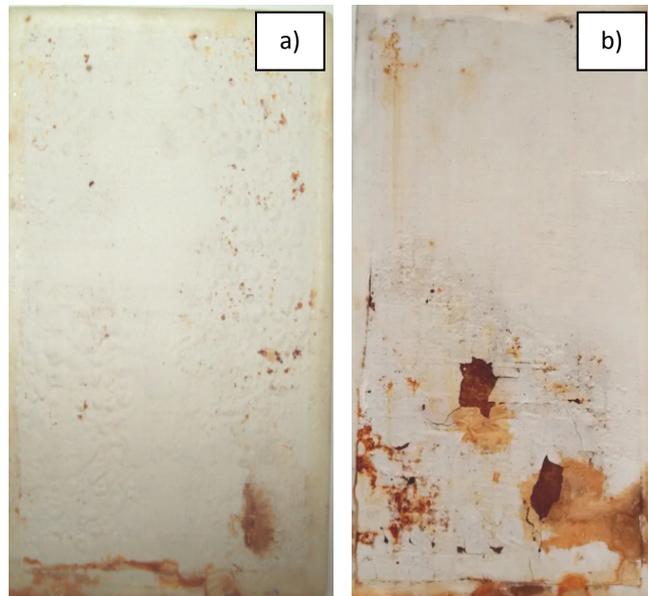
En la pintura L2, se observó crecimiento fúngico como en el caso de los recubrimientos formulados únicamente con PZ como pigmento inhibidor.

#### 2.4.1.4 Pinturas con haloisitas modificadas con iones cerio y lantano

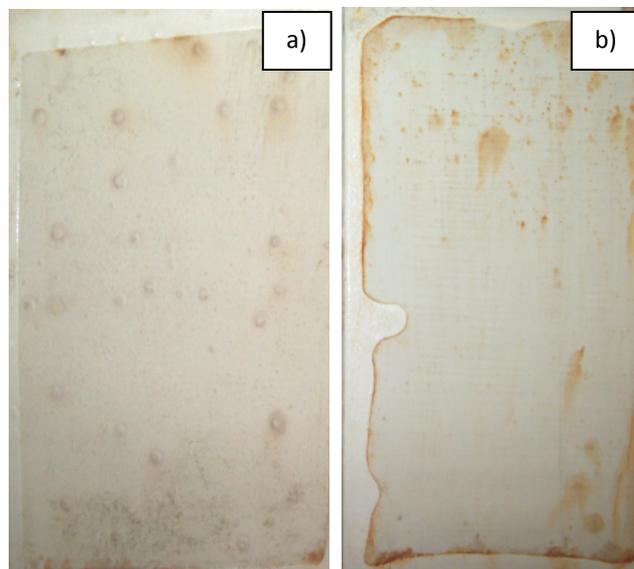
Las pinturas con haloisitas modificadas con iones cerio y lantano, HC y HL, fueron retiradas de la cámara de niebla a las 192h de exposición con un grado de corrosión de 5P, mientras que a las 360 h de exposición, las pinturas HCP y HLP no presentaron signos de corrosión. A las 670 horas de ensayo, se visualizaron algunas diferencias en el comportamiento anticorrosivo de los recubrimientos. Las pinturas PZ2-0,7, HCP y HLP presentaron una desmejora en la capacidad protectora. Esta pérdida de protección puede estar asociada a una pérdida de adhesión del recubrimiento al sustrato metálico y una pobre performance anticorrosiva del recubrimiento.

Las pinturas PZ2, HCP y HLP presentaron ampollas con tamaño y frecuencia variables a lo largo del período de ensayo en la cámara de humedad (Tabla 4). Las pinturas HC y HL no fueron evaluadas en cámara de humedad al ya no presentar un buen comportamiento en la cámara de niebla salina.

En la Figura B.2.7 y B.2.8 se visualizan fotografías de los paneles expuestos en cámara de niebla salina y humedad, respectivamente, durante distintos tiempos de exposición.



**Figura B.2.7 – Paneles pintados expuestos en cámara de niebla salina 670h: a) HCP; b) HLP**



**Figura B.2.8 – Paneles pintados expuestos en cámara de humedad luego de 408h de exposición: a) HCP; b) HLP**

## 2.4.2 Ensayos electroquímicos

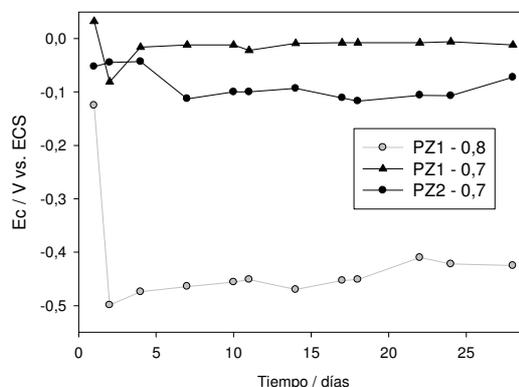
A continuación se presentan los resultados de los ensayos electroquímicos realizados sobre los recubrimientos formulados. Las medidas de potencial de corrosión y de resistencia iónica se realizaron, primeramente, a fin de seleccionar los mejores recubrimientos y someterlos luego a ensayo de impedancia y ruido electroquímico.

### 2.4.2.1 Potencial de corrosión

Las celdas electroquímicas empleadas para medir el potencial de corrosión del sistema pintura/sustrato fueron las mismas que se emplearon para realizar las medidas de conductividad. Se construyeron delimitando áreas de 3,0 cm<sup>2</sup> sobre la superficie pintada mediante tubos de acrílico, como electrolito se empleó una solución al 3% p/p de cloruro de sodio y como referencia un electrodo de calomel saturado. Las medidas se realizaron con un voltímetro de alta impedancia de entrada.

#### 2.4.2.1.1 Pinturas con PZ

El  $E_c$  de las pinturas formuladas con PZ como único pigmento anticorrosivo (Figura B.2.9) fue superior al del acero desnudo (-0,65V). Aunque la pintura con PZ al 10 % (PZ2-0,7) presentó valores más negativos de  $E_c$  respecto a la formulada con PZ al 30% (PZ1-0,7), en ambas se registraron valores más nobles que el del acero desnudo. La pintura PZ1-0,8 fue la que presentó valores más negativos, mostrando una caída abrupta del potencial para cortos tiempos de exposición, indicando en esta tendencia la baja capacidad protectora del recubrimiento.

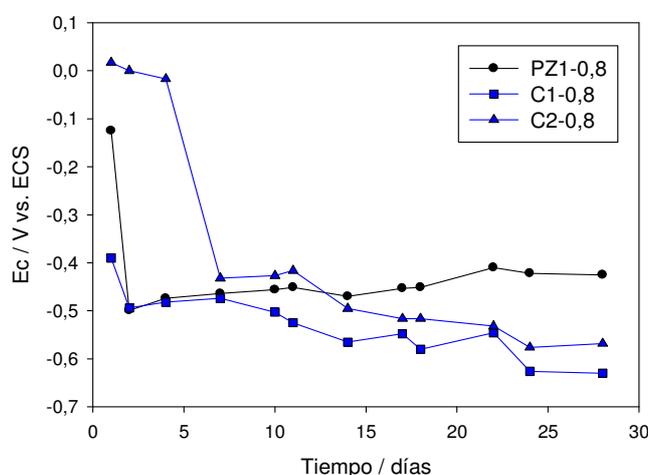


**Figura B.2.9 – Potencial de corrosión de paneles pintados en función del tiempo de exposición en NaCl 0,5M.**

Mediante los ensayos de cámara de niebla salina, de resistencia iónica y de potencial de corrosión, se observó que la relación PVC/CPVC=0,8 utilizada para formular los recubrimientos, produjo cubiertas de capacidad anticorrosiva pobre comparadas con aquellas obtenidas al utilizar una relación PVC/CPVC=0,7. Es por ello, que las medidas de ruido electroquímico y de impedancia electroquímica se realizaron sólo sobre las muestras con menor relación PVC/CPVC.

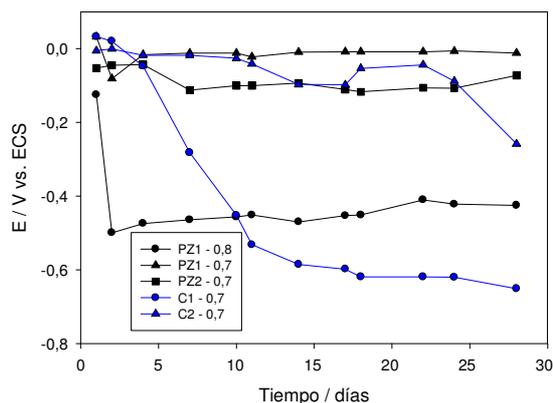
### 2.4.2.1.2 Pinturas con zeolitas modificadas con iones cerio

Habitualmente, puede observarse que el potencial de corrosión de las pinturas alquídicas sigue las variaciones de la resistencia iónica [12-13]. Si la resistencia iónica presenta altos valores, entonces el potencial de corrosión es desplazado a valores más positivos. En la Figura B.2.10 se observó que para la pintura PZ1 con relación PVC/CPVC de 0,8, la caída del potencial de corrosión a valores más negativos es prácticamente de 0,4 V para tiempos cortos de exposición al electrolito. La pintura C2-0,8 presentó un desplazamiento del potencial hacia valores negativos de similar magnitud que la pintura PZ1-0,8 pero tal caída se observó a la semana de ensayo. La pinturas C1-0,8, no mostró un decrecimiento de tal magnitud en el potencial, los valores medidos oscilan entre -0,4 y -0,6 V para todo el tiempo de ensayo. En consecuencia, la pintura C2-0,8 mostró una protección anticorrosiva inicial superior a las demás.



