



## Tópico 3 Contribución Nº 16

### PROTECCIÓN DEL ACERO CON PINTURAS CON SALES DE TIERRAS RARAS COMO PIGMENTOS ANTICORROSIVOS

S. Roselli <sup>(1)</sup>, M.V. Revuelta <sup>(2,3)</sup>, M.C. Deyá <sup>(4,5)</sup>, R. Romagnoli <sup>(3,4)\*</sup>

<sup>(1)</sup> Becaria CONICET. <sup>(2)</sup> Profesional CIC. <sup>(3)</sup> Docente Facultad de Ciencias Exactas – UNLP.

<sup>(4)</sup> Investigador CONICET. <sup>(5)</sup> Docente Facultad de Ingeniería - UNLP

CIDEPINT, Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas. (CICPBA-CONICET, La Plata).

Av. 52 s/n entre 121 y 122, C.P. B1900AYB La Plata, Argentina

\*e-mail de autor de correspondencia: estelectro@cidepint.gov.ar

#### RESUMEN

Entre las estrategias desarrolladas para proteger estructuras metálicas de la corrosión en el medio en el que serán expuestas se destacan las pinturas. El objetivo de este trabajo fue evaluar el comportamiento de pinturas anticorrosivas conteniendo sales de tierras raras (STR) como inhibidores de corrosión para proteger el acero de la oxidación. Se propone el uso de zeolitas modificadas con iones pasivantes como el Ce (III) como pigmentos anticorrosivos, debido a que el uso del fosfato de zinc ha comenzado a restringirse por su impacto negativo en el medio ambiente. La capacidad de intercambiar iones, las características de adsorción y su reactividad hace que este grupo de silicatos sea interesante desde el punto de vista de la tecnología de los recubrimientos anticorrosivos inteligentes.

El efecto protector del acero de las soluciones de nitrato de cerio (III) a distintas concentraciones fue evaluado mediante técnicas electroquímicas. La película protectora formada sobre el metal expuesto fue observada mediante microscopía electrónica de barrido (MEB).

Las pinturas formuladas con las zeolitas modificadas fueron aplicadas sobre paneles de acero SAE 1010 arenados. La capacidad protectora de los recubrimientos fue evaluada observando el grado de corrosión según la norma ASTM D 610 mediante la exposición en cámara de niebla salina (ASTM B117). Los recubrimientos formulados también se evaluaron por espectroscopía de impedancia electroquímica. Los resultados obtenidos mostraron que es posible reemplazar hasta 2/3 del contenido de fosfato de cinc en las pinturas anticorrosivas por zeolita modificada con iones cerio, sin pérdida significativa de las propiedades anticorrosivas.

*Palabras-Clave: acero, protección anticorrosiva, pinturas, zeolitas, cerio*

#### 1. INTRODUCCION

La conservación y restauración de las edificaciones del patrimonio histórico encierra un cúmulo de trabajos complejos que parten desde el propio momento en que comienza la investigación histórica del sitio. También es fundamental el estudio de los aspectos constructivos y arquitectónicos del lugar, teniendo en cuenta las modificaciones o variaciones que han sufrido con el paso del tiempo; así como las labores que desde el punto de vista de la conservación y restauración deben acometerse en los objetos que se encuentran tanto en interiores como en exteriores para que con su presencia completen adecuadamente la imagen general del entorno en este tipo de construcción. Esto último favorece los valores y la historia que están presentes en toda la obra.



Las piezas metálicas que se exponen en los exteriores se ven, en general, sometidas a la intemperie y a la acción de un ambiente que puede variar de lo rural a lo marino-industrial, altamente agresivo. Como sabemos, en los objetos metálicos, y en especial los constituidos por hierro, el efecto corrosivo se incrementa por la presencia de sales e iones agresivos que al depositarse sobre ellos producen nichos de corrosión que, en un período corto de tiempo, pasan de una corrosión local a una generalizada, con la consiguiente destrucción acelerada de las piezas.

Para la intervención de las piezas metálicas se toman en cuenta tres criterios fundamentales:

- Los criterios éticos referidos a la conservación y restauración de las obras con carácter patrimonial.
- Los criterios estéticos.
- Los criterios científico-técnicos aplicados al campo de la conservación y la restauración.

Estos criterios se resumen en cuatro líneas principales de acción:

- Cada pieza es considerada como única.
- El tratamiento seleccionado deberá atenuar el proceso corrosivo.
- Realizar la mínima intervención al aplicar correctamente el tratamiento escogido.
- Lograr que la apariencia de las piezas sea lo más real posible.

De estas cuatro líneas de trabajo, las dos últimas son las más difíciles de lograr debido al grado de afectación que pueden presentar las piezas a lo largo del tiempo de exposición.

