

Copyright 2010, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2010, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2010.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

## **Pinturas Anticorrosivas Nanoestruturadas** **Andrea M. Pereyra<sup>1</sup> y Carlos A. Giudice<sup>2</sup>**

### **Abstract**

The aim of this study was to develop nanostructured inorganic coatings, environmentally friendly, suitable for the protection of metallic substrates. The formulation variables included binders based on lithium silicate of high molar silica / alkali ratio (7.5 / 1.0 by weight); one of them commercial, and the other a colloidal solution of nanodimensions. Another variable corresponded to the pigmentation; micrometric spherical pigments of metallic zinc alone or mixed with spherical nanoparticles of metallic zinc also in different ratios by weight were used. Finally, different values pigment volume concentration (PVC) were considered. Experimental panels were exposed in Salt Spraying (Fog) Chamber to determine the degree of rusting and in 100% Relative Humidity Cabinet to evaluate the blistering resistance; also the electrode potentials for 60 days in chloride solution sodium were established. It was concluded that the variables such alkaline silicate type, pigment composition and PVC exhibited an important influence on the anticorrosion efficiency, the best performance was achieved with the nanostructured binder and the pigmentation with nanozinc, in a wide range of PVC values.

### **Resumen**

El objeto de este trabajo fue formular pinturas inorgánicas nanoestructuradas, no contaminantes para el medio ambiente, adecuadas para la protección de sustratos metálicos. Las variables de formulación incluyeron ligantes basados en silicatos de litio de alta relación molar sílice/álcali (7,5/1,0 en peso); uno de ellos comercial en solución coloidal y otro de nanodimensiones. Otra variable correspondió a la pigmentación; se emplearon pigmentos esféricos micrométricos de zinc metálico solos o bien mezclados con nanopartículas también esféricas de zinc metálico en diferentes relaciones en peso. Finalmente se consideraron diversos valores de concentración de pigmento en volumen (PVC). Los paneles experimentales se expusieron en cámara de niebla salina para determinar el grado de corrosión y en cabina de humedad relativa 100% para evaluar la resistencia a la formación de ampollas; además, se establecieron los potenciales de electrodo durante 60 días en solución de cloruro de sodio. Se concluyó que las variables tipo de silicato alcalino, composición de la pigmentación y PVC de las imprimaciones exhibieron una importante influencia sobre la

<sup>1</sup> Doctora en Ingeniería, Ingeniera Química- Universidad Tecnológica Nacional/Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas (CIDEPINT, CIC-CONICET)

<sup>2</sup> Doctor en Ingeniería, Ingeniero Químico- Universidad Tecnológica Nacional/Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas (CIDEPINT, CIC-CONICET)

eficiencia anticorrosiva; la mejor performance se alcanzó con el ligante nanoestructurado y la pigmentación con nanozinc en su composición, en un amplio rango de valores de PVC.

**Palabras clave:** imprimaciones, silicato de litio, microzinc, nanozinc, potencial de electrodo, ampollamiento, corrosión

## **Introducción**

---

Las pinturas ricas en zinc (“zinc-rich”) y de zinc modificado se han manifestado como las más eficaces en relación a otras pinturas (1-6); su éxito está basado en la capacidad de generar protección catódica y en funcionar como una barrera resistente. En la película seca, las partículas del pigmento están en íntimo contacto entre ellas y también con el sustrato metálico de base. La protección se mantiene hasta que no exista zinc activo disponible ya que en servicio los productos de corrosión del zinc generan un efecto polarizante.

Un problema que se presenta en este tipo de imprimaciones, particularmente en aquellas formuladas para un único envase, es debido a la característica sumamente reactiva del zinc metálico. En consecuencia, los fabricantes formulan las pinturas en dos envases, lo que implica que el zinc debe ser incorporado al vehículo en forma previa a su aplicación.

En lo referente al zinc esférico, el transporte de corriente entre dos partículas adyacentes es en forma tangencial y consecuentemente el contacto es limitado. Con el fin de asegurar un empaquetamiento denso y una mínima encapsulación de las partículas, el contenido de zinc debe estar como mínimo en el orden de la concentración crítica de pigmento en volumen.

