

PINTURAS ANTICORROSIVAS.

Su evolución en el tiempo

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

Las técnicas empleadas en el control de los procesos de corrosión de los materiales metálicos son de muy variada naturaleza. Entre ellas se encuentran: la adecuada selección de materiales, el uso de inhibidores, la protección catódica, el uso de sistemas de pintados, etc. En la mayoría de los casos el uso de un sistema de pintado adecuado es más que suficiente para controlar el proceso de corrosión y, además, es uno de los medios más económicos y efectivos para lograr la meta propuesta. El desempeño de un sistema de pintado dependerá básicamente de su naturaleza y de las características del sustrato metálico y del medio ambiente. Los sistemas de pintado han sufrido una evolución en el tiempo debido a diferentes causas.

Los motores del cambio en el campo de la tecnología de pinturas han sido, tradicionalmente, de naturaleza económica y, relacionada con esto, la necesidad de desarrollar sistemas de pintado capaces de satisfacer las demandas tecnológicas de un mercado cada vez más exigente. En las décadas comprendidas entre 1960 y 1980 el énfasis

estuvo centrado en el desarrollo de ligantes resistentes a los ambientes agresivos, a la degradación fotoquímica, etc., de tal manera que confirieran al sistema de pintado una durabilidad aceptable. Estos ligantes son, en general, solubles en solventes orgánicos y los inhibidores que se utilizaron en las pinturas anticorrosivas eran en su mayoría compuestos de cromo o de plomo.

Posteriormente las regulaciones sobre las emisiones de solvente a la atmósfera y el empleo de sustancias tóxicas en las pinturas impactaron profundamente en todos los trabajos de investigación y desarrollo en esta área del conocimiento. Las legislaciones vigentes en los países avanzados, en materia de tecnología de pinturas, apuntan a la preservación de la vida humana, de la flora, de la fauna y de la capa de ozono. Es en este sentido que se propiciaron distintas estrategias que incluyen el cambio de los solventes en las formulaciones por agua o una drástica reducción del contenido de solventes en las pinturas, generándose así diferentes tipos de pinturas tales como las de base acuosa, las de altos sólidos, las pinturas curables por UV, las pinturas en polvo, etc. Esto es aplicable tanto a pinturas anticorrosivas como a pinturas de terminación.

Por otro lado, los fosfatos inorgánicos, los

compuestos de naturaleza silíceo, los pigmentos metálicos, etc., sustituyeron a los cromatos y a los compuestos de plomo en las mezclas pigmentarias. En la búsqueda de reemplazos, el fosfato de cinc ha sido el primero de la serie, pero su eficiencia anticorrosiva es aún un tema conflictivo. En un principio se pensó que la acción protectora de este pigmento se debía al fosfatado del sustrato metálico y a la formación de sustancias más o menos complejas por reacciones de esterificación con los componentes de algunos ligantes. Estudios realizados en el *CIDEPINT* demostraron que la protección se lograba, básicamente, a través de una película de oxihidróxidos de hierro. Sin embargo, a raíz de la baja capacidad protectora de este pigmento, se desarrollaron los llamados fosfatos "segunda generación", los cuales incorporan ciertas modificaciones al fosfato de cinc tales como agregado de compuestos de molibdeno y de aluminio, optimización del tamaño y forma de la partícula, etc. Para aplicaciones más exigentes han comenzado a aparecer en el mercado los productos a base de fosfatos de "tercera generación" basados en polifosfatos metálicos.

Paralelamente se han desarrollado otro tipo de pigmentos tales como los intercambiadores de iones a base de sílice modificada superficialmente, los ferritos metálicos, los de óxidos con propiedades semiconducto-

* Investigador Independiente CONICET

** Investigador Asistente CONICET

*** Investigador Principal CONICET

CIDEPINT. Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas

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

E-mail: estelectro@cidepint.gov.ar

ras, benzoatos metálicos (cinc, aluminio y hierro), etc.

El grupo de los pigmentos de naturaleza silíceo ha sido poco utilizado y muy poco estudiado en la tecnología de las pinturas anticorrosivas de tal manera que existen dudas sobre los mecanismos de su acción protectora, si bien se han propuesto diversas teorías. De todos estos pigmentos, uno de los más difundidos es la sílice intercambiada superficialmente por iones calcio, la cual se comercializa en el mercado internacional. En el caso de estos pigmentos se ha sugerido que los mismos podrían intercambiar iones agresivos al acero por otros que no lo son, aunque esto parece poco probable.