Después de efectuar un análisis puntual en cada una de las piezas metálicas, se diseña un sistema de protección que incluye los siguientes pasos:

- Limpieza mecánica del objeto para eliminar los productos de corrosión.
- Lavado con agua para eliminar los iones agresivos remanentes.
- Aplicación de un convertidor de óxidos.
- Utilización de una pintura resistente al medio ambiente y, a su vez, protectora o selladora de la superficie.

La aplicación del convertidor de óxidos no es necesaria si se elige un buen recubrimiento anticorrosivo con una pigmentación adecuada, precedido de algún tratamiento de superficie conveniente. La pintura aplicada puede resultar transparente si se evita el uso de material pigmentario opacante. Variando la pigmentación se puede tener un acabado que simule el color original de la pieza metálica a proteger. Para la ejecución de ensayos preliminares se realizan pruebas de laboratorio con el recubrimiento elegido y, luego, sobre pequeñas áreas de las propias piezas.

La eficiencia de un recubrimiento anticorrosivo depende del pigmento inhibidor que se utilice en su formulación. Los inhibidores de corrosión más efectivos utilizados en recubrimientos protectores fueron los que contenían cromatos en su formulación. Sin embargo, los compuestos de cromo hexavalente no son aceptables por sus propiedades cancerígenas y por la dificultad de eliminarlos del medio ambiente. Los fosfatos, sus principales sustitutos, ocasionan un menor impacto ambiental pero el exceso de los mismos puede traer aparejados otros problemas en el medio ambiente tales como la excesiva proliferación de algas en los lagos y cursos de agua en general. Esto conduciría a un proceso de eutroficación paulatina de las reservas acuíferas. En



conclusión, la tendencia actual es la eliminación de los compuestos de cromo hexavalente y la reducción de los contenidos de fosfatos, particularmente el fosfato de cinc [1-5].

Además de la sustitución de los compuestos de cromo hexavalente y de la reducción del contenido de fosfatos, se impulsó, a través de legislaciones adecuadas, la eliminación de la emisión de solventes orgánicos a la atmósfera; a través de distintas estrategias que incluyen el cambio de los solventes en las formulaciones por agua, una drástica reducción del contenido de solventes en las formulaciones o la eliminación de los mismos, generándose así diferentes tipos de pinturas tales como las de altos sólidos, las pinturas curables por UV, las pinturas en polvo, etc. [6, 7].

El objetivo de este trabajo fue desarrollar un material pigmentario libre de cromo y con reducido contenido de fosfato. Se trata de una zeolita intercambiada con iones cerio (III) la cual puede incorporarse una formulación de una pintura anticorrosiva apta para proteger sustratos de acero SAE 1010 o similares. La eficiencia anticorrosiva de los iones cerio se comprobó por medio de técnicas electroquímicas. La eficiencia anticorrosiva de las pinturas estudiadas por medio de ensayos acelerados en cámara de niebla salina y ensayos electroquímicos. Como resultado de estas investigaciones se encontró que empleando las zeolitas intercambiadas con iones cerio (III), el contenido de fosfatos en las pinturas puede reducirse a un tercio del valor recomendado en la bibliografía [3, 4].

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### Caracterización de la zeolita

La zeolita utilizada fue extraída del depósito de San Andrés, Cuba. La composición mineralógica cualitativa de la zeolita se obtuvo por difracción de rayos X (DRX) en muestras de roca total. La densidad de la zeolita se obtuvo por el método picnométrico según la norma ASTM D1475, con el fin de formular las pinturas en volumen y transformar la formulación en peso al prepararlas.

### Preparación y caracterización de la zeolita modificada con cerio

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 se realizó para eliminar los minerales de hierro. La zeolita se separó del sobrenadante por centrifugación a 2200X g durante 10 minutos y se lavó con AD. En un vaso de precipitado se colocaron 15 g de zeolita en 100 ml de una solución de  $\text{NaCH}_3\text{COO}$  2M durante 3 horas, con agitación, 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 Ce (III) provenientes de una solución de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  1M en  $1 \times 10^{-3}$  M de  $\text{HNO}_3$ , por inmersión del mineral, bajo agitación constante, durante 24 h. Transcurrido este tiempo, la zeolita se lavó cuatro veces con AD, por decantación, se centrifugó y se secó en estufa a 90 ° C hasta peso constante.

El Ce (III) sorbido por la zeolita modificada se extrajo de 1 g de zeolita tratada 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 del Ce (III) de los extractos se realizó por una técnica gravimétrica [8]. Brevemente, a 70 ml de solución que contiene los iones cerio se agregaron 10 ml de ácido acético 2 M 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 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 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). El precipitado formado tiene la fórmula  $Ce(C_9H_6ON)_3$  y contiene 18,73% de cerio. La muestra de control se preparó con 70 ml de una solución acuosa de nitrato de cerio que contenía hasta 0,1 g de iones cerio.