El elevado nivel de pigmento de alta densidad ( $7,10 \text{ g.cm}^{-3}$ , a  $20^\circ\text{C}$ ) produce la sedimentación en el envase, inclusive en el caso de pinturas correctamente formuladas, generando heterogeneidades en la película ya que en las zonas de mayor relación PVC/CPVC se produce un filme de pobres propiedades mecánicas y elevada porosidad; además, en las áreas vecinas, con baja concentración de polvo de zinc, el contacto eléctrico es insuficiente y en consecuencia el sustrato metálico no resulta adecuadamente protegido.

Los problemas anteriormente mencionados condujeron al estudio de otras formas de zinc (7) ya que las propiedades fisicoquímicas así como el comportamiento frente a la corrosión de estos imprimantes están notablemente afectadas por el tamaño y la forma de las partículas y la concentración de pigmento de volumen; así por ejemplo, se puede mencionar el zinc laminar el cual fue intensamente estudiado por los autores en otros trabajos (8-12).

El objeto del presente estudio fue la formulación, la elaboración y la evaluación de la performance de pinturas anticorrosivas basadas en un silicato de litio nanoestructurado como material formador de película y en microzinc metálico esférico solo o bien mezclado en diferentes relaciones con nanozinc como pigmento inhibidor de la corrosión metálica con el fin de mejorar el contacto eléctrico y consecuentemente la capacidad anticorrosiva.

---

## Parte Experimental

---

### Variables relacionadas con la formulación y caracterización de los componentes

**Material formador de película.** Se emplearon soluciones acuosas de silicato de litio de alta relación molar sílice/álcali (7,5/1,0 en peso). Experiencias previas con las citadas soluciones extendidas sobre vidrio permitieron inferir que un elevado contenido de dióxido de silicio en la composición permite una mayor velocidad de curado de la película (silicificación) y además una menor velocidad de disolución en agua.

En principio, se seleccionó un silicato de litio comercial (relación molar sílice/álcali 3,5/1,0 en solución al 25% p/p); este se define como un silicato soluble ya que se disuelve en agua formando soluciones viscosas con un alto grado de estabilidad (13).

Posteriormente y con el fin de incrementar la relación sílice/álcali se utilizó una solución de sílice coloidal de nanodimensiones de tipo alcalino (contenido de óxido de sodio, 0,32%) al 30% p/p. La sílica sol, también conocida como sílice hidrosol, es una solución coloidal de partículas de sílice altamente hidratadas dispersas en agua (14-18); es inodora, insípida y no tóxica, posee un valor de pH de 9,2 y una densidad de  $1,25 \text{ g.cm}^{-3}$  a  $25^\circ\text{C}$ .

La nanosílice empleada en este trabajo tiene una densidad  $\rho$  de  $2,31 \text{ g.cm}^{-3}$ . La morfología y tamaño de las partículas asociadas fue evaluado con SEM mientras que el área específica usando el método de BET; en ambos casos, antes de llevar a cabo las mediciones, las muestras fueron calentadas a  $300^\circ\text{C}$  durante 2 horas para producir la desorción térmica de las sustancias orgánicas que pudieron ser adsorbidas durante la manufactura y que bloquearían los centros activos de la superficie de la sílice disminuyendo la cantidad de  $\text{N}_2$  adsorbido durante la estimación de la isoterma de BET. En el caso de las observaciones realizadas por SEM, las muestras a testear fueron metalizadas con Au-Pd luego de someterlas a un tratamiento térmico.

Los agregados de las partículas individuales poseen un diámetro efectivo de 1022 nm (SEM); El área específica fue de  $216 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  (BET). La relación  $6/\bar{d}\rho$  indicó con precisión el área específica de las partículas, sugiriendo que las partículas individuales poseen un diámetro promedio  $\bar{d}$  de aproximadamente 12 nm.

El objetivo fue elaborar sistemas constituidos por una matriz inorgánica (silicato alcalino) y un componente nanométrico (sílice) distribuido en forma homogénea en la mencionada matriz, para determinar su comportamiento como ligante para pinturas anticorrosivas no contaminantes (19).

