

## TRABAJO CIENTÍFICO

## Tanino de Quebracho colorado chaqueño (*Schinopsis balansae*) como precursor de un inhibidor de corrosión para acero de bajo contenido de carbono

*Quebracho colorado chaqueño (Schinopsis balansae) tannin as a precursor of a corrosion inhibitor for low carbon steel*

D'Alessandro, O.<sup>1</sup>; G. Selmi<sup>1</sup>; C. Byrne<sup>1</sup>; C. Deyá<sup>2</sup> y R. Romagnoli<sup>1</sup>

Recibido en abril de 2018; aceptado en mayo de 2018

## RESUMEN

Los taninos del Quebracho colorado chaqueño (*Schinopsis balansae*) se han estudiado como una alternativa para la eficaz protección anticorrosiva del acero, con el fin de reemplazar a los pigmentos tradicionales que contienen cromo hexavalente, altamente cuestionado por su toxicidad y carcinogenicidad.

En este trabajo, se aplicaron imprimaciones temporarias que contienen tanino de Quebracho colorado chaqueño y "tanato" de lantano como pigmentos anticorrosivos sobre muestras de acero SAE 1010. El "tanato" de lantano se obtuvo por precipitación del tanino de Quebracho con una sal de lantano a pH controlado.

El comportamiento anticorrosivo de las imprimaciones fue evaluado al incorporarlas en un esquema completo de pintado constituido por una pintura alquídica anticorrosiva y una pintura alquídica de terminación. La caracterización electroquímica se llevó a cabo por medidas de conductividad para determinar la resistencia iónica (Ri), por ensayos de polarización lineal para determinar la resistencia a la polarización (Rp) y por medidas del potencial de corrosión (Ecorr). Los electrodos de trabajo utilizados en los ensayos electroquímicos se observaron mediante un microscopio electrónico de barrido (MEB), con la finalidad de caracterizar las diferentes superficies en su estado final y la composición de la película protectora fue determinada por análisis de energía dispersiva por rayos X (AED).

Los resultados muestran que la incorporación de imprimaciones con tanino y "tanato" de lantano al esquema completo de pintado proporciona propiedades anticorrosivas aceptables, comparables a las observadas con la imprimación formulada con tetroxicromato de zinc. A partir del análisis AED se concluye que las imprimaciones promueven la adhesión de la siguiente capa de pintura.

**Palabras clave:** Tanino de Quebracho, imprimación, corrosión, acero SAE 1010

## ABSTRACT

The various tannins of Quebracho colorado chaqueño (*Schinopsis balansae*) have been studied as an alternative for the effective protection of steel from anticorrosion to replace the traditional pigments containing hexavalent chromium which is highly questioned for its toxicity and carcinogenicity. In this work, temporary primers containing Quebracho colorado tannin and lanthanum "tannate" as anticorrosive pigments were applied over SAE 1010 steel samples. The lanthanum "tannate" was obtained by precipitating Quebracho tannin with a lanthanum salt at controlled pH. The anticorrosive behavior of the wash-primers was assessed by incorporating them in a complete painting scheme made out of an anticorrosive alkyd paint and a finishing alkyd one. The electrochemical characterization was carried out by measuring conductivity to determine the ionic resistance (Ri), using linear polarization tests to determine the polarization resistance (Rp) and measuring the corrosion potential (Ecorr). The working electrodes used in the electrochemical tests were observed through a Scanning Electron Microscope (SEM) to characterize the different surfaces in their final state while the composition of the protective film was determined by Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). The results show that incorporating tannin and lanthanum "tannate" primers to the complete painting scheme provides acceptable anticorrosive properties, comparable to those observed when zinc tetroxochromate formulated primers are used. From the EDS analyses it is concluded that primers promote the adhesion of the next paint layer.