## Caracterización del comportamiento anticorrosivo de las zeolitas modificadas

El comportamiento electroquímico de la zeolita modificada con iones cerio se caracterizó mediante la medida del potencial de corrosión y la determinación de la velocidad de corrosión del acero SAE 1010 en un electrolito que contenía cloruro y la zeolita en suspensión. Para los controles se utilizó como electrolito soporte una solución de cloruro de sodio. Luego de la medición del potencial de corrosión, los paneles de ensayo se observaron por microscopía electrónica de barrido (MEB).

Para la medida del potencial de corrosión se delimitaron áreas de 3 cm<sup>2</sup> sobre los correspondientes paneles metálicos, enmascarando el resto de la superficie con cera de abejas. El electrolito soporte utilizado fue NaCl 0,025 M y las medidas se hicieron en soluciones agitadas (300 rpm), normalmente aireadas. El potencial de corrosión se midió con un voltímetro de alta impedancia de entrada durante 4 horas. Las medidas se hicieron con respecto al electrodo de calomel saturado (ECS).

Una vez finalizada la medición del potencial de corrosión, los paneles se retiraron de la solución, se lavaron con agua destilada y, luego, con acetona y se secaron con aire caliente a ~ 50 °C. La superficie de los paneles expuesta, como se dijo anteriormente, se observó por MEB, utilizando un microscopio marca FEI, modelo Quanta 200, con filamento de tungsteno. La composición elemental de la película protectora se obtuvo con un microanalizador de RX, dispersivo en energía, marca EDAX y detector Apollo 40.

Para determinar la velocidad de corrosión del acero SAE 1010 se utilizó una celda convencional de tres electrodos. El electrodo de trabajo fue un disco del metal de 0,50 cm de diámetro, el contraelectrodo una malla de Pt de gran área y el de referencia el de calomel saturado (ECS). La superficie del electrodo se pulió con esmeril n° 600. Se barrieron potenciales en un rango de  $\pm 20$  mV con respecto al potencial de reposo a una velocidad de 0,166 mVs<sup>-1</sup>. Las medidas se realizaron con un potenciostato PAR modelo 273 A. Los datos obtenidos se procesaron con el Software de Corrosión M352 de EG&G Princeton Applied Research. A fin de dispersar el pigmento, la solución se agitó con un agitador de hélice de VELP Científica, siendo la velocidad de rotación 300 rpm. El valor de la velocidad de corrosión, a distintos tiempos de exposición, se obtuvo a partir de la determinación de la resistencia a la polarización, con compensación de caída óhmica, siguiendo el procedimiento descrito en la bibliografía [9-11].

## Preparación de las pinturas

Las pinturas anticorrosivas se formularon con una resina alquídica de base solvente de mediano contenido de aceite y de composición: 50 % aceite de lino, 30 % anhídrido o-ftálico, 8 % pentaeritritol y glicerol y 12 % de resinato de pentaeritritol. Se utilizó como pigmento anticorrosivo 30% de una zeolita intercambiada con iones Ce (III) y una mezcla de esta zeolita con 10% de fosfato de cinc comercial. Como referencia, se formularon dos pinturas con 10 y 30% de fosfato de cinc, respectivamente. Los porcentajes son en volumen con respecto al contenido total de pigmentos. Las formulaciones pigmentarias se completaron con barita, dióxido de titanio y talco. El solvente empleado para la resina alquídica fue aguarrás mineral. La composición de las pinturas puede verse en la Tabla 1. Se utilizaron distintos aditivos: humectante y dispersante (1%),



humectante del sustrato (1%), nivelante (1%), secantes a base de cobalto (0,05-0,07%) y de calcio (0,10-0,15%). En todos los casos, la relación PVC/CPVC (concentración de pigmento en volumen/concentración crítica de pigmento en volumen) fue de 0,8 y las pinturas fueron preparadas en un molino a bolas dejando dispersar los pigmentos en el vehículo (solvente y resina) durante 24 horas hasta alcanzar un grado de dispersión aceptable; grado 5 en la escala Hegdman. Las pautas para la formulación de las pinturas anticorrosivas figuran en la literatura especializada sobre el tema [3, 4].

### Aplicación de las pinturas

Las pinturas formuladas se aplicaron con pincel sobre paneles de acero SAE 1010 (15,0 x 7,5 x 0,2 cm), arenado, hasta un grado Sa ½ (norma SIS 05 59 00), con una rugosidad superficial promedio de  $20 \pm 2 \mu\text{m}$ , previamente desengrasados con tolueno. El espesor final de película seca fue de  $80 \pm 5 \mu\text{m}$ . Los paneles pintados fueron mantenidos durante 7 días en ambiente de laboratorio ( $20 \pm 2^\circ\text{C}$  y 65% de humedad relativa) antes de ser ensayados.

