



7^{mo}
Congreso de
Medio Ambiente

Actas 7mo Congreso de Medio Ambiente AUGM
22 al 24 de mayo de 2012. UNLP. La Plata Argentina

TIERRAS RARAS COMO PIGMENTOS ANTICORROSIVOS PARA LA ELABORACIÓN DE PINTURAS INTELIGENTES

Rare earths as anticorrosive pigments for intelligent paints manufacture

Sol Natacha Roselli ^{a*}, Marta Cecilia Deyá ^b, Roberto Romagnoli ^a

^aCentro de Investigación en Tecnología de Pinturas (CIDEPINT), Universidad Nacional de La Plata, avenida 52 entre 121 y 122, 1900 La Plata, Argentina. estelectro@cidepint.gov.ar

^aCentro de Investigación en Tecnología de Pinturas (CIDEPINT), Universidad Nacional de La Plata, avenida 52 entre 121 y 122, 1900 La Plata, Argentina. estelectro2@cidepint.gov.ar

* Autor para correspondencia: +54 221 483-114/44. estelectro@cidepint.gov.ar

Palabras clave: zeolitas, corrosión.

Keywords: zeolites, corrosion.

Título abreviado: Pigmentos anticorrosivos para pinturas

ABSTRACT

Zinc phosphate has been used as corrosion inhibiting pigment in anticorrosive paints but its use is seeking to limit due to environmental issues. The aim of this paper is to study the efficiency of ion-exchanged natural zeolites hexavalent chromium-free and low zinc phosphate (PZ) passivating ions. The natural zeolites were exchanged with cerium ions (ZCe) and lanthanum (ZLa). Analytical, spectroscopic and electroanalytical techniques were used to study the efficiency of these compounds in protecting metallic substrates from SAE 1010 steel. The electrochemical test results show a superior performance of ZCe compared to ZLa.

Furthermore, the pigment mixture PZ - ZCe presented a slightly superior performance to that of PZ. Although it does not introduce significant improvements compared to PZ, would reduce the content of PZ in a corrosion resistant paint. There is a synergism between PZ and ZCe which slightly improves the protective behavior of the pigments separately. The pigment mixture PZ – ZCe is to be used in the development of an anti-corrosive paint at a later stage.

INTRODUCCIÓN

El fosfato de zinc ha sido utilizado como pigmento inhibidor de la corrosión en pinturas anticorrosivas. Sin embargo, debido a que el fosfato causa eutroficación de reservas de agua dulce y el zinc es un catión pesado, se está buscando limitar su uso. Entre las estrategias desarrolladas, se ha estudiado la incorporación de zeolitas, intercambiadores iónicos naturales (Zalba, 1996), intercambiando los iones sodio presentes en éstas por iones pasivantes pertenecientes al grupo de las tierras raras (lantano, cerio).

El objetivo de este trabajo es presentar el estudio de la eficiencia de compuestos micro y/o nanoestructurados e inteligentes, libres de cromo hexavalente y con bajo contenido de fosfato de cinc (PZ), para la protección anticorrosiva de metales zinc (Del Amo *et al.*, 2007). Se buscan tratamientos alternativos que permitan disminuir el contenido de fosfatos de la formulación de pinturas anticorrosivas.

Para desarrollar los pigmentos anticorrosivos se partió de zeolitas naturales que se obtuvieron por molienda de las respectivas micropartículas. Los materiales pigmentarios inteligentes se obtuvieron a partir de las sub-micropartículas modificadas por intercambio iónico, con especies pasivantes derivadas del cerio (ZCe) y del lantano (ZLa) (Bethencourt *et al.*, 1998; Wang *et al.* 2003). Estos iones son liberados al medio corrosivo al intercambiarse con las especies que intervienen en el proceso de corrosión. La capacidad de estas sustancias para proteger a los metales fue evaluada por técnicas analíticas, electroanalíticas y espectroscópicas, empleando como sustrato acero tipo SAE 1010.

MÉTODOS

Para estudiar la eficiencia de estos compuestos en la protección de los sustratos metálicos de acero se utilizaron técnicas electroquímicas. Estas consistieron en medidas de velocidad de corrosión y curvas de polarización con rampas de potencial lineales, básicamente a baja velocidad, a fin de determinar las características voltamperométricas del sistema en estudio.

Resistencia a la polarización (R_p)

Se midió la resistencia a la polarización a las 0 y 24 h de inmersión en NaCl 0.05 M sobre probetas de 0.28 cm^2 , empleando un contra electrodo de platino y un electrodo de calomel saturado (ECS) como electrodo de referencia. El rango de barrido seleccionado fue de $\pm 20 \text{ mV}$ a partir del potencial de corrosión y se utilizó una velocidad de $0.25 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Las medidas fueron realizadas con un Potenciostato/Galvanostato “TEQ_03” y un software “TEQ_03 Soft”.

Curvas de polarización

Este ensayo se llevó a cabo sobre probetas de acero de 1 cm^2 con un contra electrodo de platino y un ECS como electrodo de referencia. Las curvas se realizaron a las 0 y 24 h de inmersión. El rango de barrido fue de -1500 a $+900 \text{ mV}$ y se utilizó una velocidad de $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. A partir de estas curvas se calcularon el potencial de corrosión (E_c) y la velocidad de corrosión (I_c).

SEM

Las probetas inmersas 24 horas en NaCl 0.05 M se observaron mediante microscopía electrónica de barrido.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de los ensayos electroquímicos muestran que ZCe tiene un comportamiento diferente a ZLa.