**Key words:** Quebracho tannin, wash primer, corrosion, SAE 1010 steel

<sup>1</sup> Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, La Plata, Buenos Aires, Argentina. CIDEPINT-CICPBA-CONICET, Av. 52 e/121 y 122, La Plata, Buenos Aires, Argentina. E-mail: o.dalessandro@cidepint.gov.ar

<sup>2</sup> Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata, La Plata, Buenos Aires, Argentina. CIDEPINT-CICPBA-CONICET, Av. 52 e/121 y 122, La Plata, Buenos Aires, Argentina

## 1. INTRODUCCIÓN

El Quebracho colorado (*Schinopsis balansae*) es un árbol de la familia de las Anacardiáceas nativo de Sudamérica, muy apreciado por su madera dura, pesada, fuerte y con un alto contenido de taninos. En Argentina se lo encuentra en las provincias de Formosa, Chaco y Santa Fe, en la región denominada Cuña Boscosa Santafesina. Su principal aplicación fue la obtención de taninos a partir de su madera, los cuales eran ampliamente utilizados para la curtiembre. En la actualidad se lo usa también por su madera dura e imputrescible para fabricar muebles de calidad, postes y tirantes y para la obtención de carbón de alto rendimiento calórico (Alzugaray *et al.*, 2013).

Los extractos de tanino de Quebracho son una compleja combinación de polifenoles obtenidos por extracción del duramen del árbol. El extracto natural, común u ordinario es el que resulta soluble en agua caliente (Di Rado *et al.*, 2001).

Durante los últimos años del siglo XX, las investigaciones sobre los usos alternativos de los taninos permitieron la incorporación de los extractos de Quebracho en un número creciente de aplicaciones. Una de ellas es su utilización como inhibidores eficaces de la corrosión del acero (Pereyra *et al.*, 2006). La presencia de anillos aromáticos con grupos oxhidrilo en posición orto hace que los taninos sean capaces de quelar cationes metálicos. Con el  $Fe^{3+}$  se obtiene un complejo azul oscuro altamente insoluble denominado “tanato” férrico (Dargahi *et al.*, 2015), el cual pasa a formar una cubierta pasiva y adherente que impide el progreso de la corrosión del acero de bajo carbono (Vetere y Romagnoli, 1998).

Recientemente se ha probado la capacidad anticorrosiva del “tanato” de lantano, el cual se obtiene mediante precipitación del tanino de Quebracho con una sal de lantano a pH controlado (D’Alessandro *et al.*, 2018 a)

En este sentido, se han utilizado el tanino y el “tanato” de Quebracho como inhibidores de corrosión en imprimaciones temporarias, con el fin de reemplazar a los pigmentos anticorrosivos tradicionales que contienen cromo hexavalente, altamente cuestionado por su toxicidad y carcinogenicidad (OSHA, 2006).

Las imprimaciones pueden considerarse como recubrimientos que promueven su propia adhesión mediante el ataque químico de la superficie metálica, dejando una película orgánica que puede servir de base para la aplicación de un posterior esquema de pintado. Por su bajo contenido de sólidos puede penetrar en los poros, cavidades, fisuras o irregularidades del metal, los cuales resultan ser puntos de partida de los procesos de corrosión. Por esta acción pasivante es que las mismas tienden a retardar el ataque del metal cuando la película de pintura es deteriorada por acción mecánica (Caprari, 2003).

En este trabajo se presenta un estudio electroquímico de probetas de acero SAE 1010 imprimadas y pintadas con un esquema completo con el fin de evaluar la efectividad de los recubrimientos. Como pigmentos anticorrosivos en la imprimación se utilizarán tanino de quebracho y su derivado el “tanato” de lantano, obtenido en el laboratorio.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

### 2.1 Formulación, preparación y aplicación de las imprimaciones

Las imprimaciones fueron preparadas teniendo en cuenta la formulación del producto conteniendo tetroxicromato de zinc (Rascio, 1972), reemplazándolo en volumen por tanino de quebracho o por “tanato” de lantano. Para ello fue necesario determinar la densidad de los pigmentos mediante picnometría (ASTM D 2320), utilizando aguarrás como solvente.