**Tabla 1. Composición de las pinturas (% en volumen)**

Componentes	Pintura 1	Pintura 2	Pintura 3	Pintura 4
Fosfato de cinc	7,5	2,5	---	2,5
Zeolita-Cerio	---	---	7,7	5,0
Barita	7,6	8,8	7,2	7,2
Dióxido de titanio	2,9	4,9	2,9	2,9
Talco	7,6	8,8	7,2	7,2
Resina alquídica	35,7	37,5	36,0	37,3
Solvente	38,8	37,5	39,1	38,1

### Ensayos acelerados sobre los paneles pintados

Los paneles pintados se colocaron en la cámara de niebla salina (ASTM B 117) a fin de evaluar el grado de oxidación de acuerdo con la norma ASTM D 610. Las experiencias se llevaron a cabo por triplicado, determinándose el valor medio de los resultados obtenidos.

Para los ensayos de impedancia se usó una celda "ad-hoc" en la que el panel pintado era el electrodo de trabajo. El área geométrica expuesta al electrolito, en cada celda, fue de  $15,9 \text{ cm}^2$ . 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% 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.

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 descriptos 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 [13-15].





### 3. RESULTADOS DISCUSIÓN

#### Caracterización de la Zeolita

Las propiedades físicas de la zeolita se pueden apreciar en la Tabla 2. Se observa que la capacidad de intercambio con el ión Na es sensiblemente mayor. El valor de la capacidad de intercambio con Ce(III) se utilizó como base para preparar las soluciones de Ce(III) para los ensayos electroquímicos. La Tabla 3 muestra la composición mineralógica de la zeolita San Andrés. Estos resultados son similares a los reportados en otros estudios [16,17].

Tabla 2. Propiedades físicas de la zeolita San Andrés

Densidad del mineral (g/ml)	Capacidad de intercambio (mg/g mineral)	
2.18	Na <sup>+</sup>	22,00 ± 0,02
	Ce(III)	5,85 ± 0,05

Tabla 3. Composición mineralógica de la zeolita San Andrés

Mineralogía		
Mordenita (%)	Heulandita (%)	Otros (%)
50 - 80	30 - 50	1 - 5

#### Espectroscopía Infrarroja (FTIR)

El análisis por FTIR se realizó a fin de estudiar las posibles interacciones entre la zeolita y los iones Ce(III) y poder correlacionar con los ensayos de propiedades funcionales de este pigmento anticorrosivo sobre la película formada. En la Figura 1 se muestra el espectro FTIR del nitrato de cerio, de la zeolita y de la zeolita conteniendo al cerio. Se puede ver, fácilmente, que las bandas de absorción del nitrato de cerio no fueron detectadas en la muestra de zeolita intercambiada con Ce(III). Este resultado confirma el bajo valor obtenido en la capacidad de intercambio catiónico de la zeolita modificada por intercambio iónico.

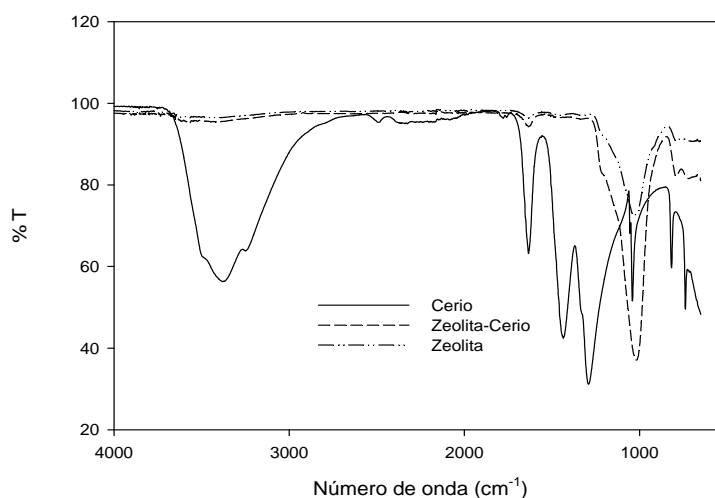


Figura 1. Espectro FTIR de la zeolita intercambiada con iones Ce(III)



## Caracterización del comportamiento anticorrosivo de las zeolitas modificadas

El potencial de corrosión del acero SAE 1010 en soluciones de nitrato de cerio (III) se desplazó a valores más negativos a medida que transcurrió el tiempo y el corrimiento fue notable para las soluciones más concentradas (Figura 2). El mejor comportamiento anticorrosivo se observó para soluciones cuya concentración estuvo comprendida entre  $4,60 \times 10^{-5}$  y  $2,30 \times 10^{-4}$  M. Un aumento de la concentración de nitrato de cerio (III) más allá de  $2,30 \times 10^{-4}$  M no condujo, necesariamente a mejores resultados. Se detectó la presencia de picaduras para las concentraciones más altas ensayadas.

Sobre la película protectora se detectaron acumulaciones importantes de compuestos de cerio con morfología de varillas (Figuras 3.1 y 3.2) en las cuales la concentración de  $Ce^{+3}$  llegó a superar el 50%. La película protectora formada sobre el acero era de aspecto granulado (Figuras 3.3 y 3.4) y su composición constituida por oxihidróxidos de hierro, con algo de Ce (~1,3%). Para la solución de nitrato de cerio (III) más alta se detectó la presencia de picaduras sobre la superficie del acero (Figuras 3.4 y 3.5). La concentración de  $Ce^{+3}$  era mayor en el borde externo de las picaduras, normalmente catódico, que en el interior de las mismas. La picadura de la Figura 3.6 aparece pasivada por los productos de reacción del Ce(III) con el metal base.

