



SIMPOSIO INTERNACIONAL SOBRE MATERIALES LIGNOCELULOSICOS

## REDUCCIÓN DEL CONTENIDO DE FOSFATO DE CINC EN PINTURAS ANTICORROSIVAS EMPLEANDO SILICATOS MODIFICADOS

S. Roselli <sup>(1)</sup>, M.V. Revuelta <sup>(1,2)</sup>, L. Martín <sup>(1,3)</sup>, M.C. Deyá <sup>(1,3)</sup>,  
A.R. Di Sarli <sup>(1)</sup>, R. Romagnoli <sup>(1,2)</sup>

<sup>(1)</sup> 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.

<sup>(2)</sup> Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata. Calle 115 y 47, C.P. B1900AYB La Plata, Argentina.

<sup>(3)</sup> Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata. Calle 1 y 47, C.P. B1900AYB La Plata, Argentina.

Correo electrónico de autor de correspondencia: estelectro@cidepint.gov.ar

### RESUMEN

El objetivo de este trabajo fue estudiar zeolitas naturales, modificados por intercambio iónico con iones Ce(III), como pigmentos anticorrosivos para reemplazar total o parcialmente al fosfato de cinc, ahora cuestionado por su impacto negativo en el ambiente. Las zeolitas modificadas fueron caracterizadas mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) y espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). La capacidad de intercambio se determinó por una técnica gravimétrica.

Las propiedades funcionales de los pigmentos anticorrosivos fueron evaluadas mediante técnicas electroquímicas (potencial de corrosión, ensayos de polarización, etc.) empleando un electrodo de acero sumergido en las suspensiones de los pigmentos. La película formada sobre el acero fue observada tras 24 horas de inmersión mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) y su composición determinada por espectroscopía de rayos X dispersiva en energía (EDX).

Las zeolitas modificadas con el mejor comportamiento anticorrosivo se emplearon en la formulación de pinturas. La capacidad protectora de los recubrimientos fue evaluada aplicando diferentes técnicas electroquímicas: potencial de corrosión (Ec), espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) y ruido electroquímico (ENM). Los datos adquiridos por EIS y ENM fueron analizados mediante comparación. En todos los casos el electrolito empleado fue una solución de NaCl 0,5M. Asimismo, se efectuaron ensayos de envejecimiento acelerado en cámaras de niebla salina y de humedad.

De acuerdo a los resultados obtenidos, hasta 2/3 del contenido de fosfato de cinc podrían ser reemplazados por las zeolitas modificadas con iones pasivantes. Esta investigación demuestra que estos pigmentos anticorrosivos más amigables al ambiente podrían emplearse como un potencial reemplazo del fosfato de cinc al ser incorporados en la formulación de pinturas anticorrosivas.

**Palabras claves:** pinturas, corrosión, silicatos modificados, electroquímica

### ABSTRACT

*The aim of this study was to evaluate modified natural silicates, zeolites, as anticorrosive pigments, to fully or partly replace the content of zinc phosphate in paints due to its negative impact on the environment. Natural zeolites were modified with Ce<sup>+3</sup> ions, and these were characterized by SEM and FTIR. The cation exchange capacity was determined by a gravimetric technique.*

*The anticorrosive properties of the pigments were assessed by means of electrochemical techniques (corrosion potentials measurements, polarization tests, etc.) employing a steel electrode dipped into pigment suspensions. The film formed on the steel after 24 hours of immersion was observed by SEM and its composition determined by EDXS.*

*The zeolite with the better corrosion behavior was used in the paint formulation. The coatings protective capacity was evaluated using corrosion potential measurements ( $E_c$ ), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and electrochemical noise measurements (ENM); in every case the electrolyte was a 0.5 M NaCl. Data obtained from EIS and ENM were compared. In addition, accelerated aging test in the salt spray chamber was performed. Result suggested that until 2/3 of the zinc phosphate content may be replaced by modified cerium exchanged zeolites which resulted more compatible with the environment.*