Las imprimaciones se componen de partes, A y B que se mezclan en el momento de su aplicación. La parte A incluye los pigmentos: anticorrosivo (tanino o “tanato” de lantano), una carga (talco) y el opacante (negro de humo); la resina (material formador de película, en este caso se utilizó Butvar®, polivinilbutiral) y los solventes orgánicos para ajustar la viscosidad (isopropanol y butanol) y agua. La parte B contiene el ácido para atacar parcialmente al sustrato metálico, isopropanol y una pequeña cantidad crítica de agua. Las dos partes se mezclan en una proporción 4:1 en peso de A y B inmediatamente antes de la aplicación. Una vez preparada, la vida útil de la imprimación es corta, debiéndose desechar luego de transcurridas 8 horas.

La preparación de la superficie se llevó a cabo mediante el arenado del sustrato metálico hasta alcanzar una rugosidad total de  $25 \pm 2 \mu\text{m}$  y el desengrasado de la misma con tolueno.

## 2.2 Aplicación del esquema completo de pintado

Tras la aplicación, las imprimaciones se dejaron curar 48 horas y finalmente se recubrieron los paneles imprimados con una pintura anticorrosiva y una de terminación.

La pintura anticorrosiva tenía como componentes molibdofosfato de zinc (ZMP), talco,  $\text{TiO}_2$ , resina alquídica Alkipol 434/50 y aguarrás, mientras que la de terminación contenía  $\text{TiO}_2$ , resina alquídica Alkipol 434/50 y aguarrás. Ambas pinturas se prepararon en un molino de bolas a 70 rpm durante 24 horas. La experiencia adquirida por el grupo de trabajo condujo a seleccionar estas pinturas por su buen desempeño anticorrosivo (D'Alessandro *et al.*, 2018 b).

La aplicación de la imprimación y de ambas pinturas se realizó con pincel. El espesor total de película obtenido fue de  $75 \pm 5 \mu\text{m}$ . La nomenclatura utilizada es la que se presenta en la Tabla 1.

**Tabla 1:** Nomenclatura utilizada para las diferentes muestras.

	BLANCO	TALCO	TAN Q	TANLA	CROMO
Imprimación	No	talco	tanino	“tanato” de La	TCZ*
Pintura anticorrosiva	Si	Si	Si	Si	Si
Pintura de terminación	Si	Si	Si	Si	Si

\* TCZ: tetroxicromato de zinc

## 2.3 Caracterización electroquímica del recubrimiento

Los paneles pintados se caracterizaron electroquímicamente por medidas de conductividad para determinar la resistencia iónica ( $R_i$ ), por ensayos de polarización lineal para determinar la resistencia a la polarización ( $R_p$ ) y por medidas del potencial de corrosión ( $E_{\text{corr}}$ ).

Los ensayos electroquímicos se realizaron en una serie de celdas cuyo esquema se observa en la Figura 1 (Murray, 1997). Las mismas fueron construidas delimitando sobre la superficie pintada un área circular de  $3 \text{ cm}^2$  mediante un tubo de policloruro de vinilo (PVC). Cada tubo se adhiere con pegamento de tipo epoxídico y luego se sella con cera de abeja por el exterior del mismo. Finalmente se adiciona un volumen definido de NaCl 0,1 M como electrolito soporte. La resistencia iónica entre el sustrato de acero pintado y un electrodo de platino fue determinada a través de medidas con un conductímetro (ATI Orion Model 170) a 1000 Hz. Los ensayos de polarización lineal se realizaron con un potencióstato Gamry Interface 1000. El trazado de la curva se efectuó desde -30 hasta 30 mV, respecto al potencial a circuito abierto (región en la cual es válida la Ley de Ohm), empleando un electrodo de referencia de calomel saturado (ECS), y con una velocidad de barrido del potencial de 1 mV/s. Para la medida de potencial de corrosión también se utilizó el ECS como referencia. Todas las medidas se realizaron por cuadruplicado.

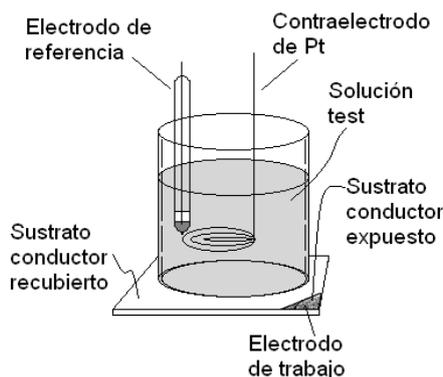


Figura 1: Celda electroquímica.