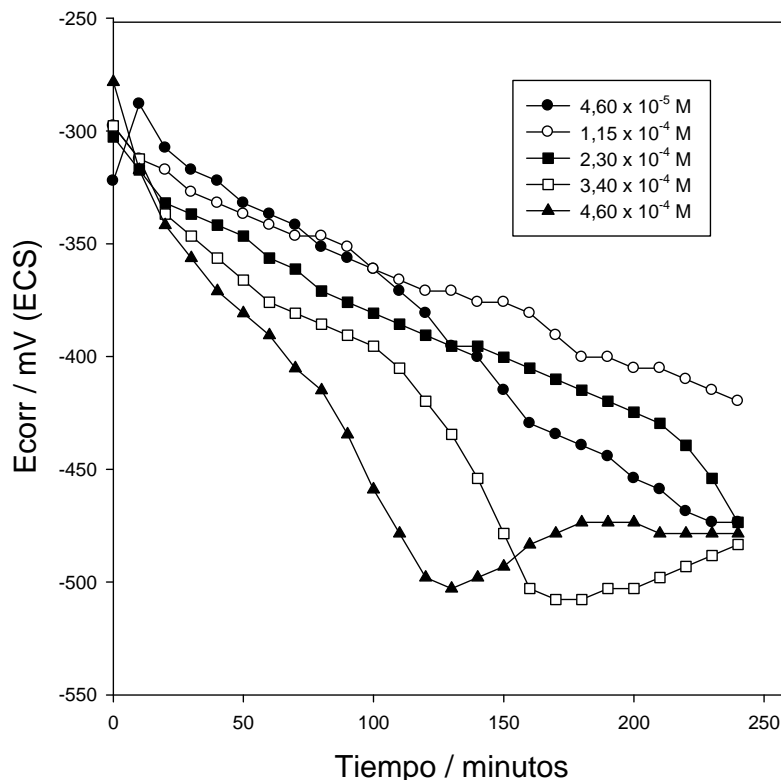


Figura 2. Variación del potencial de corrosión del acero SAE 1010 en función del tiempo, para diferentes concentraciones de nitrato de cerio (III)

El comportamiento inteligente de las zeolitas radica en su capacidad de intercambiar los iones  $Ce(III)$  por iones agresivos de tal forma que los iones Ce aparecen formando parte de la



película protectora sobre el acero [18]. En este caso se han intercambiado con los iones  $\text{Na}^{1+}$  del electrolito soporte,  $\text{NaCl}$  0,025M.

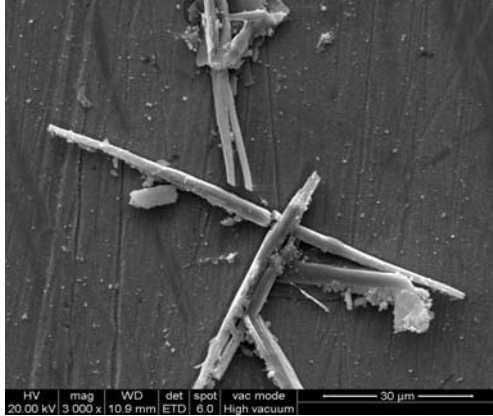


Figura 3.1. Acumulaciones de óxido de cerio (III) sobre la película protectora del acero SAE 1010 con nitrato de cerio (III)  $4,60 \times 10^{-5}$  M

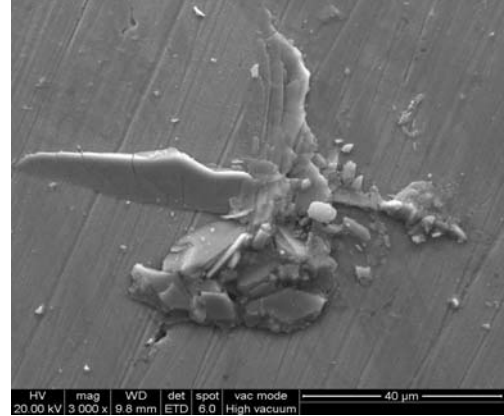


Figura 3.2. Acumulaciones de óxido de cerio (III) sobre la película protectora del acero SAE 1010 con nitrato de cerio (III)  $1,15 \times 10^{-4}$  M