**Figura B.2.10 – Potencial de corrosión de paneles pintados (PVC/CPVC=0,8) en función del tiempo de exposición en NaCl 0,5M.**

En la Figura B.2.11 se observó que la pintura C2 (PVC/CPVC=0,7) tiene un muy buen comportamiento, con potenciales de corrosión desplazados  $\sim 0,4V$  con respecto al del hierro en corrosión en el electrolito soporte empleado y similar al de las pinturas PZ1-0,7 y PZ2-0,7. La pintura C1-0,7, presentó un buen comportamiento durante la primera semana de ensayo; luego de transcurridos 10 días de inmersión el  $E_c$  se desplazó hacia valores cercanos a -0,6V. Ello denota que el reemplazo total del PZ por la zeolita modificada no introduciría mejoras en la capacidad anticorrosiva del recubrimiento sino, por el contrario, sería una acción desfavorable. Sin embargo el reemplazo de 2/3 del contenido total de PZ, condujo a una leve mejora en la capacidad anticorrosiva de la pintura respecto a PZ1-0,7.

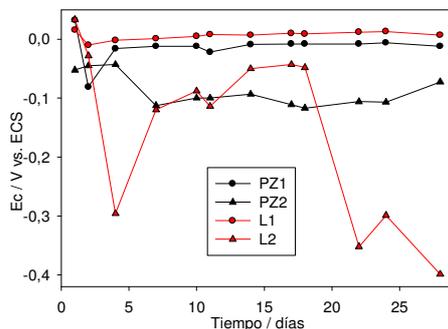


**Figura B.2.11 – Potencial de corrosión de paneles pintados (PVC/CPVC=0,8 y 0,7) en función del tiempo de exposición en NaCl 0,5M.**

Asimismo en este caso, mediante los ensayos de cámara de niebla salina, de resistencia iónica y potencial de corrosión, se observó que la relación PVC/CPVC de 0,8 utilizada para formular los recubrimientos, produce cubiertas de capacidad anticorrosiva pobres comparadas con aquellas obtenidas al utilizar una relación de 0,7. En consecuencia, se realizaron ensayos de ruido electroquímico y de impedancia electroquímica sólo sobre los paneles pintados con las pinturas con menor relación PVC/CPVC.

**2.4.2.1.3 Pinturas con zeolitas modificadas con iones lantano**

El potencial de corrosión (Fig. B.2.12) de las pinturas formuladas con zeolitas modificadas con lantano fue superior al del acero desnudo (-0,65V). Sin embargo, para las pinturas PZ1 y L1 se midieron potenciales desplazados hacia valores más nobles. Los valores del potencial en la pintura L2 se desplazan hacia valores negativos hasta al cuarto día de ensayo donde se observa un desplazamiento hacia valores más positivos debido a un proceso de re-pasivación, para volver a caer a los 22 días de ensayo. El empleo de la ZLa produjo los mejores resultados; siendo su capacidad anticorrosiva superior a la de la pintura PZ1.



**Figura B.2.12 – Potencial de corrosión de paneles pintados (PVC/CPVC = 0,7) en función del tiempo de exposición en NaCl 0,5M.**

#### 2.4.2.1.4 Pinturas con haloisitas modificadas con iones cerio y lantano

El  $E_c$  (Fig. B.2.13) de las pinturas formuladas con haloisitas modificadas con cerio y lantano fue superior al del acero desnudo (-0,65V). Los valores del potencial en las pinturas HCP y HLP se desplazan hacia valores negativos y hacia valores más positivos para luego volver a caer, debido a un proceso de re-pasivación, pero estas pinturas mostraron un comportamiento anticorrosivo más pobre que aquellas formuladas con PZ.

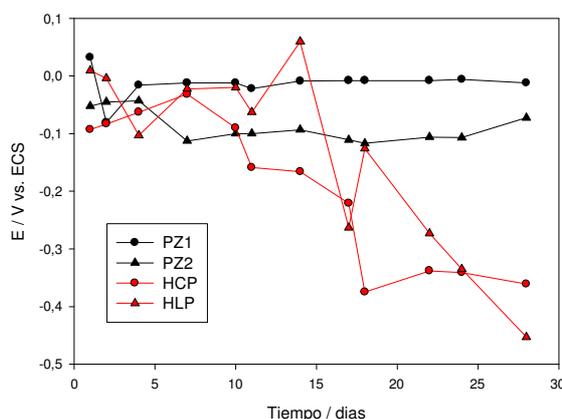


Figura B.2.13– Potencial de corrosión de paneles pintados (PVC/CPVC = y 0,7) en función del tiempo de inmersión en NaCl 0,5M.

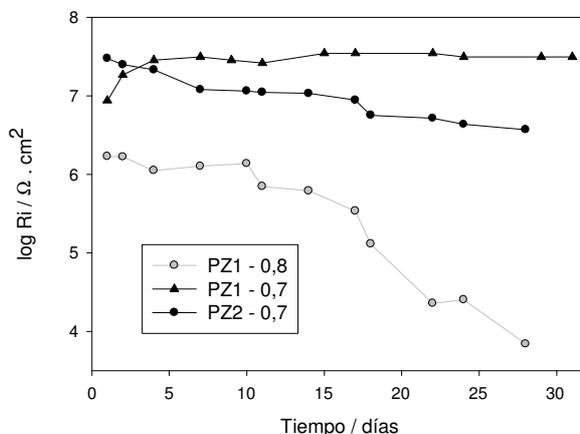
#### 2.4.2.2 Resistencia iónica

Las celdas electroquímicas empleadas para medir la conductividad del sistema pintura/sustrato se construyeron delimitando áreas de  $3,0 \text{ cm}^2$  sobre la superficie pintada mediante tubos de acrílico y empleando como electrolito una solución al 3% p/p de cloruro de sodio. La resistencia iónica entre el sustrato de acero pintado y un electrodo de platino fue calculada a partir de las medidas de conductividad obtenidas con un conductímetro ATI Orion, Modelo 170, con una frecuencia de 1000 Hz. Esta medida, junto con la del potencial de corrosión, se realizaron sobre todas las pinturas a fin de tener una evaluación rápida del comportamiento anticorrosivo de las mismas. En los casos en que estos resultados preliminares no fueron satisfactorios se discontinuaron los ensayos. Esto ocurrió con las pinturas que tenían una relación PVC/CPVC de 0,8. En los otros casos, se realizaron medidas de EIS, ENM y SKP a fin de tener una mejor comprensión del mecanismo de degradación de las pinturas.

##### 2.4.2.2.1 Pinturas con PZ

Todas las pinturas con PZ como único inhibidor, presentaron cierto efecto barrera luego de un día de exposición, ya que los valores de  $R_i$  fueron mayores a  $1 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^2$  (Figura B.2.14); se considera que el efecto barrera total es alcanzado cuando  $R_i > 100 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^2$  [10]. Las pinturas con relación PVC/CPVC 0,7 mantuvieron este efecto barrera a lo largo de todo el período de ensayo. La pintura PZ1-0,7 fue la que mostró el mayor efecto barrera y, asimismo, el mejor comportamiento en la cámara de niebla salina (Tabla B.2.4). Cuando el contenido de

PZ se redujo al 10% (PZ2-0,7) el efecto barrera alcanzado fue algo menor y decreció un poco a lo largo del tiempo. Asimismo su comportamiento en la cámara de niebla salina algo inferior a PZ1-0,7 (Tabla B.2.4).