El sistema nanocompuesto fue preparado con relaciones molares  $\text{SiO}_2/\text{Li}_2\text{O}$  de 7,5/1,0; la incorporación de la solución de nanosílice al silicato alcalino coloidal fue llevada a cabo fácilmente. Una solución acuosa comercial de silicato alcalino de relación molar 7,5/1,0 sílice/óxido de litio fue usada como referencia.

En ensayos previos de laboratorio se estudió la formación de un polímero inorgánico por silificación ácida empleando silicatos solubles y catión zinc para proveer insolubilidad (diversas sales solubles del mencionado catión fueron adicionadas a las soluciones de silicato soluble); en los mencionados ensayos se observó la rápida formación de un gel en la interfase

seguido por la propagación de la reacción dentro de la fase acuosa. Finalmente se separó una masa coagulada y se observó que los precipitados fueron predominantemente amorfos.

Las propiedades de los vidrios (densidad, índice de refracción y tensión de interfase) fueron estudiadas. En lo referente a la densidad, un ligero decrecimiento fue notado luego de la incorporación de sílice: se partió del valor  $2,297 \text{ g.cm}^{-3}$  para la relación molar sílice/álcali 3,5/1,0 y se llegó a 2,251 y  $2,238 \text{ g.cm}^{-3}$  respectivamente para los ligantes A (relación 7,5/1,0, comercial) y B (relación 7,5/1,0, nanoestructurado). Por su parte, el índice de refracción para los citados sistemas se redujo desde 1,482 (relación 3,5/1,0) a 1,473 y 1,462 respectivamente para los citados ligantes comercial y nanoestructurado; resulta oportuno mencionar que estos valores se encuentran en el rango de los que presentan los materiales poliméricos y los extendedores habitualmente empleados en la formulación de pinturas. En lo referente a la tensión de interfase ligante silicificado/aire a  $25^\circ\text{C}$ , los ligantes A y B presentaron respectivamente valores de 205 y  $191 \text{ dina.cm}^{-1}$ ; se concluye que el ligante nanoestructurado tiene una menor afinidad superficial por las partículas de zinc metálico, lo cual permite inferir una más baja capacidad de humectación, penetración y propagación durante la dispersión del pigmento previo a la aplicación.

**Pigmentación.** Se emplearon en esta investigación dos muestras de polvo de zinc comercial; los diámetros medio de partícula D 50/50 fueron de  $4 \mu\text{m}$  (fino) y de  $8 \mu\text{m}$  (regular). Las características principales son respectivamente 98,1 y 98,3% de zinc total; 94,1 y 94,2% de zinc metálico; 5,0 y 5,1% de óxido de zinc y  $2282$  y  $1162 \text{ cm}^2.\text{g}^{-1}$  de área específica (BET).

Además, en algunas muestras ambos pigmentos de microzinc esférico fueron parcialmente reemplazados por nanozinc (20); resulta oportuno mencionar que comercialmente el método más usado para producir la nanopartícula de zinc es el proceso de evaporación láser. En el presente trabajo se emplearon polvo de zinc microesférico/polvo de nanozinc en relaciones 90/10, 80/20 y 70/30 en peso.

El nanozinc empleado tiene una apariencia de polvo gris, una morfología esférica con un diámetro medio de  $35 \text{ nm}$  y una distribución entre  $5$  y  $75 \text{ nm}$ , lo cual le confiere una elevada área específica (BET,  $42 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ); la pureza es muy elevada, aproximadamente 99.8% en peso; finalmente la densidad aparente es  $0,29 \text{ g.m}^{-3}$ .

En las Figuras 1, 2 y 3 se observa respectivamente la microscopía electrónica de barrido para el polvo de zinc esférico de  $4 \mu\text{m}$  de diámetro medio/nanozinc (relación 90/10 en peso), para una pintura recientemente aplicada basada en este tipo de pigmento y para una pintura de las características antes mencionadas pero luego de 1500 horas de exposición en cámara de niebla salina. Las muestras fueron también previamente metalizadas con Au-Pd previamente a las observaciones con SEM.