## 2.4 Análisis de la superficie

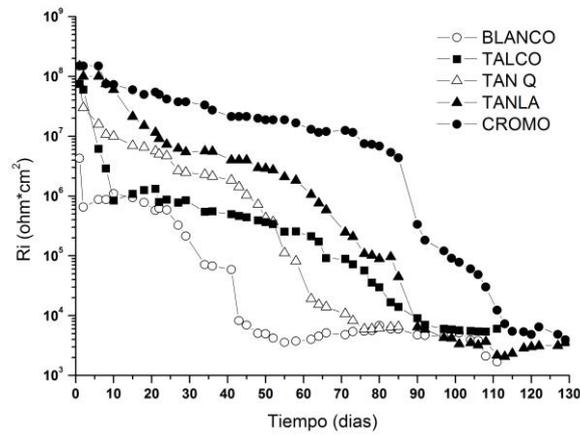
Los ensayos electroquímicos se extendieron a lo largo de 125 días. Luego, las celdas se enjuagaron con agua destilada 3 veces, los tubos de PVC fueron retirados y la película de pintura fue removida por métodos mecánicos. Finalmente, las superficies fueron analizadas mediante microscopio electrónico de barrido (MEB) y análisis de energía dispersiva por rayos X (AED), para así determinar las características morfológicas y la composición final de la película formada sobre el sustrato.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.3 Caracterización electroquímica del recubrimiento

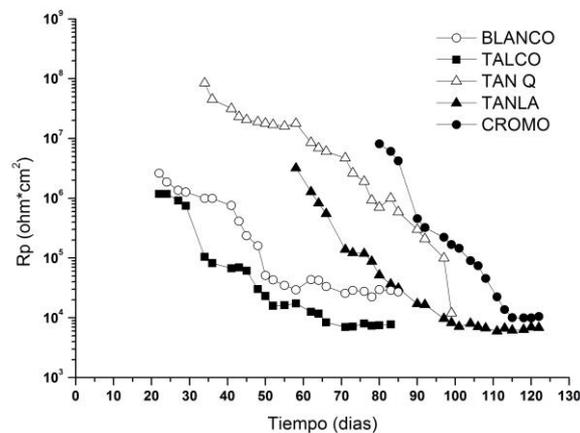
Las medidas de conductividad permitieron obtener la resistencia iónica ( $R_i$ ) del esquema completo de pintado para tener una idea de la penetración del electrolito a través de la película en función del tiempo. Inicialmente se observó una elevada resistencia iónica, lo cual indica que la pintura actuó prácticamente como un dieléctrico hasta que, a un determinado tiempo, la película permitió el paso del electrolito a través de ella. Se considera una buena protección cuando la resistencia del recubrimiento supera los  $10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , mientras que una protección es deficiente cuando la resistencia del recubrimiento resulta inferior a  $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$  (Leidheiser, 1979). En la Figura 2 se presentan las curvas de  $R_i$  en función del tiempo. Para las muestras BLANCO y TALCO se observó una barrera deficiente a partir de los 2 y 10 días de ensayo respectivamente, mientras que para TANQ, TANLA Q y CROMO los tiempos de la estabilidad de la barrera física se prolongaron hasta alcanzar los 45, 62 y 88 días respectivamente aunque el efecto barrera inicial disminuyó en el tiempo. Se observó que todas las imprimaciones aumentan el “efecto barrera” del sistema de pintado, siendo este efecto más notorio en el caso de las imprimaciones que contenían inhibidor.

Los ensayos de polarización lineal fueron realizados cuando la protección de la barrera física comenzó a fallar.