Desde la década del 90 hasta el presente se está gestando una tercera revolución importante en el campo de la tecnología de los recubrimientos y es el desarrollo de las llamadas **pinturas inteligentes**. Las pinturas inteligentes son una clase nueva de pinturas industriales, con funciones realmente novedosas, que van más allá de los propósitos clásicos de protección y decoración. La calificación de inteligentes se debe a que así se denominan a los materiales que son capaces de adaptar dinámicamente sus propiedades a un estímulo externo, en consecuencia, las pinturas inteligentes pueden conmutar entre diferentes propiedades. Las pinturas inteligentes son el resultado de un control cuidadoso de la "arquitectura" y composición de la pintura a una escala molecular o nanométrica. En este campo los sistemas más investigados son aquellos cuyos cambios son impulsados por estímulos tales como temperatura, pH, solvente, radiación, o procesos redox, etc.

Hay diversos tipos de pinturas inteligentes, algunas de las cuales se mencionan a continuación:

- ✦ Higiénicas y antimicrobianas. Pinturas biodecontaminantes
- ✦ Pinturas "antifouling" o antiincrustantes
- ✦ Pinturas conductoras
- ✦ Pinturas termosensibles

✦ Pinturas sensibles a la luz. Pinturas ópticamente activas

- ✦ Pinturas de base nanotecnológica
- ✦ Pinturas fotocatalíticas
- ✦ Pinturas autolubricantes
- ✦ Pinturas autorreparadoras
- ✦ Pinturas superhidrofóbicas

El motor del desarrollo de las pinturas inteligentes es, en general, la nanotecnología; sin embargo, es posible, también, desarrollar pinturas inteligentes empleando micropartículas; en este sentido se han introducido nuevos nanomateriales tales como nanopartículas propiamente dichas y "nanocomposites" que funcionalizan a la pintura de tal forma que, como se dijo, la misma puede conmutar entre propiedades diferentes. Las nanopartículas que se utilizan actualmente en la elaboración de pinturas se pueden clasificar en inorgánicas y orgánicas. Entre las primeras se encuentran la sílice coloidal, los humos de sílice condensados, diversos silicatos, dióxido de titanio, alúmina, etc. Entre las orgánicas se pueden citar las nanopartículas poliméricas de naturaleza acrílica, uretánicas, organoarcillas, polímeros hiperramificados, etc.

La presencia de nanopartículas en las pinturas afecta la coalescencia de las películas, la reología de las pinturas, la dispersión de partículas en las formulaciones, la porosidad de las cubiertas curadas, las propiedades mecánicas de las películas, etc. Las nanopartículas mejoran la resistencia de la cubierta a la abrasión, pueden funcionar como promotores de adhesión, brindan mayor protección contra los agentes químicos, etc. Los nanopolímeros tienen mejor capacidad ligante de los pigmentos, mejor capacidad de formación de película, mejoran la adhesión de la cubierta al sustrato, desarrollan más brillo, etc. Los "nanocomposites" más utilizados en tecnología de pinturas son aquellos derivados de los silicatos laminados de la familia de los filosilicatos a los cuales se les ha incorporado un polímero intercalado entre las capas cristalinas o exfoliando las ca-

pas e introduciendo el polímero entre ellas. Estos silicatos también se han utilizado como "microfillers" en pinturas. Estos materiales confieren diferentes propiedades ópticas a las cubiertas orgánicas, al mismo tiempo que mejoran las propiedades mecánicas y las propiedades de barrera al generar una fracción de volumen interfacial menor.

Los "microfillers" y las nanopartículas afectan el empaquetamiento de las partículas de sólido en las pinturas anticorrosivas generando un efecto barrera mejor que el que se obtendría con micropartículas. El empleo de polímeros hiperramificados afectaría, en principio, las interacciones polímero-ligante, aunque no hay demasiada información sobre este tema en la literatura. También se están desarrollando pigmentos anticorrosivos con tamaño de nanopartículas. En este sentido se han obtenido distintos tipos de pigmentos tales como: depósitos de polímeros conductores sobre nanopartículas de látex, nanopartículas de óxido de cinc, zeolitas modificadas, etc. Los polímeros conductores se han utilizado en diversas formas que van desde la electrodeposición del polímero sobre superficies metálicas hasta su dispersión en pinturas anticorrosivas. Hay también gran interés en las pinturas que se autorreparan cuando se produce el rayado de la superficie de la misma, aunque utilizan microcápsulas del agente reparador.