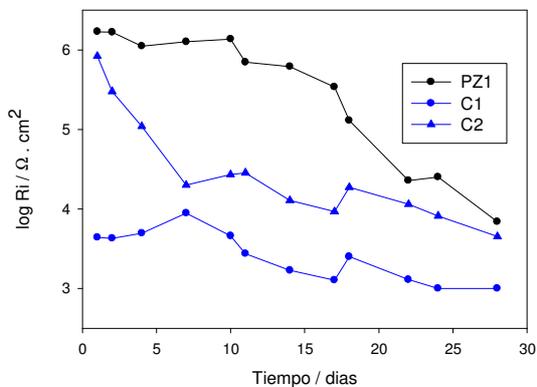


**Figura B.2.14 – Resistencia iónica de paneles pintados en función del tiempo de exposición en NaCl 0,5M**

La resistencia al flujo de iones de la pintura PZ1-0,8 comenzó a disminuir luego de 10 días de inmersión y, en consecuencia, fue la que presentó mayor permeabilidad al electrolito, presentando, asimismo, el peor comportamiento anticorrosivo en la cámara de niebla salina (Tabla 4). Este comportamiento es esperable debido a que un aumento en la relación PVC/CPVC conduce a una mayor permeabilidad de la pintura a la solución electrolítica con la que está en contacto [11].

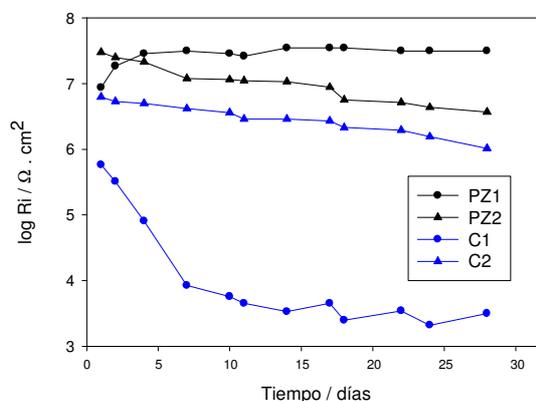
**2.4.2.2.2 Pinturas con zeolitas modificadas con iones cerio**

Las pinturas formuladas con zeolitas modificadas con iones cerio (C1 y C2) con una relación PVC/CPVC de 0,8 no presentaron buen efecto barrera a lo largo de, prácticamente, todo el ensayo, siendo la resistencia al flujo de iones menor a la observada para la pintura PZ1-0,8 (Figura B.2.15).



**Figura B.2.15 – Resistencia iónica de paneles pintados (PVC/CPVC=0,8) en función del tiempo de exposición en NaCl 0,5M.**

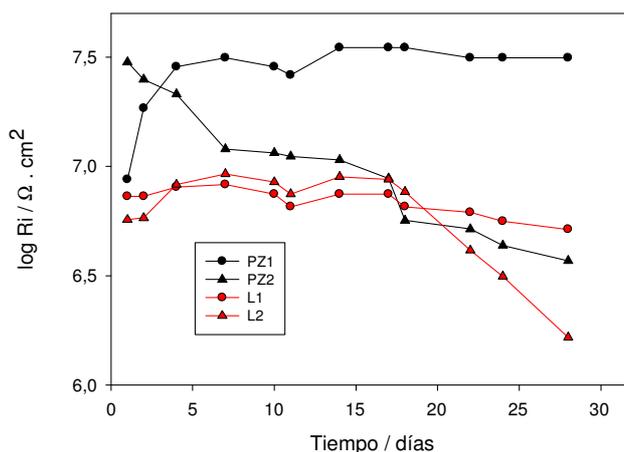
Con respecto a las pinturas formuladas con una relación PVC/CPVC de 0,7, todas ellas presentaron cierto efecto barrera luego de un día de exposición,  $R_i > 1M\Omega$  (Figura B.2.16). En estos casos, los valores de resistencia también fueron menores al de las pinturas formuladas con fosfato de cinc como único pigmento anticorrosivo. El efecto barrera en la pintura C2 se mantuvo bajo durante prácticamente todo el período de ensayo.



**Figura B.2.16 – Resistencia iónica de paneles pintados (PVC/CPVC=0,7) en función del tiempo de exposición en NaCl 0,5M.**

#### 2.4.2.2.3 Pinturas con zeolitas modificadas con iones lantano

Todas las pinturas formuladas con zeolitas modificadas con iones lantano (L1 y L2) presentaron cierto efecto barrera luego de un día de exposición,  $R_i > 1M\Omega$  (Fig. B.2.17). De las dos pinturas con ZLa, la que presentó mejor resultado fue la pintura L1, con valores de  $R_i$  en aumento hasta  $30 M\Omega$  y con poca variación en el tiempo. Su comportamiento fue ligeramente superior a la pintura PZ2.



**Figura B.2.17 – Resistencia iónica de paneles pintados en función del tiempo de exposición en NaCl 0,5M.**

Todas estas pinturas fueron formuladas con iguales relaciones de PVC/CPVC y con igual contenido de pigmentos; sin embargo, la menor permeabilidad fue alcanzada por el

recubrimiento formulado con fosfato de zinc al 30%. Esta pintura también presentó un mejor efecto anticorrosivo en la cámara de niebla salina respecto a las pinturas PZ2 y L2 que no presentaron un buen efecto barrera.

La pintura L1 con valores de  $R_i$  similar a L2 tuvo un comportamiento anticorrosivo similar a la pintura PZ1 en la cámara de niebla, atribuible a la capacidad inhibidora del ion La (III).

#### 2.4.2.2.4 Pinturas con haloisitas modificadas con iones cerio y lantano

Todas las pinturas presentaron cierto efecto barrera ( $R_i > 1M\Omega$ ) luego de un día de exposición (Fig. B.2.18), el cual se mantuvo durante todo el período de ensayo, excepto para la pintura HCP cuya permeabilidad aumentó luego de dos semanas de inmersión. El mejor comportamiento correspondió a la pintura PZ1-0,7. La pintura HLP presentó valores intermedios entre las pinturas pigmentadas con PZ indicando una mejora en el comportamiento protector cuando se agrega PZ a la haloisita modificada con iones lantano (HL).

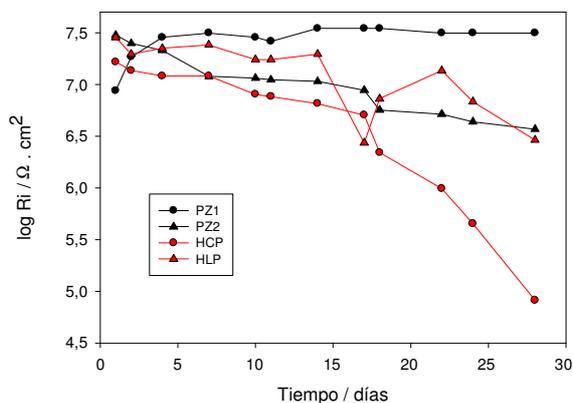


Figura B.2.18 – Resistencia iónica de paneles pintados en función del tiempo de exposición en NaCl 0,5M.

#### 2.4.2.3 Impedancia electroquímica

Para los ensayos de impedancia se usó una celda “ad-hoc” en la que el panel pintado fue el electrodo de trabajo (Figura B.2.19). El área geométrica expuesta al electrolito, en cada celda, fue de  $16 \text{ cm}^2$ . Como contra electrodo se usó una malla de Pt-Rh de impedancia despreciable y como electrodo de referencia el ECS. Los espectros de impedancia, realizados en función del tiempo de inmersión en la solución 3% en peso de NaCl, fueron realizados en modo potencioestático al potencial de corrosión, en el rango de frecuencia  $5 \cdot 10^{-3} \text{ Hz} < f < 1 \cdot 10^6 \text{ Hz}$ ; la amplitud de la señal fue de 10 mV pico a pico.

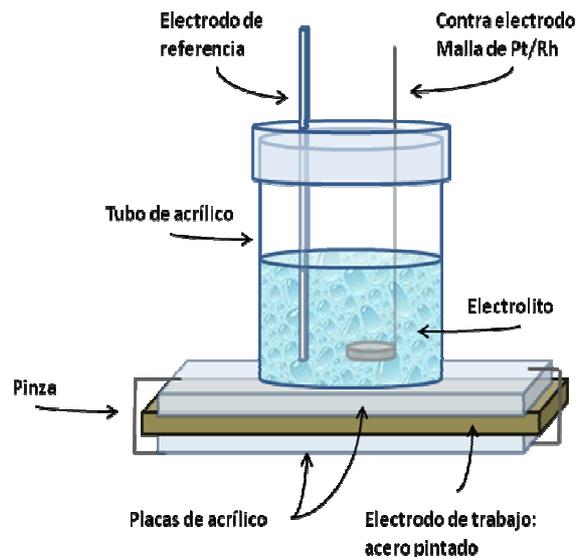


Figura B.2.19 - Celda electroquímica empleada en las medidas de impedancia

En esta investigación, el análisis de los datos de impedancia se realizó de acuerdo al punto de vista propuesto por Amirudin y Thierry [12] en el sentido de que la observación visual del espectro de impedancia no indica, necesariamente, el número exacto de constantes de tiempo involucradas en el proceso de degradación del sistema cubierta orgánica/metal en un medio corrosivo. En cambio, el número exacto de constantes de tiempo deberá ser determinado por el análisis de los datos, empleando los circuitos equivalentes descritos previamente. Los datos experimentales se ajustan por el método de mínimos cuadrados, utilizando algoritmos no lineales que involucran la función de transferencia derivada de los circuitos equivalentes y que permiten obtener los parámetros de los mismos [13].