**Figura 2.** Ri en función del tiempo.

Las determinaciones de la resistencia a la polarización ( $R_p$ ) en función del tiempo permitieron analizar el proceso de corrosión, ya que la resistencia a la polarización es inversamente proporcional a la velocidad de corrosión del sustrato pintado. Los valores de referencia utilizados para el análisis son los que ya se han considerado anteriormente. En la Figura 3 se presentan las curvas de  $R_p$  en función del tiempo. Para las muestras TALCO y BLANCO se observó protección anticorrosiva por 25 y 34 días respectivamente, mientras que para TANLA, TAN Q y CROMO la acción anticorrosiva se extendió hasta alcanzar 63, 78 y 88 días respectivamente. Si bien la resistencia a la polarización de la imprimación de la muestra CROMO fue mayor que el resto, el comportamiento de las imprimaciones a base de tanino resultó comparable y los sistemas que contenían imprimaciones con inhibidores extendieron la vida útil del sistema de pintado al compararlos con la muestra BLANCO.



**Figura 3.**  $R_p$  en función del tiempo.

Las medidas de potencial de corrosión contra un electrodo de calomel saturado (ECS), en función del tiempo, permitieron determinar la vida útil de la película de pintura, es decir, el tiempo a partir del cual comenzó el proceso de corrosión electroquímica. En la Figura 4 se presentan las curvas de  $E_{corr}$  en función del tiempo de ensayo. Para la muestra BLANCO se observó que el potencial de corrosión cae monótonamente durante 60 días de ensayo donde se alcanzó el potencial de corrosión del acero desnudo de  $-630$  mV, esto indicó que el esquema de pintado actuó sólo como una barrera física entre el medio agresivo y el acero (D'Alessandro *et al.*, 2018 b). La muestra TALCO presentó un comportamiento similar al descrito anteriormente desplazándose los

potenciales hacia valores más positivos. Para la muestra TAN Q se observó un máximo de potencial a los 30 días de ensayo, lo que indicaría la formación de una película protectora de “tanato” férrico el cual actuó como barrera física hasta fallar a los 50 días de inmersión. En la muestra TANLA se observaron varias transiciones activo-pasivo hasta los 100 días de inmersión. Los productos de corrosión formaron una película que actuó de barrera física a la cual se sumó la inhibición de la reacción catódica. La muestra CROMO presentó un comportamiento similar al TALCO durante los primeros 60 días, luego se observó cierto efecto protector de los productos de corrosión.

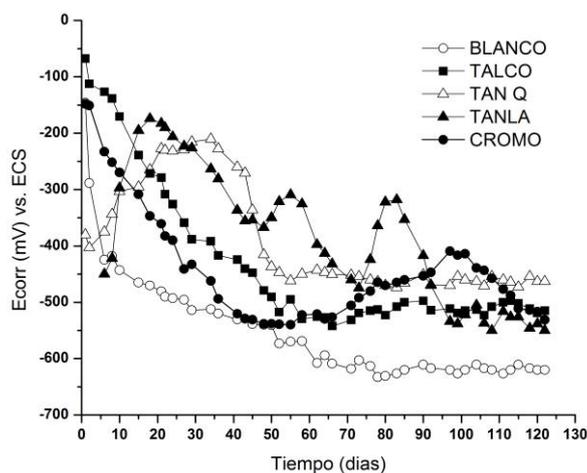
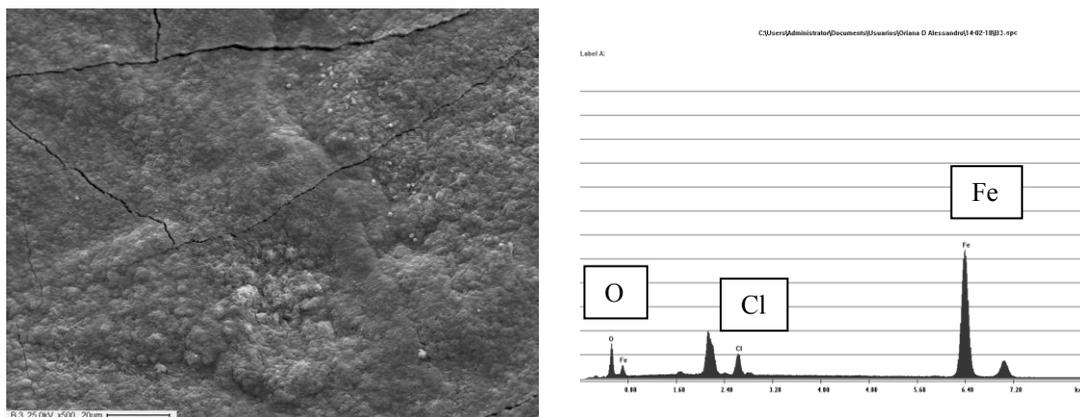


