

INCORPORACIÓN DE SECANTES INORGÁNICOS EN PINTURAS ANTICORROSIVAS ALQUÍDICAS REDUCIBLES CON AGUA

Ingrid Pardo Cadenas¹, Mauro Banera^{1,2}, Cecilia Deyá^{1,2}

¹Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Química, UNLP

²CIDEPINT (Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas (CONICET-CICPBA-UNLP). Av. 52 entre 121 y 122, sin número, (B1900AYUB) La Plata
Correo electrónico: m.banera@cidepint.ing.unlp.edu.ar

Introducción

Actualmente con el objetivo de disminuir la utilización de solventes orgánicos en pinturas anticorrosivas se estudia la incorporación de emulsionantes en la formulación tal que sea posible reemplazar parte de los solventes por agua, como diluyente.

Las pinturas alquídicas que contienen aguarrás mineral como disolvente utilizan como aditivo secante naftenatos y/u octoatos de cationes como Co(II), Ca(II) y Zn(II) [1]. Los secantes se incorporan a las pinturas a fin de acelerar la reacción entre la resina y el O₂ del aire. Esta reacción es la que permite el curado de la pintura, es decir la transición de la pintura líquida a la película sólida, adherente y protectora. La utilización de emulsionantes y la incorporación de agua en la formulación permitiría reemplazar los secantes orgánicos por sales inorgánicas como nitratos de cobalto y de calcio. Entre los emulsionantes utilizados se encuentran los polisacáridos [2].

Este trabajo tiene como objetivo ensayar distintas cantidades de Ca(NO₃)₂ y Co(NO₃)₂ como secantes en pinturas alquídicas reducibles con agua, con el fin de seleccionar la mejor relación de concentraciones. La utilización de mezclas de secantes es frecuente para lograr un buen secado debido a que los iones metálicos actúan en diferentes etapas del proceso [1].

Parte experimental

Se prepararon 5 pinturas cuyas composiciones fueron: resina alquídica (45,3%), agua (15,5%), TiO₂ (14,3%), fosfinal (7,8%), resina de polisacárido (1,1%), aditivos (15,6%) y cantidades variables de Ca(NO₃)₂ y de Co(NO₃)₂ (Tabla 1). Todas las pinturas fueron formuladas con un PVC (cantidad de pigmento en volumen/cantidad de sólidos en volumen) de 0,2. Dos pinturas control fueron preparadas, una con secantes orgánicos de Co y Ca (CO) y la otra sin secantes (CS). Estas pinturas fueron extendidas sobre un vidrio (espesor de película húmeda de 75 μm) y se determinaron los tiempos de secado duro y al tacto. El tiempo de secado al tacto es aquel al cual, cuando se toca suavemente la superficie pintada no queda resto de pintura en el dedo. El tiempo de secado duro se determina en forma similar, pero en lugar de tocar suavemente la superficie pintada, se ejerce una presión sobre ésta [3]. Ambos tiempos de secado permiten seleccionar en una primera etapa los secantes a utilizar ya que es importante que los tiempos no sean muy cortos como para dificultar la aplicación ni muy largos como para dificultar el repintado. También se determinó el poder cubritivo de las pinturas, es decir la capacidad que tienen de cubrir y que no sea visible el sustrato. Para este ensayo se aplica con un extendedor la pintura sobre un vidrio y se deja secar. Una vez seco, el vidrio se coloca sobre un papel damero y se observa el cubrimiento de las zonas negras. El resultado se expresa en μm de pintura necesario para que se cubra el damero [4].

Luego se aplicaron las pinturas, a pincel, hasta un espesor seco de 95 ± 5 μm sobre acero SAE 1010 previamente arenado hasta un grado SIS 055900 y desengrasado con isopropanol. Transcurridos 7 días de secado, se determinó la adhesión de las pinturas al sustrato utilizando el método descrito en la norma IRAM 1109 B6 de los cortes

perpendiculares. Además, 3 paneles por cada pintura se expusieron en cámaras de niebla salina (Norma IRAM 121) y de humedad (Norma ASTM D 2247) para evaluar los grados de corrosión (ASTM D 610) y de ampollado (ASTM D 714) en función del tiempo. Además, a fin de exponer el sustrato directamente al spray de cloruro de sodio, se realizó sobre algunos paneles un corte en forma de cruz y se colocaron en la cámara de niebla salina. La evolución de la degradación en el corte fue evaluada mediante la norma ASTM D1654. También se realizaron ensayos de espectroscopía de impedancia electroquímica. Para ello se delimitó un área de 15,9 cm² sobre los paneles pintados y se adhirió en esa área un cilindro de acrílico el que fue llenado con solución de NaCl 0,5M. El electrodo de referencia utilizado fue uno de calomel saturado y como contraelectrodo se utilizó un anillo de Pt.