La Figura B.2.20 presenta el circuito eléctrico que describe de manera apropiada a un metal cubierto por un film polimérico con defectos expuesto a un electrolito.  $R_e$  representa la resistencia del electrolito mientras que  $R_{po}$  representa la resistencia de la cubierta orgánica y  $C_c$  su capacitancia. La resistencia a la transferencia de carga ( $R_t$ ) se asocia al proceso de corrosión, así como la capacitancia de la doble capa ( $C_{dl}$ ) [14].

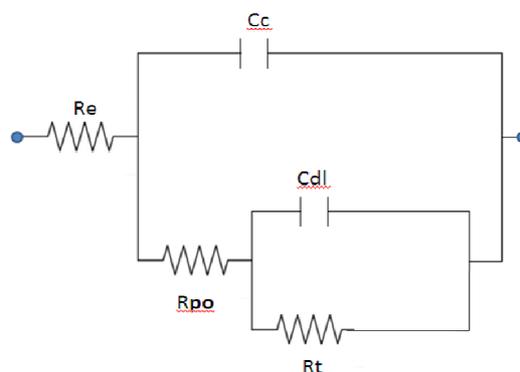


Figura B.2.20 – Circuito equivalente para interpretar datos de impedancia en un sistema metal/recubrimiento con defectos en la película.

La medida de Cc es una medida de la integridad de la película de pintura. El aumento de Cc se asocia con la penetración del electrolito hacia la interface y el aumento del área delaminada. Los valores encontrados para la capacidad dieléctrica de las distintas películas (Figura B.2.21), señalan que hubo un deterioro y recupero de las propiedades protectoras. El comportamiento general de Cc es entonces un aumento inicial de la capacidad seguida por algunas fluctuaciones en un intervalo de aproximadamente un orden de magnitud.

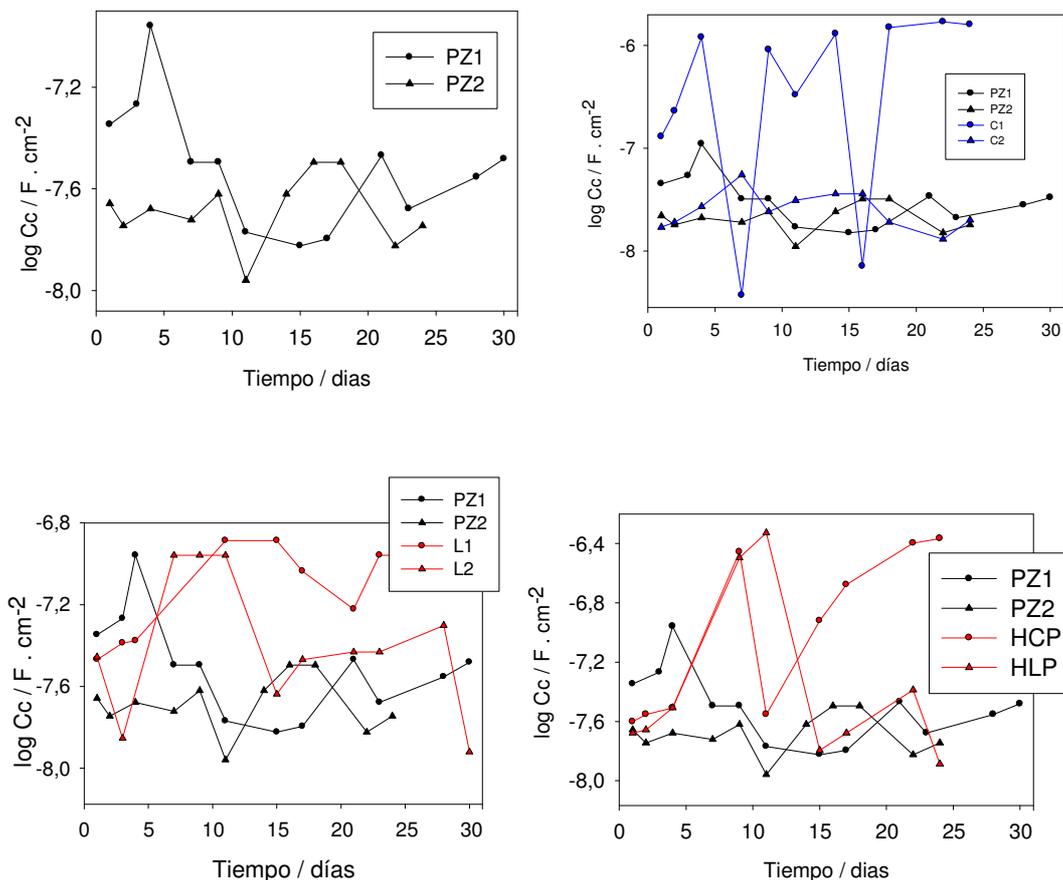
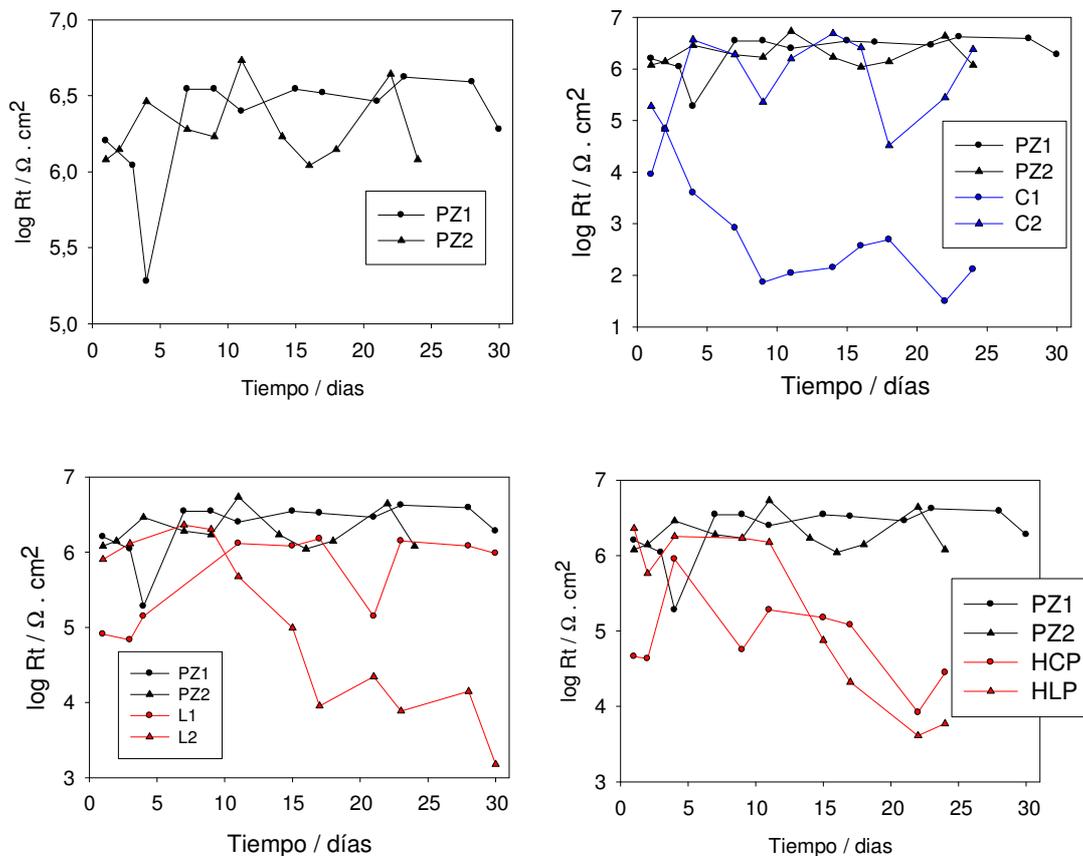


Figura B.2.21 – Variación de la capacitancia del film en función del tiempo de inmersión en NaCl 0,5M.

Los valores encontrados para la capacidad dieléctrica de las distintas películas (Figura 22), señalan que, en general, hubo un deterioro y recupero de las propiedades protectoras. Los valores más bajos de capacidad se observaron para las pinturas pigmentadas con PZ. Las pinturas que contenían ZLa también presentaron valores relativamente bajos de Cc. Los valores más altos se observaron para las pinturas pigmentadas con ZCe y haloisitas modificadas. En general, el agregado de PZ condujo a un mejor comportamiento anticorrosivo dado que se obtuvieron pinturas con valores más bajos de capacidad, similares a los de las pinturas pigmentadas con PZ.