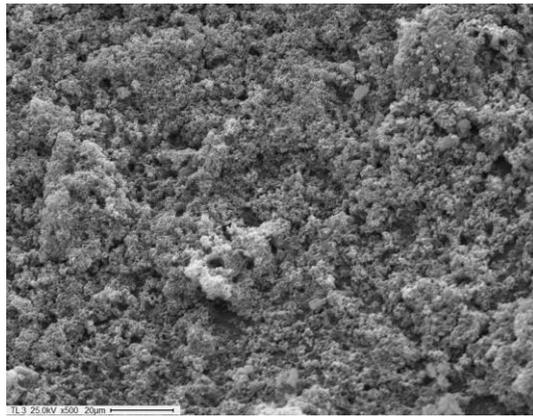
Figura 4. Ecorr vs. ECS en función del tiempo.

### 3.4 Análisis de la superficie

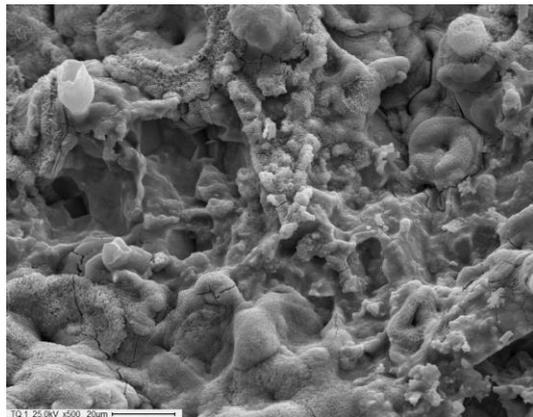
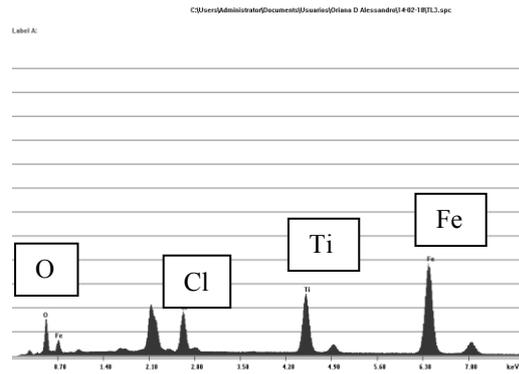
Los electrodos de trabajo utilizados para los ensayos electroquímicos se observaron mediante MEB, con la finalidad de caracterizar las diferentes superficies en su estado final y la composición de la película protectora fue determinada por AED. En la Figura 5 se presentan las microfotografías (500x) de las diferentes muestras.



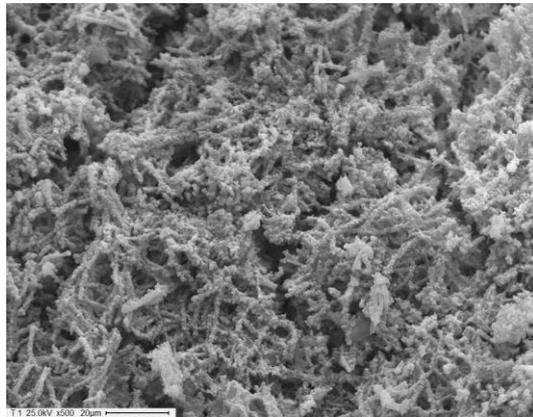
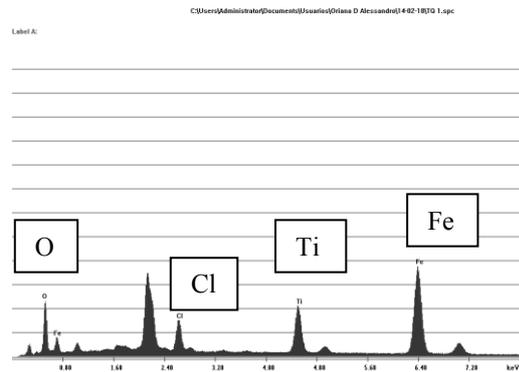
BLANCO