Las líneas de investigación de las llamadas pinturas inteligentes que actualmente se desarrollan por nuestro grupo de trabajo apuntan fundamentalmente a:

- Pinturas higiénicas y antimicrobianas. Pinturas biodecontaminantes*
- Pinturas anticorrosivas a base de polímeros conductores*
- Pinturas anticorrosivas de base nanotecnológica*
- Pinturas autorreparadoras.*

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABR INNOVA, 2004, "Adding value to glass and ceramics", http://www.abr.fi/products_nclean.html.

- Baer D.R., Burrows P.E., El-Azab A.A., 2003, "Enhancing coating functionality using nanoscience and nanotechnology", *Progress in Organic Coatings*, 47, 342-356.
- Baghdachi, J., "Smart Coatings", Report 2004: "Congreso y exposición internacional de la industria de la pintura y tintas de habla hispana", Buenos Aires 1-3 de septiembre de 2004. (Anales en CD ROM, Files: Smart Coatings1, 2 and 3).
- Bastidas J.M., Feliú Jr. S., Morcillo M., Feliú S., 1990, "Study of the electrochemical noise generated by the mild steel/zinc-rich paint/NaCl solution system", *Progress in Organic Coatings*, 18, 265-273.
- Bierwagen G.P., Jeffcoate C.S., Junping Li, Séva Balbyshev, Tallman D.E., Mills D.J., 1996, "The use of electrochemical noise methods (ENM) to study thick, high impedance coatings", *Progress in Organic Coatings*, 29, 21-29.
- Bittner A., "Advanced phosphate anticorrosive pigments for compliant primers", *JCT*, 61 (777), 111 (1989).
- Blanc G., Epelboim I., Gabrielli C., Keddam M., 1977, "Electrochemical Noise generated by anodic dissolution or diffusion processes", *J. Electroanal. Chem.*, 75, 97-124.
- Bloomfield P., 2000, "Fourier Analysis of Time Series. An introduction", John Wiley & Sons, Inc., USA.
- Böhm S., 2003, "Micro / nano smart materials for innovative coatings development", Corus RD&T, PRA Nano-Technology Workshop, London, 11th december 2003. (<http://www.pra.org.uk/research/nanotechnology.htm>).
- Böttcher H., Jagota C., Trepte J., Kallies K.H., Haufe, H., 1999, "Sol-gel composite films with controlled release of biocides", *J. Of Controlled Release*, 60, 57-65.
- Chalmer P.N., 1982, "Settlement patterns of species in a marine fouling community and some mechanisms of succession", *J. Experimental Marine Biology Ecology*, 58(1), 73-85.
- Costanza J.R., Silveri A.P., Vona J.A., "Radiation cured coatings", *Federation Series on Coatings Technology*, Federation Society for Coatings Technology, Blue Bell, USA, 1986.
- Crisp D. J., Ryland J. S., 1960, "The influence of filming and surface texture on the settlement of marine organisms". *Nature*, Londres, 188(4706): 119-129
- Davidson, S.R., 2003, "An overview of Nanotechnology", PRA Nano-Technology Workshop, London, 11th december 2003.
- Donelli G., Francolini I., 2001, "Efficacy of antiadhesive, antibiotic and antiseptic coatings in preventing catheter-related infections; review", *J. Chemotherapy*, 3(6), 595-606.
- Dung Nguyen T., Anh Nguyen T., Pham M.C., Piro B., Normand B., Takenouti H., 2004, "Mechanism for protection of iron corrosion by an intrinsically electronic conducting polymer", *J. Of Electroanalytical Chemistry*, 572, 225-234.
- Edyvean R. G., Terry L. A., Picken G. B., 1985, "Marine fouling and its effects on offshore structures in the North Sea. A review.", *International Biodeterioration*, 21(4): 277-284.
- Gabrielli C., Huet F., Keddam M., 1986, "Investigation of electrochemical processes by an electrochemical noise analysis. Theoretical and experimental aspects in potentiostatic regime", *Electrochimica Acta*, 31(8), 1025-1039.
- Gabrielli C., Keddam M., 1992, "Review of applications of impedance and noise analysis to uniform and localized corrosion", *Corrosion*, 48(10), 794-811.
- Gerhard A., Bittner A., "Second generation phosphate anti-corrosive pigments. Formulating rules for full replacement of new anti-corrosive pigments", *JCT*, 58 (740), 59-65 (1986).