**Keywords:** paints, corrosion, modified silicates, electrochemistry

## 1. INTRODUCCIÓN

Es bien conocido el hecho de que los metales, en general, se corroen cuando quedan expuestos a la atmósfera. 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 anódica o 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. La protección anticorrosiva empieza inmediatamente después del proceso de fabricación luego del cual los metales laminados (acero, acero galvanizado, aluminio, etc.) son tratados para generar películas de conversión que modifiquen la estructura superficial y generen una protección temporaria del mismo. Las películas de conversión se definen como las que se forman por una reacción química que convierte la superficie del metal en un compuesto que es parte de la cubierta. Entre los casos más conocidos merecen citarse las películas generadas por oxidación del sustrato, los anodizados, los cromatizados y los fosfatizados, etc. Estas películas podrían contener un material polimérico formador de película, en cuyo caso se tendría una imprimación de lavado ó “wash primer” o una imprimación de taller o “shop primer”. Más recientemente se ha trabajado en los recubrimientos de tipo sol-gel [1].

Posteriormente, estos tratamientos se integran a sistemas de pintado que incluyen pinturas anticorrosivas, intermedias y de terminación. La protección anticorrosiva por medio de pinturas se logra a través de dos efectos diferentes. Uno de ellos es el “efecto barrera” total por el cual la película impide la penetración de agua, oxígeno y electrolitos hacia la interfase metal-pintura, durante el mayor tiempo posible. Como todos los sistemas de pintado tienen, en mayor o menor grado, cierta permeabilidad, es necesario adicionar, también, un “efecto inhibidor” de tal manera que cuando los agentes agresivos alcanzan la interfase metal-pintura la disolución del acero se encuentre inhibida. El primer efecto se logra por medio de pinturas intermedias y de terminación y el “efecto inhibidor” por medio de las llamadas pinturas anticorrosivas, las cuales contienen sustancias pasivantes 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 aunque son muy eficientes. Los fosfatos, sus principales sustitutos, ocasionan un menor impacto ambiental pero el exceso de los mismos en el medio ambiente puede traer aparejados otros problemas tales como la excesiva proliferación de algas en los lagos y cursos de agua en general. Esto conduciría a un proceso de eutrofización 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 [2-5]. Actualmente, los fosfatos se siguen utilizando ampliamente en la tecnología de los recubrimientos protectores.

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; en este sentido que se propiciaron 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, de base acuosa, etc. [6, 7].

Últimamente 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, 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 [8]. Se ha reportado el uso de pinturas autorreparadoras para la protección anticorrosiva inteligente del acero [9].

El objetivo de esta investigación fue desarrolladas pinturas anticorrosivas inteligentes con zeolitas modificadas con iones Ce(III). Las propiedades anticorrosivas del Ce(III) y de las pinturas anticorrosivas se evaluaron por técnicas electroquímicas. En el caso de las pinturas, también se utilizaron ensayos acelerados. Los resultados obtenidos mostraron que hasta 2/3 del contenido de fosfato de cinc podrían ser reemplazados por las zeolitas modificadas con iones pasivantes.

## **2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL / METODOLOGÍA**

### **Caracterización de la zeolita utilizada**

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. El análisis elemental se llevó a cabo por espectroscopia de rayos X dispersiva en energía (EDX).

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 para 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 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  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  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 [10]. 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  $\text{Ce}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3$  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 de cerio.

### **Caracterización del comportamiento anticorrosivo de las zeolitas modificadas**

El comportamiento electroquímico del de la zeolita modificada con iones cerio se estudió 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  $\text{cm}^2$  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 y, finalmente, a las 24 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  $\sim 50$  °C. La superficie de los paneles expuesto, 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 nº 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 potencióstato 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 Scientifica, 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 [11-13].

### 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  $20 \pm 2$   $\mu$ m, previamente desengrasados con tolueno. El espesor final de película seca fue de  $80 \pm 5$   $\mu$ m. Los paneles pintados fueron mantenidos durante 7 días en ambiente de laboratorio ( $20 \pm 2$ °C y 65% de humedad relativa) antes de ser ensayados.