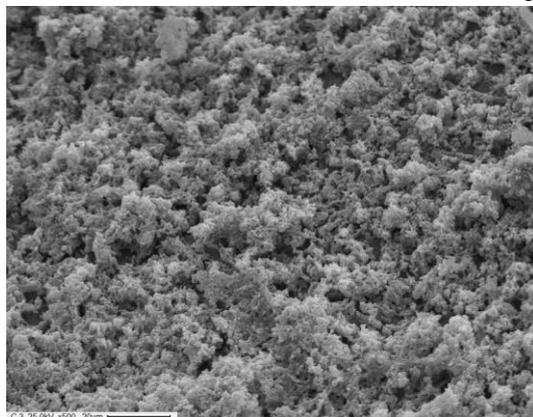
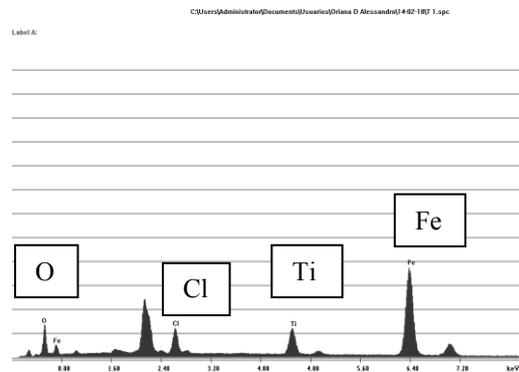
TALCO



TAN Q



TANLA



CROMO

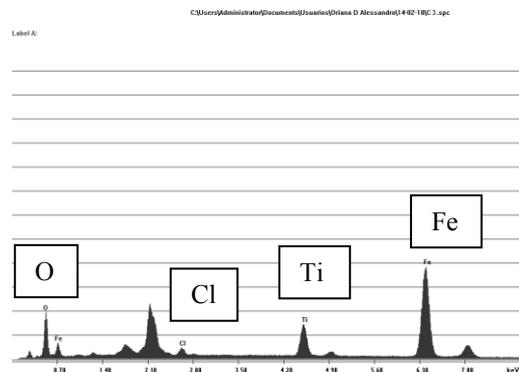


Figura 5. Microfotografías a 500x de las electrodos de trabajo.

**Tabla 2.** Cuantificación AED para los electrodos de trabajo.

<b>% peso</b>	<b>BLANCO</b>	<b>TALCO</b>	<b>TAN Q</b>	<b>TANLA</b>	<b>CROMO</b>
<b>O</b>	23,46	33,51	42,43	31,31	38,92
<b>Cl</b>	6,68	8,81	6,51	7,49	2,01
<b>Ti</b>	0,11	15,24	11,78	8,88	9,54
<b>Fe</b>	69,75	42,44	39,28	52,32	49,53
<b>Total</b>	100	100	100	100	100

Los datos consignados en la Tabla 2 y la apariencia de la película protectora evidencian que la misma está formada por oxihidróxidos de hierro, los cuales son los productos de corrosión característicos de las estructuras de acero en presencia de agua (Rahim *et al.*, A2011).

En la Figura 5 se observó que en todos los casos las formaciones de óxidos presentan características diferentes, asociados seguramente a las diferencias químicas de los pigmentos anticorrosivos utilizados en las diferentes imprimaciones y para la muestra BLANCO se observó una capa de óxido cuarteada.