- Gu, J. D., 2003, "Microbiological deterioration and degradation of synthetic polymeric materials: recent research advances", *International Biodeterioration & Biodegradation*, 52, 69-91.
- Hare C., "Protective coatings: fundamentals of chemistry and composition", Technology Publishing Company, Pittsburgh, Pennsylvania, 1994.
- Hare C., September 2000, "Microbiologically-influenced attack of coatings", *J. Protective Coatings & Linings*, 51-65.
- Johns K., 2003, "Hygienic coatings: the next generation", *Surface Coatings International*, 86 B2, 101-110.
- Kearns J.R., Scully J.R., Roberge P.R., Reichert D.L., Dawson J.L. (Editors), 1996, "Electrochemical Noise Measurements for Corrosion Applications", ASTM, STP 1277, USA.
- Kinlen P.J., Ding Y., Silverman D.C., 2002, "Corrosion protection of mild steel using sulphonic and phosphonic acid-doped polyanilines", *Corrosion (NACE)*, 58(6), 490-497.
- Kumar A., Stephenson L.D., June 2004, "Accelerated testing of self-healing coatings", *Coatings World*, 24-33.
- López Goerne T.M., 2003, "Materiales adsorbentes IV, Materiales mesoporosos" en "Catalizadores y adsorbentes para medio ambiente y calidad de vida", CYTED, Subprograma V, Red Temática V.F. "Adsorbentes para protección ambiental". III Curso-Taller Iberoamericano sobre adsorbentes para la protección ambiental", Facultad de Ingeniería, UNLP, La Plata, 93-100.
- Mansfeld F., Xiao H., 1993, "Electrochemical Noise Analysis of iron exposed to NaCl solutions of different corrosivity", *J. Electrochem. Soc.*, 140(8), 2205-2209.
- Mansfeld F., Xiao H., Han L.T., Lee C.C., 1997, "Electrochemical impedance and noise data for polymer coated steel exposed at remote marine test sites", *Progress in Organic Coatings*, 30, 89-100.
- Rascio V.J.D., "New trends in industrial painting", *CIDEPINT-Anales (ISSN 0325-4186)*, 155-173 (1986).
- Risch S.J., Reineccius G.A., 1995, "Encapsulation and controlled release of food ingredients", *ACS Symposium Series N° 590*, Washington D.C.
- Romagnoli R., Vetere V.F., 1995, "Heterogeneous reaction between steel and zinc phosphate", *Corrosion (NACE)*, 51(2), 116.
- Romagnoli R., Vetere V. F., 1995, "Non pollutant corrosion inhibitive pigments: zinc phosphate, a review", *Corrosion Reviews*, 13 (1) 45-64.
- Sapag, K., 2003, "Arcillas y arcillas pila-readas" en "Catalizadores y adsorbentes para medio ambiente y calidad de vida", CYTED, Subprograma V, Red Temática V.F. "Adsorbentes para protección ambiental". III Curso-Taller Iberoamericano sobre adsorbentes para la protección ambiental", Facultad de Ingeniería, UNLP, La Plata, 67-71.
- Simpson K., Sept.-Oct. 2003, "Using silver to fight microbial attack", *Plastic additives & compounding*, pp. 32-35.
- Skerry B.S., Alavi A., Lindgren K.I., 1988, "Environmental and electrochemical test methods for the evaluation of protective organic coatings", *Journal of Coatings Technology*, 60(765), 97-106.
- Svoboda, M., "Properties of coatings determined by anticorrosive pigments", *Prog. Org. Coat.*, 12, 251 (1984).
- Swaraj P. (Editor), 1997, "Water-borne coatings" in *Surface Coatings. Science and Technology*, 2nd Edition, J. Wiley & Sons, Great Britain.
- Tille J.C., Lee S.B., Lewis K., Klivanov A.M., 2002, "Polymer surfaces derivatized with poly(vinyl-N-hexylpyridinium) kill airborne and waterborne bacteria", *Biotechnology and Bioengineering*, 79(4), 465-471.
- Vaughan-Lee D., August 2002, "Cleaning up the act", *Polymer Paint Colour J.*, 24-26.
- Wallis R., 2003, "Hyper-branched materials", PRA Nano-Technology Workshop, London, 11th december 2003.
- Xiao H., Mansfeld F., 1994, "Evaluation of coating degradation with Electrochemical Impedance Spectroscopy and Electrochemical Noise Analysis", *J. Electrochem. Soc.*, 141(9), 2332-2337.