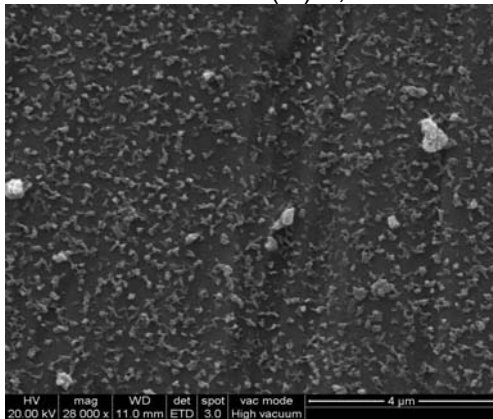


Figura 3.3. Morfología de la película protectora sobre el acero SAE 1010 en contacto con nitrato de cerio (III)  $4,60 \times 10^{-5}$  M

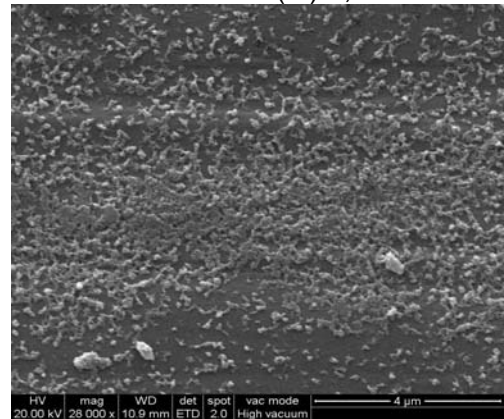


Figura 3.4. Morfología de la película protectora sobre el acero SAE 1010 en contacto con nitrato de cerio (III)  $4,60 \times 10^{-4}$  M

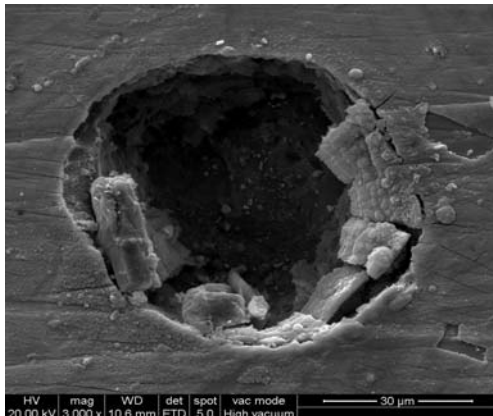


Figura 3.5. Morfología de una picadura de la película protectora sobre el acero SAE 1010 en contacto con nitrato de cerio (III)  $4,60 \times 10^{-4}$  M

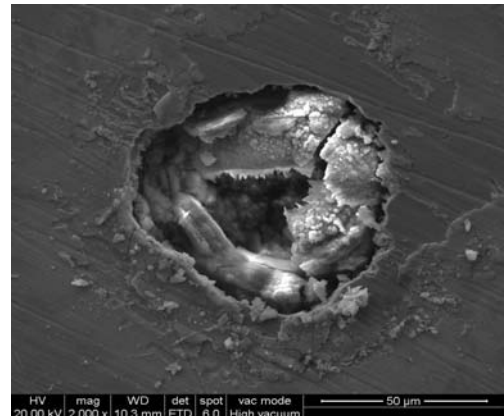


Figura 3.6. Morfología de una picadura de la película protectora sobre el acero SAE 1010 en contacto con nitrato de cerio (III)  $3,40 \times 10^{-4}$  M

**Figura 3. Morfologías de la película protectora formada sobre el acero SAE 1010 en contacto con soluciones de nitrato de cerio (III) a distintas concentraciones**





## Ensayos acelerados sobre los paneles pintados

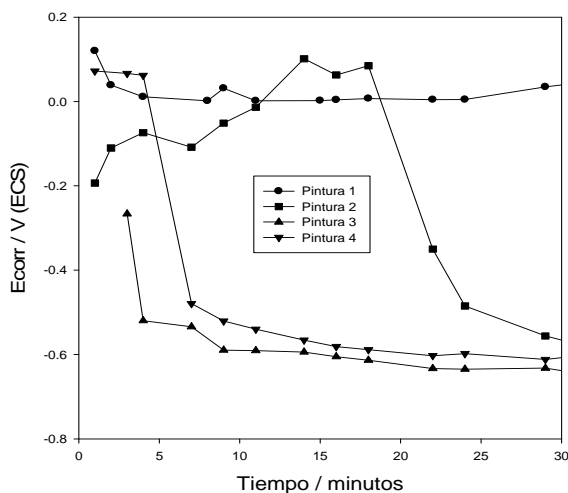
A fin de realizar una evaluación primaria del comportamiento de la pintura en la cámara de niebla salina, se consideró que, por lo menos, una pintura debería permanecer 500 horas en la cámara mostrando un buen comportamiento anticorrosivo; esto es con una calificación igual o superior a 7. En este sentido, se observó que todas las pinturas ensayadas mostraron un buen comportamiento anticorrosivo hasta las 670 horas de exposición (Tabla 4).