Para la muestra BLANCO, aquella que no contó con imprimación, prácticamente no se observó la presencia de Ti, mientras que para todas las demás sí. Esto sugirió que todas las imprimaciones promovieron la adhesión de la pintura. En todos los casos se cuantificó Cl, proveniente del electrolito utilizado para las medidas electroquímicas, lo cual indicó que el mismo llegó hasta el sustrato metálico, atravesando la película de pintura y la imprimación. La muestra que presentó mayor cantidad de Ti es la que contenía TALCO, pero el talco como pigmento anticorrosivo no presentó actividad, seguida por las muestras con tanino y “tanato” de quebracho.

#### 4. CONCLUSIONES

La muestra TALCO presenta un mejor efecto barrera que la muestra BLANCO porque la imprimación favorece la adhesión al sustrato (BLANCO: chapa arenada y pintada), la muestra TANLA ofrece un mejor efecto barrera que TAN Q porque con el primer pigmento se favorece la humectación e interacción con la resina. Al analizar el efecto anticorrosivo de los pigmentos, se encuentra que TAN Q ofrece una mejor protección que TANLA.

De los análisis AED se observa que las imprimaciones promueven la adhesión de la siguiente capa de pintura.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), a la Universidad Nacional de La Plata (UNLP) y a la Comisión de Investigaciones Científicas de Buenos Aires (CICPBA), por el apoyo económico brindado para llevar a cabo esta investigación.

## 5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alzugaray, C.; J. Giampaoli; M. Bueno. 2013. Germinación y cultivo in vitro de *Schinopsis balansae* Engl. *Quebracho*, 21(1): 39-45
- Caprari, J. J. 2003. Pinturas. *Red CYTED VIII*, Alicante. 270 p.
- D'Alessandro, O.; G. Selmi; C. Deyá; A. Di Sarli; R. Romagnoli. 2018 a. Formulation and assessment of a wash-primer containing lanthanum “tannate” for steel temporary protection. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 27(2): 687-704
- D'Alessandro, O.; G. J. Selmi; C. Deyá; A. Di Sarli; R. Romagnoli. 2018 b. Lanthanum Derivative from “Tara” Tannin for Steel Temporary Protection. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 57 (9): 3215-3226
- Dargahi, M.; A.L.J. Olsson; N. Tufenkji; R. Gaudreault. 2015. Green technology: tannin-based corrosion inhibitor for protection of mild steel. *Corrosion*, 71(11): 1321-1329
- Di Rado, H.R., V.E. Fabre; F.D. Miño. 2001. Estabilización de suelos con taninos. *Revista Internacional Información Tecnológica*, 12(2): 7-14
- Leidheiser Jr. H. 1979. Electrical and electrochemical measurements as predictors of corrosion at the metal-organic coating interface. *Progress in Organic Coatings*, 7(1): 79-104
- Murray, J.N. 1997. Electrochemical test methods for evaluating organic coatings on metals: An update. Part I Introduction and generalities regarding electrochemical testing of organic coatings. *Progress in Organic Coatings*, 30(4): 225-233
- OSHA. 2006. Occupational Exposure to Hexavalent Chromium. [en línea] *Federal Register*, 71 (39), [Fecha de consulta: abril 2018], p. 10099-10385. Disponible en: <[https://www.osha.gov/pls/oshaweb/owadisp.show\\_document?p\\_id=18599&p\\_table=federal\\_register](https://www.osha.gov/pls/oshaweb/owadisp.show_document?p_id=18599&p_table=federal_register)>
- Pereyra, A.M.; L.K. Herrera; F. Echeverría, J.G. Castaño; C.A. Giudice. 2006. Renewable rust inhibitors. *European Coatings Journal*, 3: 24-28
- Rahim, A.A., M.J. Kassim; E. Rocca, J. Steinmetz. 2011. Mangrove (*Rhizophora apiculata*) tannins: an eco-friendly rust converter. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 46 (4): 425-431
- Rascio, V. J. D. 1972. *LEMIT Anales*. Ministerio de Obras Públicas, La Plata. 187 p.
- Vetere, V.F.; R. Romagnoli. 1998. Chemical and electrochemical assessment of tannins and aqueous primers containing tannins. *Surface Coatings International*, 81(8): 385-391