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

Componentes (% en volumen)	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 10mV 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 [14] 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 [15-17].

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Caracterización de la zeolita utilizada

La Tabla 2 muestra la composición mineralógica de la zeolita San Andrés. En la misma se observa que las fases principales son mordenita con valores entre 50 y 80% y heulandita con valores comprendidos entre 30 y 50%. Otros componentes, como arcillas, se encuentran en baja proporción (1-5%) [18, 19].

**Tabla 2.** Composición mineralógica de la zeolita San Andrés

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

La capacidad de intercambio de la zeolita para el ión  $\text{Na}^{1+}$  es mayor que para el ión  $\text{Ce(III)}$ , habiendo obteniendo valores de 22,00 y 5,85  $\text{mg/g}_{\text{mineral}}$ , respectivamente.

### Caracterización del comportamiento anticorrosivo de las zeolitas modificadas

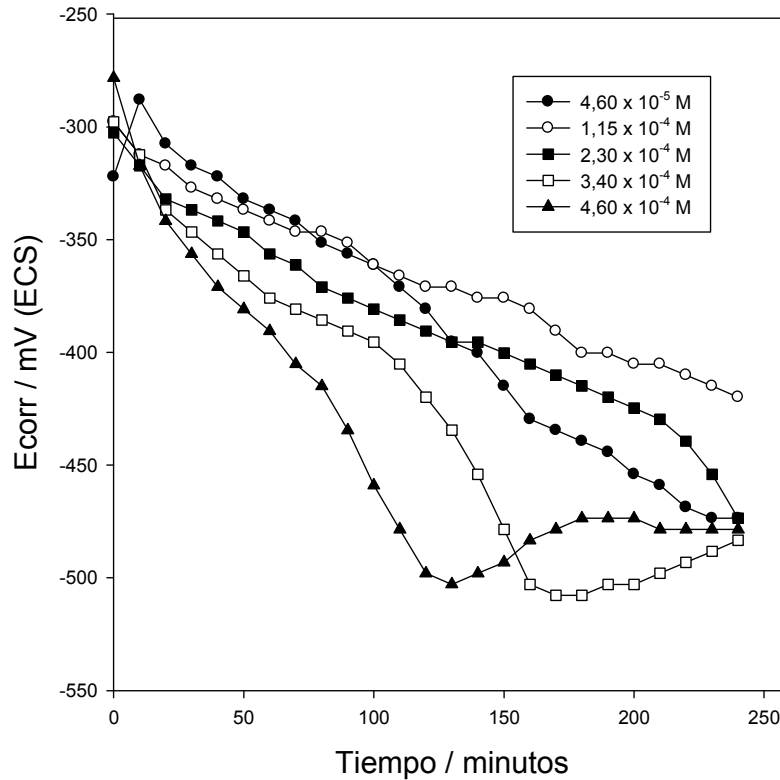
El potencial de corrosión del acero SAE 1010 en soluciones de nitrato de cerio (III) se corrió a valores más negativos a medida que transcurrió el tiempo y el corrimiento fue más notable para las soluciones más concentradas (Figura 1). El mejor comportamiento anticorrosivo se observó para soluciones 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.

La película protectora formada sobre el acero era de aspecto granulado (Figura 2.1) y su composición era, básicamente, oxihidróxidos de hierro, con algo de Ce (~1,3%). Sobre la esta película se detectaron acumulaciones importantes de compuestos de cerio con morfología de varillas (Figura 2.2). A medida que aumentó la concentración de la solución de nitrato de cerio se detectaron mayores concentraciones de Ce localizadas en la película protectora. Para la solución de nitrato de cerio (III) más alta se detectó la presencia de picaduras sobre la superficie del acero.

El comportamiento inteligente de las zeolitas radica en su capacidad de intercambiar los iones  $\text{Ce(III)}$  por iones agresivos de tal forma que los iones Ce aparecen en la película protectora sobre el acero.