Tabla 1. Cantidad de Co y Ca sobre sólidos de resina para cada pintura

	P1	P2	P3	P4	P5	CO	CS
% en peso de Co sobre sólidos de resina	0,07	0,03	0,09	0,03	0,07	0,07	0
% en peso de Ca sobre sólidos de resina	0,44	0,24	0,24	0,09	0,24	0,24	0

Resultados y Discusión

Los resultados de las determinaciones de secado al tacto y secado duro indicaron, en primera instancia, que es necesario el agregado de secantes para lograr la formación de la película protectora y en segundo que los secantes orgánicos y los inorgánicos producen tiempos de secado similares y aceptables.

En lo que respecta a la velocidad de secado para las pinturas con secantes inorgánicos, los tiempos más cortos se logran con cantidades intermedias de ambos secantes (Pintura P5 con 0,07 y 0,24 % de Co y Ca, respectivamente sobre los sólidos en resina), que es la pintura que tiene la misma cantidad de secantes que la pintura control CO (secantes de sales orgánicas) (Tabla 2). Sin embargo, para la misma cantidad de secantes los inorgánicos producen un secado más rápido.

En lo que respecta al poder cubritivo, las pinturas P5 y CO son las que mayor espesor necesitan para lograr cubrir el papel damero y son las que tienen tiempos de secado más cortos.

Tabla 2. Tiempos de secado duro y al tacto y poder cubritivo de las pinturas

Pintura	Secado al tacto (min)	Secado Duro (min)	Poder cubritivo (µm)
P1	110	310	75+75
P2	84	335	75+75
P3	80	300	75+75
P4	70	345	75+75
P5	50	210	75+75+75
CO	75	300	75+75+75
CS	60	> 1500	75+75

La adhesión de las pinturas al sustrato metálico fue, en todos los casos, de 5B, es decir, no hubo desprendimiento de la pintura durante el ensayo.

Durante la exposición en cámara de niebla salina, el avance de la corrosión en el corte es importante debido a que el pigmento anticorrosivo utilizado no difunde hacia el centro del corte; y se presentaron ampollas, debido a la sensibilidad de la resina al medio alcalino que se genera por la exposición del metal directamente al oxígeno. Esto pudo verse luego de

432 h ya que la zona dañada presentó signos de corrosión, pero fundamentalmente de ampollado. Transcurridas estas 432 h, los paneles CO fueron retirados debido a la degradación que presentaban mientras que el resto de los paneles continuó en ensayo. Luego de 744 h, el resto de los paneles fueron evaluados, retirados y despintados con NaOH 10% caliente a fin de observar la degradación del sustrato. Pudo observarse que el grado de corrosión fue importante luego de 432 h de exposición en el caso de los paneles CO, donde alrededor del corte se ve corrosión, haciéndose indistinta la cruz. Sin embargo, en el caso de los paneles retirados luego de 744 h, puede distinguirse claramente la cruz y la corrosión se observa sobre el corte y donde había ampollas. En la zona no dañada de estos paneles no se observa corrosión ni ampollado. En aquellos paneles que no presentaban cruz, solo los paneles pintados con P3 presentaron puntos de corrosión luego de 744 horas (Tabla 3). En ningún caso aparecen ampollas.

En cambio, durante la exposición en la cámara de humedad, el ampollado aparece a tiempos cortos, debido a la sensibilidad de la resina a la alta humedad. En lo que respecta a la corrosión, en los paneles CO no se presentan signos luego de 264h, pero en los otros aparecen manchas rojo-anaranjado sobre los paneles pintados, aunque no están bien definidas.

Tabla 3. Grados de corrosión y ampollado de los paneles expuestos en las cámaras de ensayo.