Las curvas de polarización se observan en la Figura 1. A bajos sobrepotenciales, las curvas que describen la disolución del acero en PZ + ZCe y en ZLa presentan corrientes menores que las obtenidas con ZCe y PZ. La mezcla pigmentaria PZ + ZCe y la ZLa aparentan ser más eficientes en la restricción a la disolución del acero

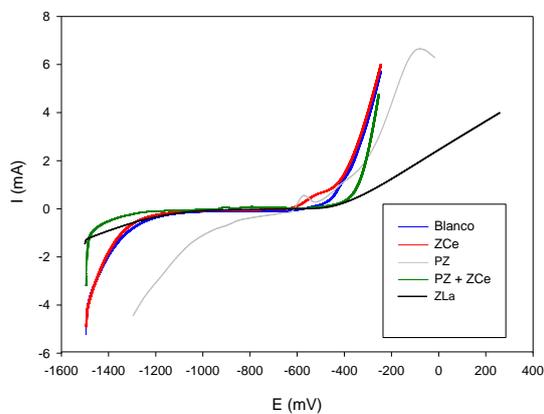


Figura 1. Curvas de polarización sobre acero SAE 1010 luego de 24 h de inmersión

Figure 1. Polarization curves for SAE 1010 steel after 24 hours immersion

Los valores de R_p e I_{corr} de ZCe difieren en un orden de magnitud con respecto al blanco como se aprecia en la Tabla 1. Sin embargo, los valores obtenidos no resultan en mejora respecto a la utilización de PZ.

La mezcla pigmentaria PZ – ZCe presentó un comportamiento levemente superior a la utilización de PZ como se visualiza en la Tabla 2

Tabla 1. Potencial de corrosión, resistencia a la polarización y velocidad de corrosión del acero inmerso en las suspensiones PZ, ZLa y ZCe

Table 1. Corrosion potential, polarization resistance and corrosion rate of steel immersed in PZ, ZLa and ZCe suspensions

	Blanco		PZ		ZLa		ZCe	
	2 h	24 h	2 h	24 h	2 h	24 h	2 h	24 h
E_c (mV)	-499	-623	-420	-690	-501	-532	-299	-548
R_p ($k\Omega \cdot cm^{-2}$)	1.72	0.87	20.37	19.06	0.83	3.33	12.22	10.67
I_c ($\mu A \cdot cm^{-2}$)	45.09	89.00	3.80	4.07	90.01	63.43	6.25	8.86

Tabla 2. Potencial de corrosión, resistencia a la polarización y velocidad de corrosión del acero inmerso en las suspensiones PZ y ZCe

Table 2. Corrosion potential, polarization resistance and corrosion rate of steel immersed in PZ, ZLA and ZCE suspensions

	PZ+ ZCe	
	2 h	24 h
E_c (mV)	-441	-523
R_p ($k\Omega \cdot cm^{-2}$)	26.48	22.86
I_c ($\mu A \cdot cm^{-2}$)	2.93	3.39

En la Figura 2 se observan micro y sub-micro partículas de zeolitas intercambiadas con cerio incorporadas a la película protectora sobre sustrato de acero.

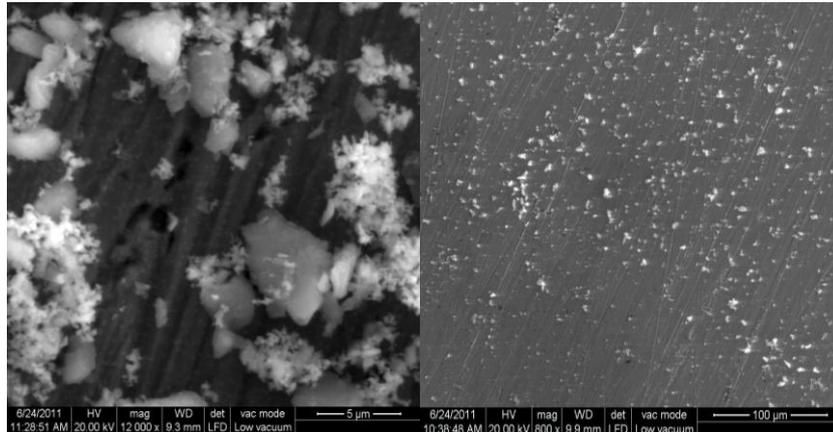


Figura 2. Micro y sub-micro partículas de zeolitas intercambiadas con cerio incorporadas a la película protectora sobre sustrato de acero

Figure 2. Micro and sub-micro particles of cerium exchanged zeolites incorporated in the protective film on steel substrate

CONCLUSIONES

La ZCe presenta un comportamiento superior como pigmento anticorrosivo respecto a ZLa y, aunque no introduce mejoras respecto al PZ, permitiría disminuir el contenido de PZ en una pintura anticorrosiva en un 20% por ciento.

Se observa un sinergismo entre PZ y ZCe que mejora levemente el comportamiento protector de los pigmentos por separado. Debido a esto, la mezcla se empleará en la elaboración de una pintura anticorrosiva en una etapa posterior.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a las siguientes instituciones: CIC, CONICET y UNLP por el apoyo recibido para llevar a cabo este trabajo.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- Bethencourt M, Botana FJ, Calvino JJ, Marcos M and Rodríguez-Chacón MA. 1998. Lanthanide compounds as environmentally-friendly corrosion inhibitors of aluminium alloys: a review. *Corrosion Science*, 40 (11): 1803-1819
- Deyá C, Romagnoli R and Del Amo B. 2007. A new pigment for smart anticorrosive coatings. *J. Coat. Technol*, 4 (2): 167-175
- Wang C, Jiang F and Wang F. 2004. The characterization and corrosion resistance of cerium chemical conversion coatings for 304 stainless steel. *Corrosion Science*, 46:75-89
- Zalba P, 1996. *Ciencia e Investigación*, Asociación Argentina para el progreso de la Ciencia, 47: 40-47