La tendencia al picado del acero en presencia de iones  $\text{Ce(III)}$  se verificó por medio de ensayos de polarización cíclica por la presencia de una histéresis cuando se realizó el barrido inverso de potenciales. A partir de los gráficos de la Figura 3 se determinó que el potencial de nucleación y crecimiento de picaduras estaba comprendido entre -0.295 y -0.330 V mientras que el potencial crítico de picado entre -0,560 y -0,580 V. Teniendo en cuenta los valores de potencial de corrosión de la Figura 1 se concluye que el sistema

presentaba tendencia al picado. Esta tendencia al picado se atribuyó a la existencia de zonas más débiles de la película pasiva. La precipitación de los compuestos de cerio ocurre, normalmente, en las áreas catódicas y zonas adyacentes donde el pH del medio es más alto; por esta razón se considera que las sales de Ce(III) son inhibidores catódicos. En cambio, esto no ocurre en las áreas anódicas que tienen, por naturaleza, menor pH.



**Figura 1. Variación del potencial de corrosión del acero SAE 1010 en función del tiempo, para diferentes concentraciones de nitrato de cerio (III)**

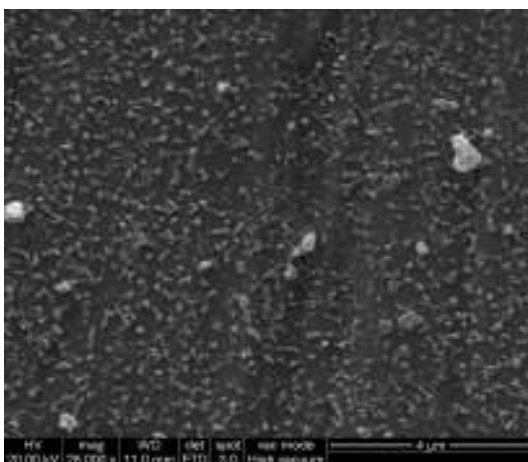


Figura 2.1. Morfología de la película protectora sobre el acero SAE 1010 en contacto con nitrato de cerio (III)  $4,60 \times 10^{-5}$  M

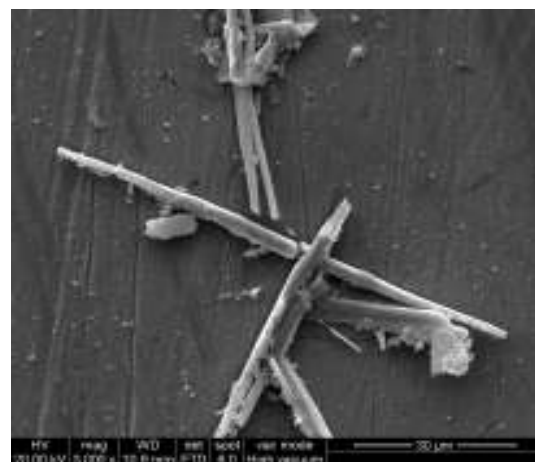


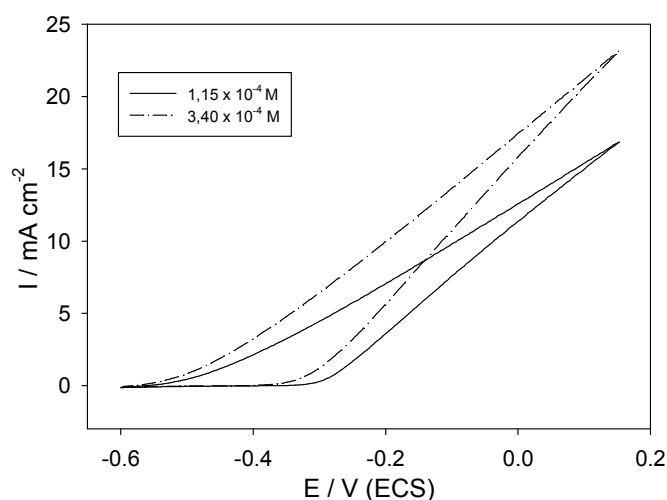
Figura 2.2. Acumulaciones de óxido de cerio (III) sobre la película protectora del acero SAE 1010 con nitrato de cerio (III)  $4,60 \times 10^{-5}$  M

**Figura 2. Micrografías MEB de la película protectora formada sobre el acero SAE 1010 en contacto con nitrato de cerio (III)  $4,60 \times 10^{-5}$  M**

Los iones Ce(III) disminuyen sensiblemente la velocidad de corrosión del acero (Tabla 3). Sin embargo, se vé, claramente, que no tiene sentido aumentar la concentración de la sal de cerio más allá de  $2,30 \times 10^{-4}$  M, un resultado similar al que se obtuvo con las medidas de potencial de corrosión.