**Tabla 4. Grado de corrosión de los paneles pintados expuestos en la cámara de niebla salina**

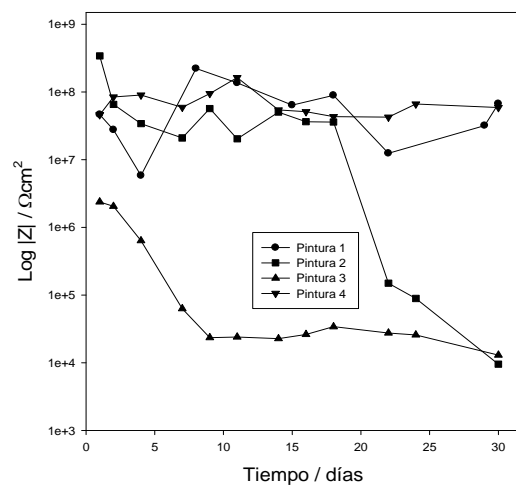
Pintura	Tiempo de exposición (horas)			
	360	504	670	720
1	10	10	8G	8G
2	10	10	8G	6G
3	8G	8G	7G	---
4	10	9G	8G	9G

Sin embargo, la pintura que contenía sólo la zeolita intercambiada con sales de Ce(III) (pintura 3) debió ser retirada de la cámara luego de las 670 horas de exposición mientras que la que contenía ambos inhibidores, zeolita modificada y fosfato de cinc (pintura 4), tuvo una buena calificación hasta el final del ensayo, al igual que la pintura 1 con 30% de fosfato de cinc. Una disminución del contenido de fosfato de cinc hasta un 10% influyó negativamente en las propiedades anticorrosivas de la pintura 2. Estos resultados estarían mostrando que se podría reemplazar 2/3 del contenido de fosfato de cinc en una pintura por zeolita modificada con iones cerio sin una pérdida significativa de la capacidad anticorrosiva.

El potencial de corrosión de la pintura con 30% de fosfato de cinc se mantuvo en valores que indicarían la protección del sustrato de acero. Cuando el contenido de fosfato de cinc descendió al 10%, se observó una pérdida de las propiedades protectoras de la pintura luego de las dos semanas de exposición (Figura 4.1.).



1



2

**Figura 4. Potencial de corrosión y módulo de la impedancia de los paneles de acero SAE 1010 pintados y sumergidos en NaCl 0,5 M durante 1 mes**



En el caso de las pinturas que contenían la zeolita modificada con iones Ce(III) el potencial se corrió a valores más negativos a partir de los primeros días de inmersión en el electrolito. Al no observarse la aparición de signos de corrosión en esta etapa del ensayo, se concluyó que la película formada sobre el acero, debajo de la película de pintura, estaría formada mayoritariamente por óxidos de hierro. Esta suposición estaría en concordancia con la composición de la película protectora formada sobre el acero desnudo en presencia de sales de Ce(III), obtenida por EDX.

Los estudios realizados por EIS confirman la información que se venía obteniendo por otras técnicas (Figura 4.2.). El módulo de la impedancia se mantuvo alto durante todo el período de ensayo para la pintura 1 (30% de fosfato de cinc) y para la pintura 4 (20% de zeolita modificada +10% de fosfato de cinc). Este resultado estaría indicando que se puede reemplazar parte del fosfato de cinc por la zeolita modificada con iones Ce(III) sin que se modifiquen las propiedades anticorrosivas de la pintura. Cuando el módulo de la impedancia se mantiene por encima de  $10^6 \Omega\text{cm}^2$  se acepta que el sustrato de acero está protegido por la película de pintura.

En cambio, cuando se disminuyó el contenido de fosfato de cinc al 10% (pintura 2), el módulo de la impedancia comenzó a disminuir luego de las dos semanas de exposición. Cuando se reemplazó todo el contenido de fosfato de cinc por la zeolita modificada, la pintura tuvo, desde casi el inicio del ensayo, un pobre comportamiento anticorrosivo. Este pobre comportamiento anticorrosivo se puede atribuir al pH relativamente bajo de la zeolita modificada con iones Ce(III) que es  $\sim 5,50$ . La pasividad del hierro comienza a pH cercano a 7. El agregado de fosfato de cinc contribuyó, por la naturaleza del anión fosfato a elevar el pH a valores cercanos a 7.

#### 4. CONCLUSIONES

A partir de las experiencias realizadas se pudo concluir que:

1. Los iones Ce(III) producen una notable disminución de la velocidad de corrosión del acero SAE 1010 en soluciones de cloruro.
2. Un aumento de la concentración de nitrato de cerio más allá de  $2,30 \times 10^{-4} \text{ M}$  no conduce a una mayor inhibición de la corrosión del acero.
3. La película protectora formada sobre el acero era de aspecto granulado, constituida básicamente por oxihidróxidos de hierro, con algo de Ce ( $\sim 1,3\%$ ). Sobre esta película se detectaron acumulaciones importantes de compuestos de cerio con morfología de varillas.
4. El acero en contacto con soluciones de nitrato de cerio mostró tendencia al picado, particularmente a las concentraciones más altas.
5. Las zeolitas pueden servir como "carrier" de los iones cerio, a fin de introducirlos en la película de pintura. La capacidad de intercambio disminuye sensiblemente al pasar de la forma sódica a la forma intercambiada con Ce(III).
6. Las zeolitas intercambiadas con iones Ce(III) generan un comportamiento inteligente, liberando los iones Ce(III) al ponerse en contacto con iones agresivos.
7. La pintura formulada con 30% de la zeolita intercambiada con iones Ce(III) no tuvo buen comportamiento anticorrosivo, atribuible al relativamente bajo pH de la zeolita.
8. La pintura formulada con 20% de la zeolita intercambiada con iones Ce(III) y 10% de fosfato de cinc tuvo buen comportamiento anticorrosivo dado que el anión fosfato actúa como regulador del pH del medio.
9. Existe buena concordancia entre los resultados obtenidos por medio de las distintas técnicas de evaluación empleadas.



## REFERENCIAS

- [1] Zheludkevich M.L., Miranda Salvado I., Ferreira M.G.S., (2005), "Sol-gel coatings for corrosion protection of metals", *J. Mater. Chem.*, Vol.15, pp. 5099-5111.
- [2] Romagnoli R., Vetere V.F.,(1995), "Heterogeneous reaction between steel and zinc phosphate"; *Corrosion (NACE)*, Vol. 51, No 2, pp. 116-123.
- [3] Gerhard A., Bittner A., (1986), "Second generation phosphate anti-corrosive pigments. Formulating rules for full replacement of new anti-corrosive pigments", *J. of Coatings Technology*, Vol. 58, No 740, pp. 59-65.
- [4] Bittner A., (1989), "Advanced phosphate anticorrosive pigments for compliant primers", *J. of Coatings Technology*, Vol. 61, No 777, pp. 14-118.
- [5] Svoboda M., Mleziva J., (1984), "Properties of coatings determined by anticorrosive pigments", *Progress in Organic Coatings*, Vol.12, pp. 251-297.
- [6] Rascio V.J.D., (1986), "New trends in industrial painting", *CIDEPINT-Anales*, pp. 155-173.
- [7] Swaraj P. (Editor), "Water-borne coatings" in *Surface Coatings*. (1997), Science and Technology, 2<sup>nd</sup> Edition, J. Wiley & Sons, Great Britain.
- [8] Welcher F., (1948), "Organic Analytical Reagents", Volumen I, D. Van Nostrand Company Inc, New Cork USA.
- [9] Stern M., Geary A.L., (1957), "Electrochemical Polarization: I. A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 104, No 1, pp. 56-63.
- [10] Wolyneć S., (2003), "Determinação da taxa de corrosão e de outros parâmetros", *Técnicas eletroquímicas em corrosão*, Editora da Universidade de São Paulo, Brasil, p.95
- [11] Rodríguez Gómez F.J., (2001), "Técnicas electroquímicas de corriente directa para la medición de la velocidad de corrosion. Resistencia a la polarización" en: *Técnicas electroquímicas para el estudio de la corrosion*, Ed. J. Genescá LLongueras, Laboratorio de Corrosión de la Facultad de Química de la UNAM, México, capítulo 2.
- [12] Amirudin A., Thierry D., (1995), "Application of Electrochemical impedance spectroscopy to study efficiency of anticorrosive pigments in epoxy-polyamide resin", *Br. Corr. J.*, Vol. 30, No2, pp. 128-134.
- [13] Mansfeld F., (1981), "Recording and analysis of AC impedance data for corrosion studies. Background and methods of analysis", *Corrosion*, Vol. 36, No 5, pp. 301-307.
- [14] Kendig M., Scully J., (1990), "Basic aspects of electrochemical impedance, application for the life prediction of organic coatings on metals", *Corrosion*, Vol. 46, pp. 22-29.
- [15] Szauer T., (1982), "Impedance measurements for the evaluation of protective nonmetallic coatings", *Progress in Organic Coatings* Vol. 10, No 2, pp. 171-183.
- [16] Milán Z., Montalvo S., Ilangovan K., Monroy O., Chamy R., Weiland P., Sánchez E., Borja R., (2010), "The impact of ammonia nitrogen concentration and zeolite addition on the specific methanogenic activity of granular and flocculent anaerobic sludges", *Journal of Environmental Science and Health, Part A. Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering* Vol. 45, No 7, pp. 883-889.
- [17] Carballo F., (2004), Tesis Doctoral "Las zeolitas de la costa de Ecuador (Guayaquil): geología, caracterización y aplicaciones", Universidad Politécnica de Madrid, pp. 1-400.
- [18] Baghdachi J., (2004), "Smart Coatings", Report 2004: "Congreso y exposición internacional de la industria de la pintura y tintas de habla hispana", Buenos Aires, *Anales en CD ROM*, Files: Smart Coatings 1, 2 and 3.