Los valores que se obtuvieron para las medidas de Rt (Figura B.2.22), demuestran un comportamiento similar para las pinturas PZ1-07 y PZ2-0,7. Ello denota que durante el período de ensayo, aunque las pinturas no poseen un elevado efecto barrera, la reacción de corrosión

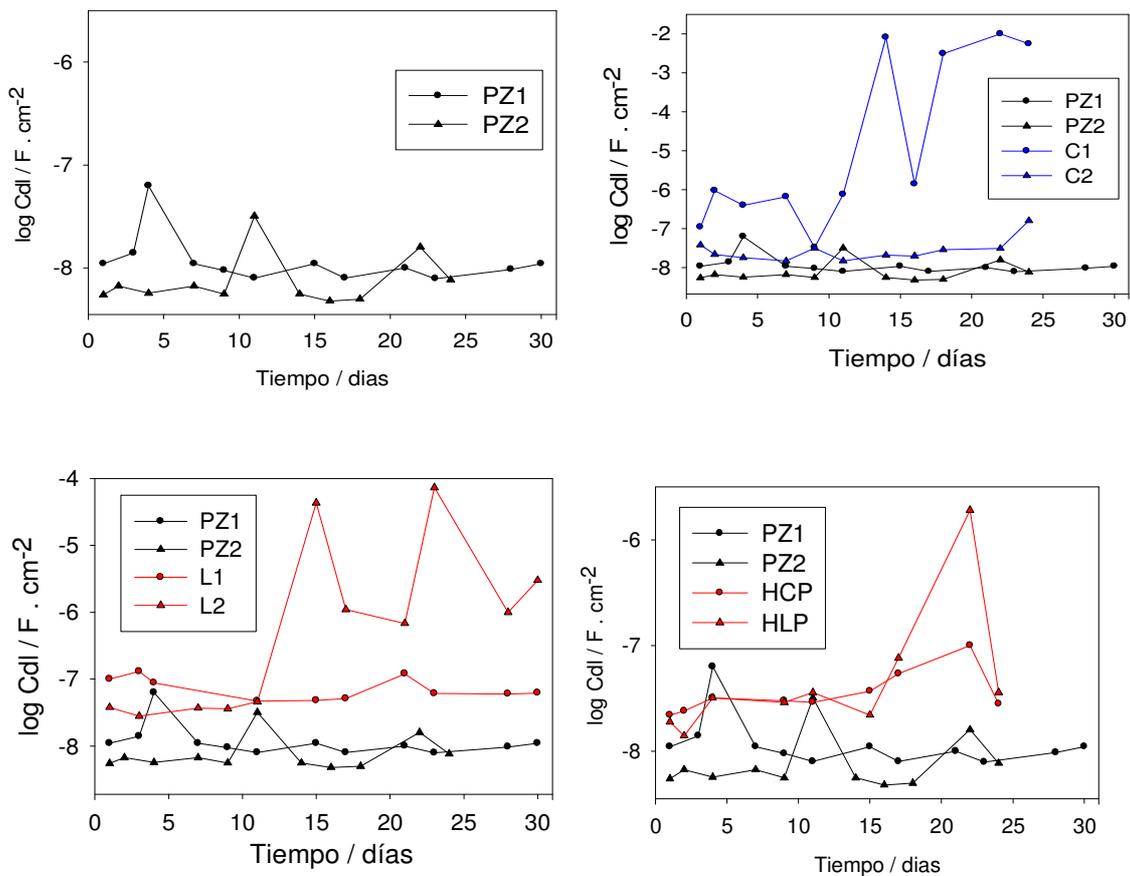
del metal esta inhibida dado que los valores de  $R_t$  son relativamente elevados. Este comportamiento es atribuible a las capacidades inhibitoras del PZ.



**Figura B.2.22 –Variación de la resistencia a la transferencia de carga ( $R_t$ ) en función del tiempo en muestras sumergidas en NaCl 0,5M.**

El reemplazo total o parcial del PZ condujo a resultados disímiles. El decrecimiento de  $R_t$  para la pintura C1-0,7 y la pintura L2 denota el progresivo incremento de la superficie metálica activa debajo de la cubierta orgánica. De esta manera, la ZCe y la ZLaPZ no resultaron buenos inhibidores de la corrosión. En cambio, el empleo de los pigmentos ZLa y ZCePZ generaron un comportamiento anticorrosivo más eficiente tal como se desprende de los mayores valores de  $R_t$  medidos. El empleo de haloistas modificadas no condujo a una mejora en el comportamiento anticorrosivo de los recubrimientos. Las pinturas que tuvieron el comportamiento anticorrosivo más pobre, mostraron un decaimiento de  $R_t$ , denotando el progresivo incremento de la superficie metálica activa debajo de la cubierta orgánica debido al aumento de la densidad de poros y/o del área de contacto metal/electrolito.

En concordancia con lo anterior, la evolución de la capacidad de la doble capa Cdl (Figura B.2.23) fue aproximadamente constante a lo largo de todo el período de ensayo para la pintura L1, C2-0,7, y similar a la de las pinturas PZ1 y PZ2. En el caso de las pinturas C1 y L2, se registraron aumentos significativos del área electroquímicamente activa.



**Figura B.2.23 – Evolución de la capacitancia de la doble capa electroquímica (Cdl) en función de los paneles pintados inmersos en NaCl 0,5 M.**

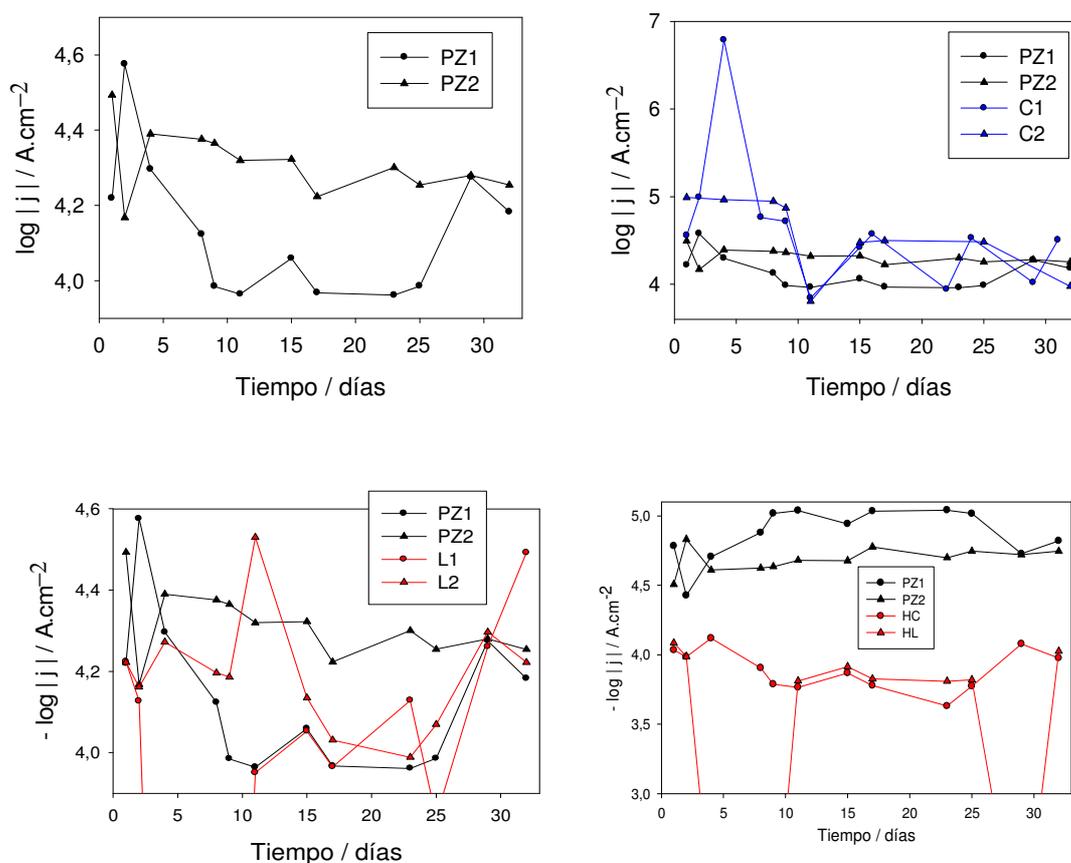
#### 2.4.2.4 Ruido electroquímico

La celda para la medida de ruido electroquímico fue constituida con dos paneles pintados idénticos conectados en cortocircuito; en cada uno de estos paneles se delimitó un área de trabajo de  $42 \text{ cm}^2$ . Se utilizó un ECS como electrodo de referencia. Para realizar la medida de la corriente de acoplamiento, los tres electrodos fueron sumergidos en una solución 3% en peso de NaCl y continuamente monitoreados. Cada serie de tiempo contuvo 4000 puntos. La frecuencia de muestreo fue de 5 Hz. Los datos obtenidos se analizaron en el dominio del tiempo.

Los valores medios de ruido de potencial, como era de esperar, presentaron en el tiempo una variación similar al potencial de corrosión, razón por la cual no se incluyeron.