**Tabla 3. Velocidad de corrosión del acero SAE 1010 en soluciones de de nitrato de cerio (III).**

Concentración de nitrato de cerio (III)	Velocidad de corrosión ( $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ )		
	2 horas	5 horas	24 horas
$4,60 \times 10^{-5}$	1,87	2,47	2,12
$1,15 \times 10^{-4}$	1,59	2,44	2,82
$2,30 \times 10^{-4}$	2,35	2,40	2,75
$3,40 \times 10^{-4}$	2,28	2,32	2,27
$4,60 \times 10^{-4}$	3,03	3,18	3,25
Acero SAE 1010	84,2	252	72,4



**Figura 3. Ensayo de polarización cíclica del electrodo de acero SAE 1010 en presencia de soluciones de nitrato de Ce(III)**

### 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 5).

**Tabla 5. Grado de corrosión de los paneles pintados expuestos en la cámara de niebla salina**

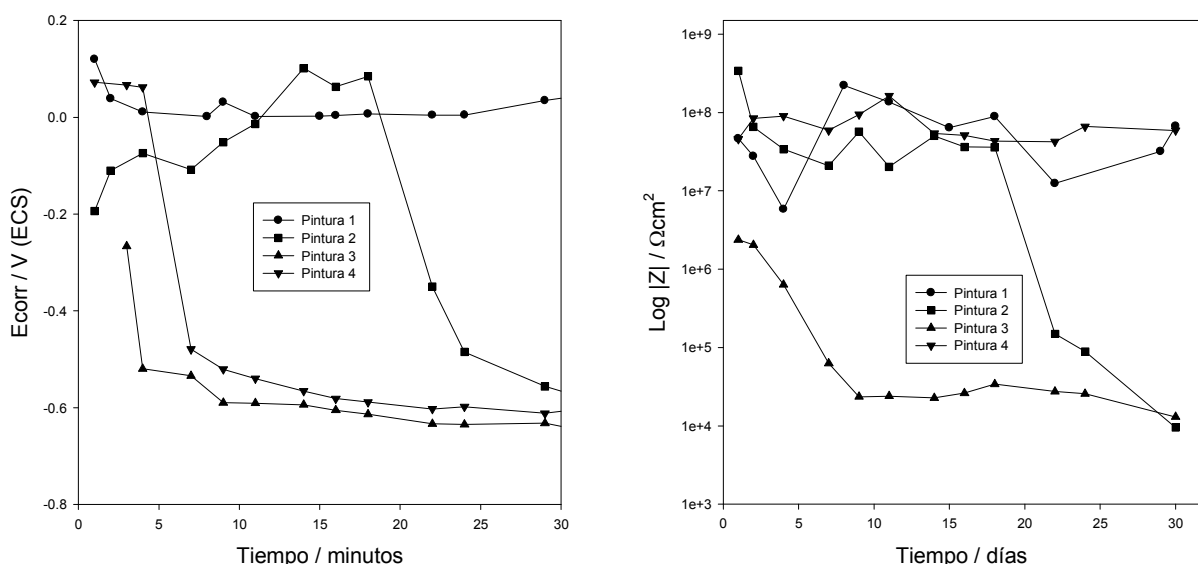
Pintura	Tiempo de exposición (horas)			
	360	504	670	720
1	10	10	8G	8G
2	10	10	8G	6G
3	8G	8G	7G	---
4	10	9G	8G	9G

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. 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. En este último caso, 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). 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.