Muestra	Adhesión	Cámara de niebla salina			Cámara de humedad	
		744 horas			264 horas	
		Cruz	C*	A§	C*	A§
P1	5B	1	10	10	7G	6MD
P2	5B	3	10	10	7G	8MD
P3	5B	0	9S	10	6G	4MD
P4	5B	5	10	10	5G	6M
P5	5B	4	10	10	7S	4M
CO	5B	0 ^a	10	10	10	4M

^a Evaluada luego de 432 h de exposición y retirada

Grado de corrosión	10	9	8	7	6	5
Area corroída (%)	< 0.01	0.01-0.03	0.03-0.1	0.1-0.3	0.3-1	1-3

S: corrosión localizada – la corrosión está concentrada en áreas localizadas. G: corrosión general – varios puntos de corrosión localizados aleatoriamente. P: corrosión puntual – la corrosión aparece como puntos pequeños por toda la superficie del panel

§ Grado de ampollamiento					
Frecuencia	Denso, D	Medio denso, MD		Medio, M	Escaso, F
Tamaño	10	8		6, 4	2
Comentarios	Sin ampollas	Tamaño de ampollas más pequeño detectado a simple vista		Tamaños progresivamente más grandes	

La técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica suministra información importante sobre los diferentes procesos que pueden ocurrir sobre un metal recubierto con pinturas, en función del tiempo de inmersión en el electrolito empleado[5]. Procesos tales como la acción anticorrosiva de los pigmentos, el efecto barrera de la película y pérdida de

adhesión entre el metal y el recubierto son observables en las variación de los espectros de impedancias del metal pintado / electrolito.

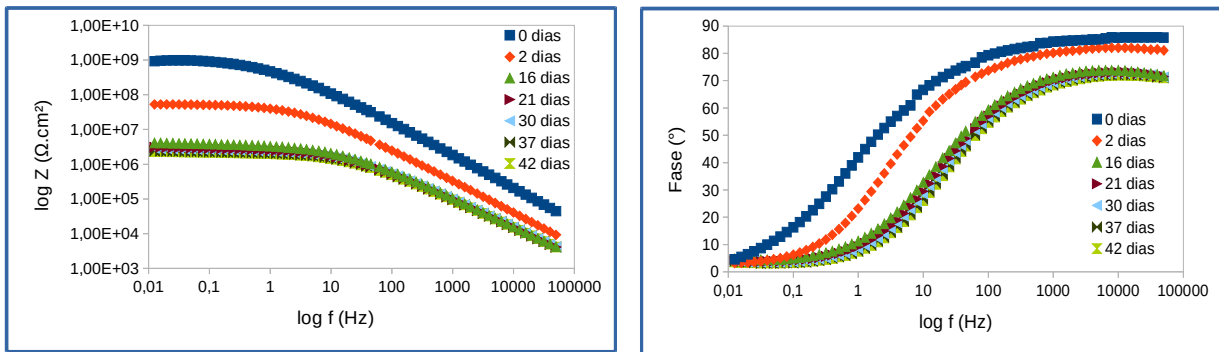


Figura 1. Diagrama de Bode para P1 a distintos tiempos de ensayos

En la Figura 1, se muestra, a modo de ejemplo, el diagrama de Bode para P1, respuestas similares se obtuvieron para el resto de las pinturas. La observación del diagrama revela la existencia de 1 o 2 constantes de tiempo, según la variación del espectro de impedancia para los distintos tiempos de inmersión.

Los datos de impedancia se ajustaron mediante la utilización de circuitos equivalentes presentados en la Figura 2, los cuales han sido ya discutidos en la literatura [6]. El primer modelo describe las propiedades del recubrimiento orgánico mediante una sola constante de tiempo. En cambio, el segundo se utiliza para ajustar los datos experimentales una vez ya comenzado el proceso de corrosión.

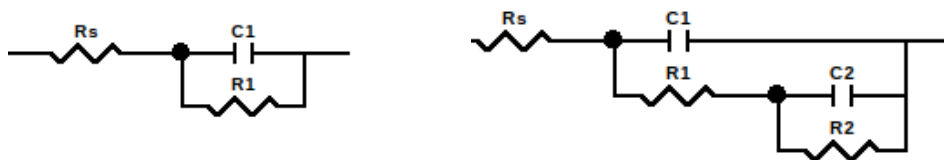


Figura 2. Circuitos equivalentes empleados para realizar los ajustes de los datos experimentales obtenidos.

Ciertos procesos que suelen ocurrir durante la degradación del recubrimiento y la corrosión del sustrato metálico conlleva a que se observen distorsiones en las contribuciones resistivas/capacitivas de las respuestas de impedancia, determinando una desviación de los modelos teóricos. Procesos tales como penetración lateral del electrolito en la interfaz acero/pintura, la heterogeneidad en la superficie del acero y/o procesos de difusión que podrían tener lugar a lo largo del ensayo. Por ello, con el objetivo de obtener mejores ajustes se emplea un elemento de fase constante (Q_i) en lugar de un capacitor (C_i), que permite subsanar la no linealidad de la relación impedancia/frecuencia.