Los valores medidos de corriente de acoplamiento se encuentran en la Figura B.2.24. Los valores obtenidos así como los picos que se observan demuestran la actividad del sistema y los procesos de re-pasivación de la superficie. El decrecimiento de la corriente de acoplamiento pareciera relacionarse con diversos procesos que inhiben la corrosión del sustrato como, por ejemplo, la formación de un film protector. Un incremento en ella denotaría el avance del proceso de corrosión [8].

Las pinturas pigmentadas con fosfato de zinc presentaron valores de la corriente de acoplamiento que fluctuaron alrededor de  $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . En el caso de la pintura que contenía mayor contenido de PZ la corriente de acoplamiento alcanzó valores de  $\sim 10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . El empleo de zeolita modificada con iones Ce(III) en lugar de PZ, produjo corrientes de acoplamiento mayores, con valores de  $\sim 160 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . La corriente de acoplamiento observada para los paneles pintados con la pintura que contenía la mezcla ZCe+PZ (C2) fue, en general, menor que para la pintura que contenía únicamente ZCe (C1); esto estaría indicando que la presencia de fosfato de zinc tiene un efecto beneficioso. Sin embargo, en general, durante los diez primeros días de ensayo, el comportamiento de las pinturas que contienen zeolitas modificadas no difiere significativamente al de las pinturas formuladas con PZ.



**Figura B.2.24 – Variación de la corriente de acoplamiento de los paneles pintados, en función del tiempo, sumergidos en solución de NaCl 0,5M.**

Cuando el PZ se reemplazó total o parcialmente con las haloisitas las corrientes de acoplamiento fueron sensiblemente más altas revelando la poca capacidad protectora de las películas. En ambos casos, la corriente de acoplamiento fluctuó alrededor de  $180 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ; con fuertes incrementos para la pintura formulada con HL.

## 2.5 Conclusiones del capítulo

1. La reducción de la relación PVC/CPVC de 0,8 a 0,7 impactó positivamente sobre las propiedades anticorrosivas de las pinturas.

2. La reducción del contenido de fosfato de zinc en la formulación de pinturas anticorrosivas, sin la modificación de alguna otra variable, disminuye la capacidad anticorrosiva del recubrimiento.
3. El reemplazo total de fosfato de cinc por zeolita modificada con iones cerio o por halloysita modificada por ambos iones pasivantes, no se traduce en una mejora en el comportamiento anticorrosivo de la pintura. Asimismo, la incorporación de halloysita modificada en la formulación de la pintura con PZ al 10% v/v no mejora el comportamiento anticorrosivo con respecto a la pintura formulada únicamente con PZ como inhibidor de la corrosión.
4. La pintura formulada con 20% de zeolita intercambiada con iones Ce(III) y 10% de fosfato de cinc (PVC/CPVC=0,7) tuvo un comportamiento anticorrosivo similar al de la pintura formulada con fosfato de cinc al 30%. La pintura formulada con 30% de la zeolita intercambiada con iones La(III) tuvo buen comportamiento anticorrosivo, similar a la formulada con PZ al 30%.
5. Existe buena concordancia entre los ensayos utilizados para evaluar la capacidad inhibidora de la corrosión de pigmentos con los resultados obtenidos en los ensayos con las pinturas formuladas con ellos.
6. Existe buena concordancia entre los resultados obtenidos por medio de las distintas técnicas de evaluación empleadas en las pinturas.

#### BIBLIOGRAFIA DEL CAPITULO B.2

1. Rascio, V., et al., *Proteccion de superficies metálicas*. 1978.
2. Caprari, J.J., *Pinturas*. Vol. 1, España Red CYTED VIII.D. 2003.
3. Deyá, M., R. Romagnoli, and B.d. Amo, *The influence of zinc oxide on the anticorrosive behaviour of eco-friendly paints*. *Corr. Reviews*, 22(1): p. 1-17. 2004.
4. Deyá, M., et al., *Calcium Tripolyphosphate an Anticorrosive Pigment for Paints*. *J. Coat. Technol.*, 73 (917): p. 57-63. 2001.
5. Deyá, M., et al., *Zinc tripolyphosphate: an anticorrosive pigment for paints*. *Surf. Coat. Intern.*, 86(B1): p. 79-85. 2003.
6. Fragata, F. and J. Dopico, *Anticorrosive behaviour of zinc phosphate in alkyd and epoxy binders*. *J. Oil Colour Chem. Assoc.*, 3: p. 92. 1991.
7. J.Caprari, *Preparación y pretratamiento de superficies metálicas para pintar*, SENID. 1982.
8. R.Burns and W.Bradley, *Protective Coatings for metal*, Reinhold Publishing Corporation. 1967.
9. V.Rascio, et al., *Protección cintra la corrosión por medio de pinturas*. 1988.
10. T. Szauer, *Electrical and electrochemical resistances for the evaluation of protective nonmetallic coatings*. *Progr. Org. Coat.*, 10: p. 157-170. 1982.
11. G.Bierwagen and T.K. Hay, *The reduced pigment volume concentration as an important parameter in interpreting and predicting the properties of organic coatings*. *Progr. Org. Coat.*, (3): p. 281-303. 1975.
12. Amirudin, A. and D. Thierry, *Progr. Org. Coat.*, 26: p. 1-28. 1985.
13. MacDonald, J.R., *Impedance Spectroscopy*, NY USA: J.Wiley & Sons. 1987.
14. C.Gabrielli, *Identification of electrochemical processes by frecuency response analysis*. *Monograph designed by Solartron Instrumentation Group*, Morris Bros. Ltd. 1980.

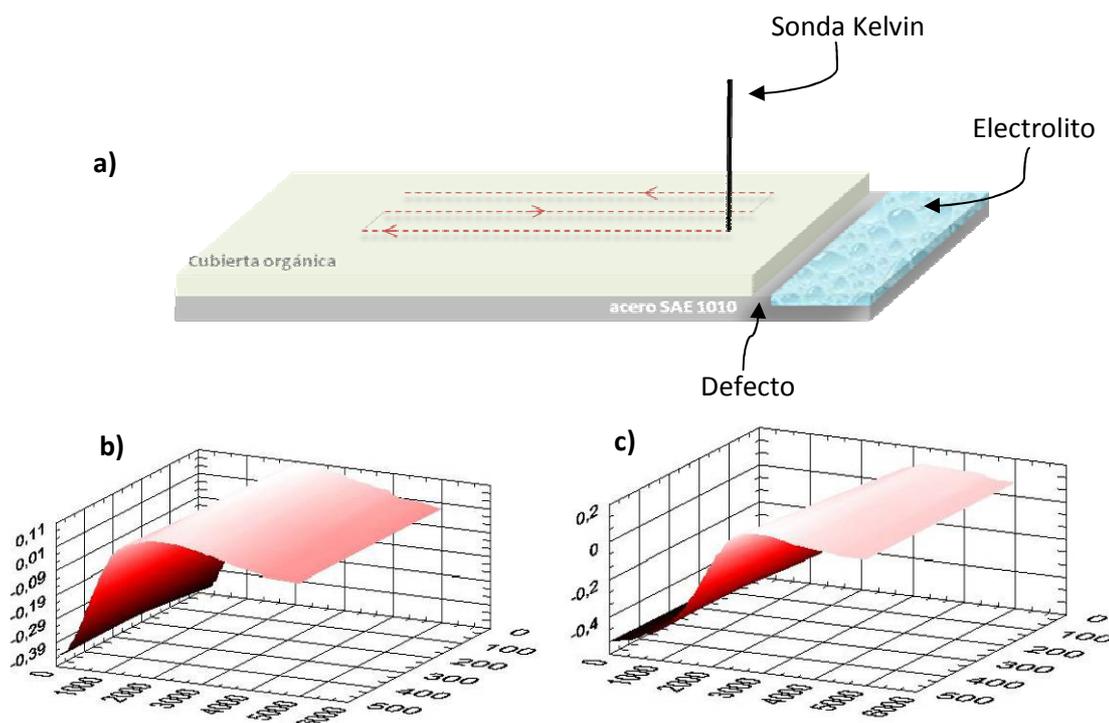
## ENSAYOS COMPLEMENTARIOS

El presente capítulo tiene como objetivo ahondar en el estudio de las reacciones involucradas en el proceso de corrosión en una escala micro-nanoestructural. Mediante la utilización de microscopía de fuerza de sonda kelvin (SKP) [1, 2] con la cooperación del Dr. Michael Rohwerder del Max Plank Institute für Eisenforschung (Düsseldorf, Alemania) se investigarán:

- propuestas de mecanismos a la acción anticorrosiva de los inhibidores desarrollados,
- el mecanismo de degradación de los sistemas de pintado utilizados y
- el efecto pasivante de los iones cerio y lantano sobre acero SAE 1010.