**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**

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 cerio sin que se modifiquen las propiedades anticorrosivas de la 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.



El análisis de los espectros de ruido electroquímico reveló que la resistencia de ruido es similar a la resistencia a la polarización del acero pintado sólo cuando la impedancia de la pintura es baja y el electrolito ha perneado a través de la película de pintura. Cuando la impedancia de la película de pintura aumentó, se observaron diferencia de hasta dos órdenes de magnitud entre la resistencia de ruido y la resistencia a la polarización obtenida a partir de las medidas de impedancia.

#### 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  $2,30 \times 10^{-4}$  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 (~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 para las concentraciones más altas de nitrato de cerio.
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. M.L. Zheludkevich, I. Miranda Salvado, M.G.S. Ferreira, "Sol-gel coatings for corrosion protection of metals", *J. Mater. Chem.*, 15 (2005) 5099-5111.
2. R. Romagnoli, V.F. Vetere, "Heterogeneous reaction between steel and zinc phosphate"; *Corrosion (NACE)*, 51(2) (1995) 116-123.
3. A. Gerhard, A. Bittner, "Second generation phosphate anti-corrosive pigments. Formulating rules for full replacement of new anti-corrosive pigments", *J. of Coatings Technology*, 58 (740) (1986) 59-65.
4. A. Bittner, "Advanced phosphate anticorrosive pigments for compliant primers", *J. of Coatings Technology*, 61 (777) (1989) 14-118.
5. M. Svoboda, J. Mleziva, "Properties of coatings determined by anticorrosive pigments", *Progress in Organic Coatings*, 12 (1984) 251-297.
6. V.J.D. Rascio, "New trends in industrial painting", *CIDEPINT-Anales* (1986) 155-173.
7. P Swaraj (Editor), "Water-borne coatings" in *Surface Coatings. Science and Technology*, 2<sup>nd</sup> Edition, 1997, J. Wiley & Sons, Great Britain.
8. J. Baghdachi, "Smart Coatings", Report 2004: "Congreso y exposición internacional de la industria de la pintura y tintas de habla hispana", Buenos Aires, 2004, Anales en CD ROM, Files: Smart Coatings1, 2 and 3.
9. A. Kumar, L.D. Stephenson, "Accelerated testing of self-healing coatings", *Coatings World*, (2004) 24-33.
10. F. Welcher, "Organic Analytical Reagents", Volumen I, 1948, D. Van Nostrand Company Inc, New Cork USA.

11. M. Stern, A. L. Geary, "Electrochemical Polarization: I. A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves", *J. Electrochem. Soc.*, 104(1) (1957) 56-63.
12. S. Wolyneć, "Determinação da taxa de corrosão e de outros parâmetros" en: *Técnicas eletroquímicas en corrosão*, 2003, Editora da Universidade de São Paulo, Brasil, p.95.
13. F.J. Rodríguez Gómez, "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, capítulo2, 1.
14. A. Amirudin, D, Thierry, Application of Electrochemical impedance spectroscopy to study efficiency of anticorrosive pigments in epoxy-polyamide resin, *Br. Corr. J.*, 30 (2) (1995) 128-134.
15. F. Mansfeld, Recording and analysis of AC impedance data for corrosion studies. Background and methods of analysis, *Corrosion*, 36(5) (1981) 301-307.
16. M. Kendig, J. Scully, Basic aspects of electrochemical impedance, application for the life prediction of organic coatings on metals, *Corrosion*, 46 (1990) 22-29.
17. T. Szauer, *Progress in Organic Coatings*, Impedance measurements for the evaluation of protective nonmetallic coatings, 10(2) (1982) 171-183.
18. Z. Milán, S. Montalvo, K. Ilangovan, O. Monroy, R. Chamy, P. Weiland, E. Sánchez, R. Borja, "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* 45(7) (2010) 883-889.
19. F.Carballo. Tesis Doctoral "Las zeolitas de la costa de Ecuador (Guayaquil): geología, caracterización y aplicaciones", 2004, Universidad Politécnica de Madrid, 1-400.