La función de transferencia para un elemento de fase constante esta dada por [6]:

$$Z = \frac{(j\omega)^{-n}}{Y_0}$$

donde Z es la impedancia del elemento de fase constante, j es la unidad imaginaria ($j^2 = -1$), ω es la frecuencia angular (rad), n la potencia del elemento de fase constante ($n = \alpha/(\pi/2)$)

adimensional), siendo α el ángulo de fase (rad) e Y_0 la parte independiente de la frecuencia del mismo (Ω^{-1}).

En la Figura 3 se representa, a modo de ejemplo, los ajustes obtenidos para P1 a los 18 días, donde se puede apreciar la correspondencia del modelo elegido con los datos experimentales.

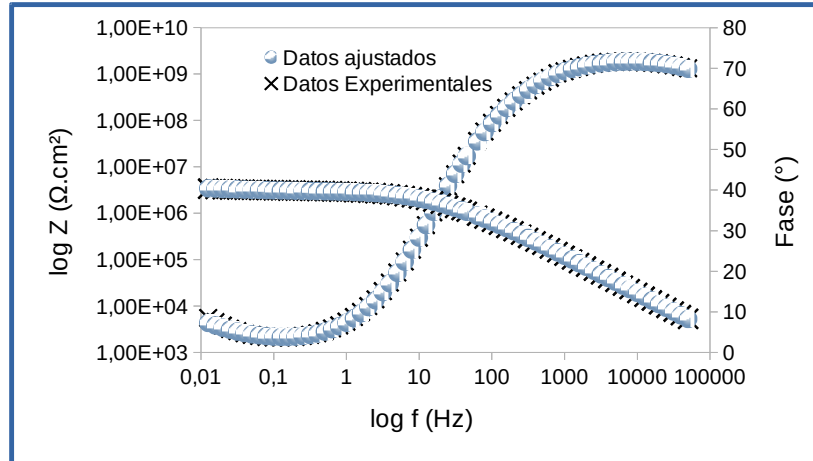


Figura 3. Diagrama de Bode para los datos experimentales de P1 a los 18 días de inmersión y el correspondiente ajuste obtenido con el modelo propuesto.

Con la finalidad de facilitar la visualización e interpretación de los resultados se presentan los valores de la capacitancia dielectrica C_i

El efecto barrera de las pinturas para la difusión de los iones hacia la superficie metálica está asociado a los valores obtenidos para resistencia de poro (R_1) y la capacidad de la pintura (C_1). Valores del orden de $1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ y $1 \times 10^{-9} \text{ F/cm}^2$ son considerados apropiados para tal efecto [5]. Para todas las pinturas ensayadas se obtuvieron valores que condicen un buen efecto barrera en las instancias iniciales de los ensayos.

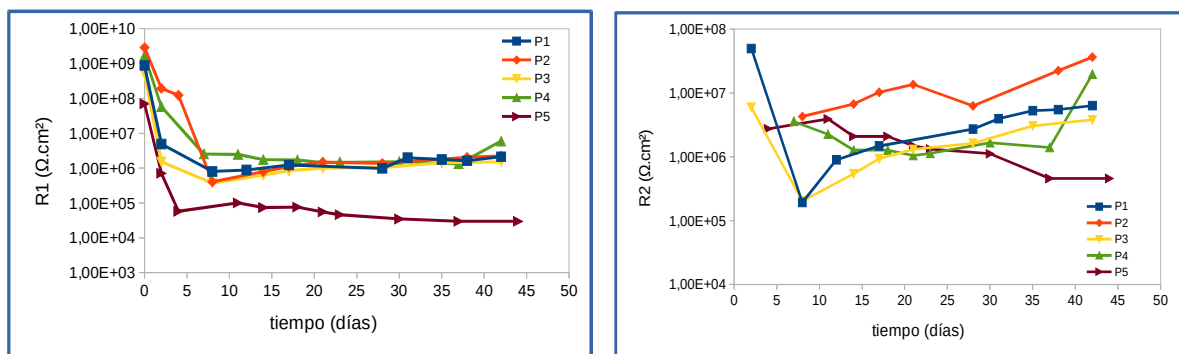


Figura 4. Valores de R_1 y R_2 obtenidos de los ajustes realizados para los distintos días de inmersión

Como se puede observar en la Figura 4, luego de aproximadamente 10 días de ensayos, casi todas las pinturas mostraron un valor de R_1 del orden de $1 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$, a excepción de P5 donde el valor de R_1 cayó por debajo de $1 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$. En lo referido a la capacidad de la pintura se observa (Figura 5) que la misma incrementa su valor a valores de $1 \times 10^{-8} \text{ F/cm}^2$ indicando un incremento en la absorción de agua en las pinturas.