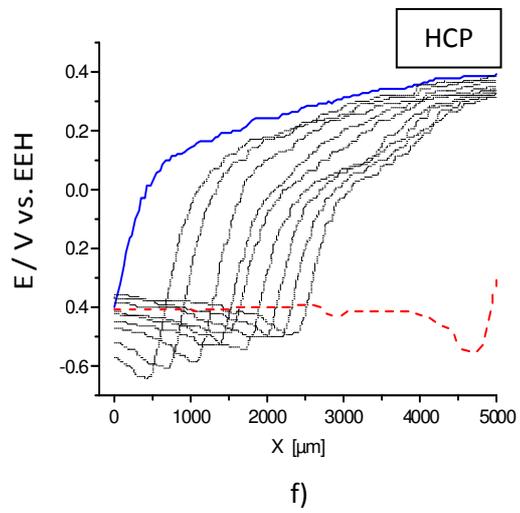
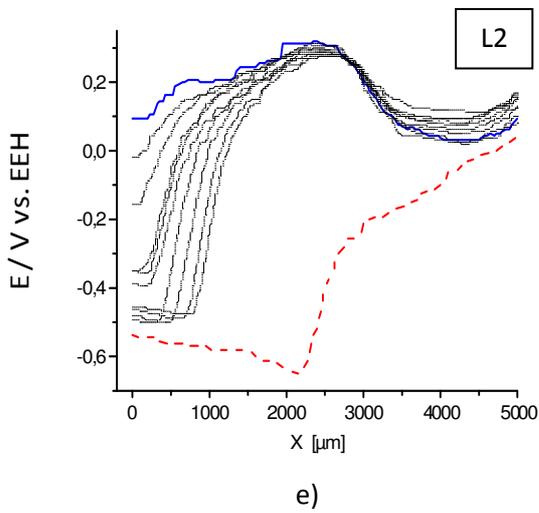
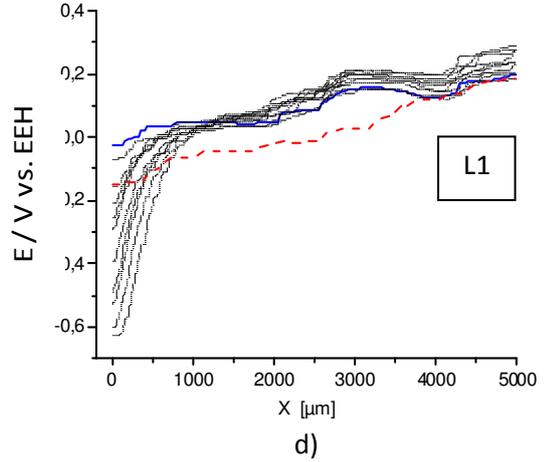
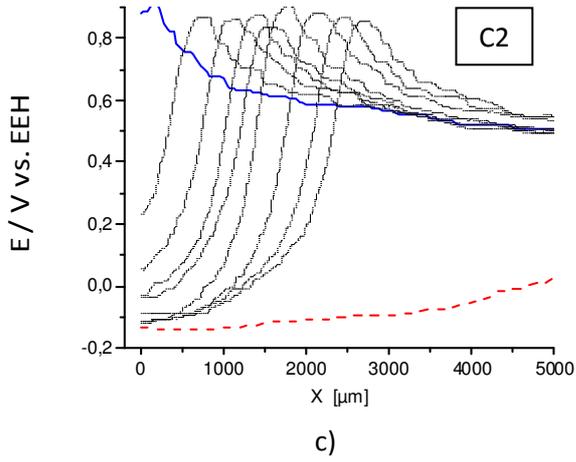
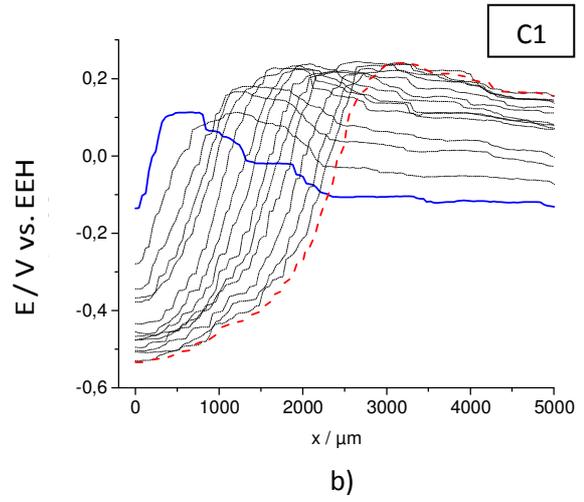
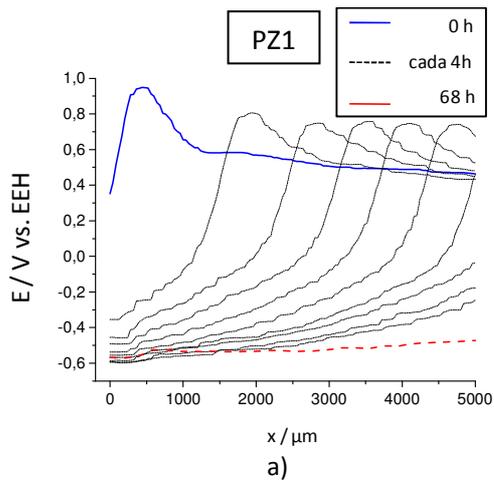
### 3.1 Estudio del delaminado de los recubrimientos

La Figura B.3.1 muestra como se distribuyen los potenciales medidos a dos tiempos distintos de ensayo (Figura B.3.1b: inicio, c: fin) utilizando como electrolito NaCl 0,5M (la humedad relativa medida dentro de la cámara de medición fue de 90%).



**Figura B.3.1 – Esquema de: a) las probetas ensayadas mediante microscopía de sonda Kelvin, y superficies de potencial en la cercanía de un defecto obtenidas para la pintura con 30% de ZLa a las b) 0h y c) 68h de contacto con el electrolito (NaCl 0,5M).**

La Figura B.3.2 muestra la evolución en el tiempo de las medidas de potencial a diferentes distancias de la zona dañada, para todos los recubrimientos formulados con PVC/CPVC = 0,7.



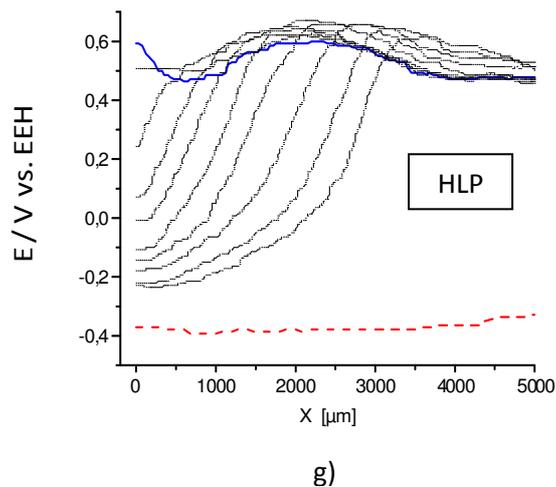


Figura B.3.2 - Delaminación de las pinturas con base anticorrosiva de: a) PZ (30%), b) ZCe (30%), c) ZCe + PZ (20-10%), d) ZLa (30%) e) ZLa + PZ (20-10%), f) HC + PZ y g) HL + PZ, sobre acero SAE 1010 (electrolito: NaCl 0,5M, 90% humedad relativa).

Para casi todas las muestras existe una diferencia de potencial entre la superficie del metal activo en la cercanía del defecto (potenciales de electrodo típicos de -0,4V vs. electrodo de hidrógeno) y la interface intacta metal/polímero (potenciales anódicos superiores a 0V). La muestra c) presenta bajos potenciales de corrosión, aún a tiempos prolongados de exposición al electrolito. Particularmente, potenciales medidos a tiempos más prolongados demuestran una inhibición de la reacción de disolución del metal, potenciales típicos de metales pasivados.

La transición de valores positivos a negativos en el potencial denota la posición de la frontera de delaminación [3]. A medida que transcurre el tiempo, esta frontera es desplazada hacia mayores distancias a partir del daño. En la Figura B.3.3 se observan las velocidades de delaminación deducidas de las medidas observadas en la Figura B.3.2.