De acuerdo con lo presentado en la Figura 5, la mayoría las pinturas evidencian valores de resistencia a la transferencia de carga (R_2) comprendidos entre 10^6 y $10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$, a

excepción de P5 donde el efecto anticorrosivo es marcadamente inferior, del orden de 10^5 . Los valores obtenidos de C2, asociados a la doble capa electroquímica, resultaron del mismo orden (10^{-8} F/cm²) para la mayoría de las pinturas, con excepción a P2, donde fueron dos órdenes de magnitud superiores.

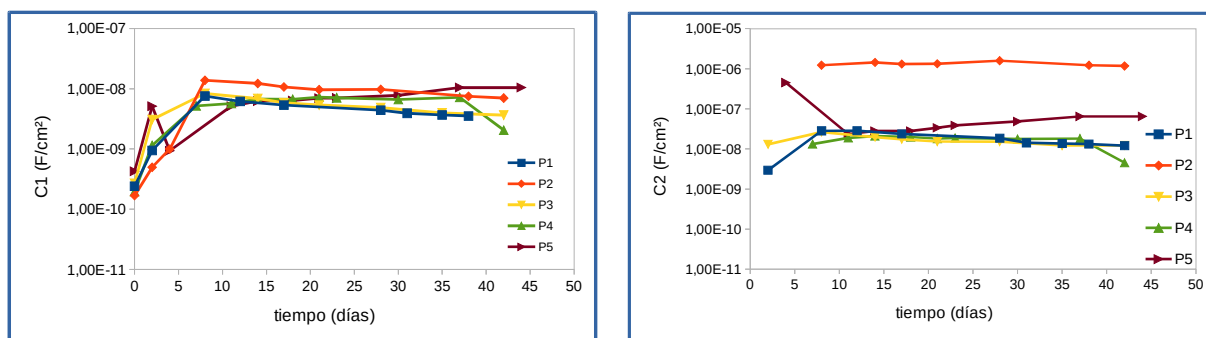


Figura 5. Valores de C1 y C2 obtenidos de los ajustes realizados para los distintos días de inmersión

Conclusiones

- Fue posible incorporar secantes inorgánicos en la formulación de pinturas anticorrosivas de base agua, con resinas alquídica y de polisacáridos
- Los tiempos de secado fueron modificados y variaban según la proporción de secantes, siendo inadecuados solo en el caso de no utilizar secantes
- Todas las pinturas presentaron el mismo comportamiento protector tanto en ensayos acelerados como electroquímicos (espectroscopia de impedancia electroquímica)

Con lo cual el cambio de secantes orgánicos por inorgánicos es factible en este caso y solo afectan los tiempos de secado, no la protección anticorrosiva brindada al acero.

Bibliografía

- [1] The oxidative drying of alkyd paint catalysed by metal complexes, R. van Gorkum, E. Bouwman, Coordination Chemistry Reviews 249 (2005) 1709–1728 2005. DOI: 10.1016/j.ccr.2005.02.002
- [2] Alkyd based water-reducible anticorrosive paints and their antifungal potential, M. Martinez, E. Gámez-Espinosa, N. Bellotti, C. Deyá, Progress in Organic Coatings 152 (2021) 106069. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2020.106069
- [3] Drying time, T. J. Silva, en Paint and coating testing manual, J. V. Koleske, editor, ASTM 14 edición; capítulo 39, 439-444
- [4] Hiding power, L. Shaeffer, en Paint and coating testing manual, J. V. Koleske, editor, ASTM 14 edición; capítulo 42, 481-506
- [5] EIS and organic coatings performance: Revisiting some key points, C.P. Margarit-Mattos, Electrochimica Acta 354 (2020) 136725. DOI: 10.1016/j.electacta.2020.136725
- [6] Macdonald, J.R., Impedance Spectroscopy; Emphasizing Solid Materials and Systems, Wiley-Interscience Publications (1987)