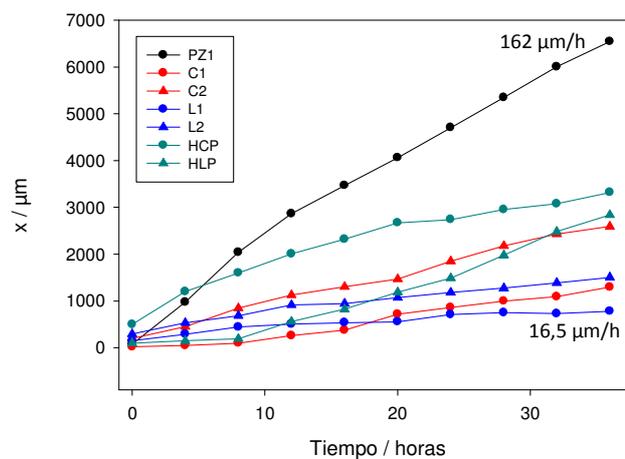
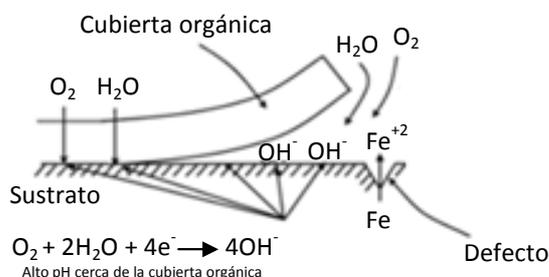


Figura B.3.3 - Velocidad de delaminación de los recubrimientos

La muestra pintada con el recubrimiento que contenía ZLa al 30% presentó la velocidad de delaminación más baja (16,5  $\mu\text{m/h}$ ) mientras que la que contenía PZ al 30% presentó la velocidad de delaminación más alta.

Basado en resultados anteriores discutidos en otras publicaciones [4], se asume que la zona delaminada es el electrodo local del metal que se corroe, por lo tanto, el ánodo local está situado en el defecto (Figura B.3.4). Sin embargo, las medidas presentadas anteriormente parecieran no estar en acuerdo con este modelo, ya que los recubrimientos a base de fosfato deberían presentar velocidades de delaminación más bajas atribuibles a la generación de una película de fosfato sobre la superficie del acero expuesto. Cuando un defecto desencadena un evento anódico, la reacción catódica en otros sitios debajo del revestimiento orgánico produce iones  $\text{OH}^-$ , que causan la delaminación del recubrimiento [5]. Las velocidades de delaminación más bajas para revestimientos que contienen iones de cerio y lantano pueden ser adjudicadas a la migración de los cationes a la zona exfoliada donde la formación y precipitación de oxihidróxidos de los iones reduciría el progreso de la parte delantera de delaminación.



**Figura B.3.4 - Ilustración esquemática de la delaminación catódica**

En capítulos anteriores se observó que el comportamiento de las pinturas desarrolladas, evaluadas mediante técnicas electroquímicas y ensayos en cámaras de envejecimiento, no presentaron mejoras respecto a la que contiene fosfato de zinc al 30%, con salvedad de la pintura con zeolita modificada con iones lantano al 30%. Ello no estaría en conformidad con los resultados obtenidos mediante la técnica de SKP, donde las velocidades de delaminación más bajas se obtuvieron para los metales recubiertos con las pinturas con silicatos modificados. Los ensayos realizados, al diferir en las condiciones empleadas (inmersión constante, ciclos de seco-humedo, etc.) no arrojan resultados, que en este caso sean susceptibles de comparación. Pueden emplearse independientemente, a modo de intentar explicar el comportamiento de los recubrimientos desarrollados.

### 3.2 Conclusiones del capítulo

1. La degradación y mecanismo de acción anticorrosiva de los iones pasivantes pudo ser estudiada mediante el uso de microscopía de sonda kelvin.
2. Los resultados indicaron que el recubrimiento formulado con 30% de zeolita modificada con iones lantano presentó la velocidad de delaminación más baja.
3. Mediante la técnica de SKP se obtuvieron resultados en concordancia con aquellos obtenidos mediante técnicas electroquímicas y de envejecimiento acelerado.

**BIBLIOGRAFÍA DEL CAPÍTULO B.3**

1. G.Paliwoda-Porebska, et al., *On the development of polypyrrole coatings with self-healing properties for iron corrosion protection*. *Corr. Scien.*, 47: p. 3216-3233. 2005.
2. Leng, A., et al., *The delamination of polymeric coatings from steel. Part 3: Effect of the oxygen partial pressure on the delamination reaction and current distribution at the metal/polymer interface*. *Corr. Scien.*, 41: p. 599-620. 1999.
3. Stratmann, M., et al., *The scanning Kelvin probe; a new technique for the in situ analysis of the delamination of organic coatings*. *Prog. in Org. Coat.*, 27: p. 261-267. 1996.
4. JR., H.L., W. Wang, and L. Igetoft, *The mechanism for the cathodic delamination of organic coatings from a metal surface*. *Prog. in Org. Coat.*, 11: p. 19-40. 1983.
5. Shao, Y., et al., *Corros. Sci.*, 51: p. 371. 2009.

## CONCLUSIONES GENERALES

1. En cuanto a la relación PVC/CPVC óptima a ser utilizada para formular las pinturas anticorrosivas propuestas, el mejor comportamiento anticorrosivo fue hallado para aquellas pinturas en las que se utilizó una relación de 0,7. Asimismo se observó que la reducción del contenido de fosfato de zinc en la formulación de pinturas anticorrosivas, sin la modificación de alguna otra variable, empobrece la capacidad anticorrosiva del recubrimiento.

2. Los iones Ce(III) y La(III) producen una notable disminución de la velocidad de corrosión del acero SAE 1010 en soluciones de cloruro. Mientras que un aumento de la concentración de nitrato de cerio más allá de  $2,30 \times 10^{-4}$  M no conduce a una mayor inhibición de la corrosión del acero, tampoco lo hace un aumento de la concentración de nitrato de lantano más allá de  $9,9 \times 10^{-5}$  M.

3. La película protectora formada sobre el acero inmerso en soluciones que contienen nitrato de cerio era de aspecto granulado, constituida básicamente por oxihidróxidos de hierro, con algo de Ce (~1,3%). Sobre esta película se detectaron acumulaciones importantes de compuestos de cerio con morfología de varillas, mostrando tendencia al picado, particularmente, a las concentraciones más altas. Por otro lado, la película protectora formada sobre el acero inmerso en soluciones de nitrato de lantano en cloruro de sodio, era de aspecto homogéneo a medida que la concentración de lantano fue en incremento.

4. Los silicatos naturales seleccionados fueron capaces de ser utilizados como “carriers” de los iones pasivantes cerio y lantano. A fin de ser introducidos en la película de pintura, en base a su comportamiento inteligente, al liberar los iones Ce(III) y La(III) al ponerse en contacto con iones agresivos, tanto la zeolita ensayada (mezcla de mordenita y heulandita), como la halloysita, resultaron competentes para tal fin.

5. La película protectora formada sobre el acero inmerso en las suspensiones con zeolita modificada con iones cerio, presentaron una película agrietada con aglomeraciones sobre ella con un contenido de cerio inferior al detectado en la película base. Sobre el acero inmerso en la suspensión con mezcla de zeolita modificada con iones cerio y fosfato de zinc, pudo observarse la homogeneidad de la película formada con un alto contenido de óxido de hierro, y se visualizaron cráteres y aglomeraciones de partículas. Sobre la probeta de acero inmersa en la solución con zeolita modificada con iones lantano se observó la formación de un film uniforme y delgado de óxido de hierro sin discontinuidades con aglomeraciones distribuidas más o menos uniformemente. Para el caso de la mezcla zeolita-lantano con fosfato de zinc se visualizó asimismo la formación de un film uniforme y delgado, aunque, a diferencia del caso anterior, no se observan aglomeraciones sobre esta película. La superficie del acero inmerso en soluciones que contenían halloysita modificada (con iones cerio o lantano) y su mezcla con PZ, era de aspecto granulado, constituida básicamente por oxihidróxidos de hierro, con algo de Ce o La.

6. El reemplazo total de fosfato de cinc por zeolita modificada con iones cerio o por halloysita modificada por ambos iones pasivantes, no se traduce en una mejora en el comportamiento anticorrosivo de la pintura. Asimismo, la incorporación de halloysita modificada en la formulación de la pintura con PZ al 10% v/v no mejora el comportamiento anticorrosivo con respecto a la pintura formulada únicamente con PZ como inhibidor de la corrosión.

7. La pintura formulada con 20% de zeolita intercambiada con iones Ce(III) y 10% de fosfato de cinc (PVC/CPVC=0,7) tuvo un comportamiento anticorrosivo similar al de la pintura formulada con fosfato de cinc al 30%. La pintura formulada con 30% de la zeolita intercambiada con iones La(III) tuvo buen comportamiento anticorrosivo, similar a la formulada con PZ al 30%.

8. Para todos los casos existió buena concordancia entre los resultados obtenidos por medio de las distintas técnicas de evaluación empleadas, tanto en los potenciales pigmentos inhibidores desarrollados como en las pinturas. Asimismo, mediante el uso de microscopía de sonda kelvin se obtuvieron resultados que sostienen aquellos obtenidos mediante técnicas electroquímicas y de envejecimiento acelerado. Los resultados indican que de todos los recubrimientos desarrollados, el formulado con 30% de zeolita modificada con iones lantano presenta la mejor performance anticorrosiva y la velocidad de delaminación más baja.

9. La degradación y mecanismo de acción anticorrosiva de los iones pasivantes pudo ser estudiada mediante el uso de microscopía de sonda kelvin.