**Concentración de pigmento en volumen.** Los valores de PVC oscilaron desde 47,5% a 70,0%; la variación de dos valores de PVC entre muestras consecutivas fue 2,5% en todos los casos. Datos preliminares de ensayos de laboratorio (cámara de niebla salina), con valores de PVC desde 10 a 70% para todas las formulaciones, permitieron definir el rango de PVC más conveniente para estudiar en cada caso. Para ello, los valores de PVC considerados fueron estudiados comenzando desde 57,5 a 70,0% para todas las formulaciones con microzinc

como único inhibidor de la corrosión y desde 47,5 a 60,0 % para aquellas con relación en peso de microzinc/nanozinc 70/30.

La identificación de las muestras se indica en la Tabla I.

### **Preparación de los paneles**

Se emplearon paneles de acero SAE 1010, previamente desengrasados con solvente en fase vapor y arenados al grado Sa 2½ (SIS Specification 05 59 00/67) con 25 µm de rugosidad máxima Rm. La aplicación se realizó con extendedores de luz variable, en una sola capa, alcanzándose un espesor de película seca entre 75 y 80 µm. En todos los casos, y con el fin de asegurar el curado de las películas para ensayo, las probetas fueron mantenidas en condiciones controladas de laboratorio (25±2°C y 65±5% de humedad relativa) durante siete días.

El estudio se diseñó en forma factorial del tipo 2 (tipo de ligante) x 2 (diámetro medio de las partículas de microzinc) x 4 (composición del pigmento metálico) x 6 (valores de PVC), lo que hace un total de 96 combinaciones. Los paneles se prepararon por duplicado y los valores fueron promediados.

### **Ensayos de laboratorio**

Luego del proceso de curado, los paneles de 150 x 80 x 2 mm fueron sumergidos en una solución 0,1 M de cloruro de sodio durante 70 días a 25°C y pH 7,0. Se realizó una inspección visual a lo largo de la experiencia.

El potencial de electrodo fue determinado en función del tiempo de exposición; dos tubos cilíndricos de acrílico transparente fueron fijados en cada plato y los resultados fueron promediados. El tamaño del tubo fue de 10 cm de longitud y de 5 cm de diámetro, con el borde inferior aplanado; el área geométrica de la celda fue 20 cm<sup>2</sup>. Una barra de grafito de 20 cm<sup>2</sup>, axialmente colocada, fue empleada como electrodo auxiliar; el electrodo de calomel saturado (SCE) fue utilizado como electrodo de referencia. El potencial fue medido con un electrómetro digital de elevada impedancia de entrada.

Otra serie de paneles similares fueron ensayados en cámara de niebla salina (1500 horas) y en cabina de humedad relativa 100% (1000 horas), bajo las condiciones operativas indicadas en las Normas ASTM B 117 y ASTM D 2247, respectivamente. Luego de finalizados los ensayos, los paneles fueron evaluados de acuerdo a las Normas ASTM D 1654 (Método A, falla en el corte en X y Método B, en el resto de la superficie) y ASTM D 714 para establecer respectivamente el grado de oxidación en la cámara de niebla salina y el grado de ampollamiento en la cabina de humedad relativa 100%.

---

## Resultados

---

**Observación visual.** Durante todo el ensayo de inmersión en la solución 0,1 M de cloruro de sodio (particularmente en aquellos paneles con el corte en X) se observó que las imprimaciones basadas en el ligante B presentaron una mayor cantidad de productos de corrosión blancos de zinc que en los paneles protegidos con las imprimaciones formuladas con el ligante A. Para explicar la mayor tendencia a la corrosión de las partículas de zinc sobre las películas que incluye el ligante B en relación con aquellas basadas en el ligante A resulta necesario considerar la menor tensión de interfase que presenta el primero de los mencionados (humectación, penetración y propagación más reducidas), la cual genera películas de mayor porosidad y por lo tanto una más elevada actividad catódica protectora.

Por otro lado, las imprimaciones que incluyeron el zinc de tamaño de partícula fina (4  $\mu\text{m}$ ) demostraron también una actividad galvánica más importante que las formuladas con el microzinc de mayor diámetro (8  $\mu\text{m}$ ). Una conclusión similar se alcanzó con las imprimaciones basadas en microzinc/nanozinc como pigmento inhibidor con respecto a aquellas basadas solo en polvo de microzinc esférico; a su vez, a medida que se incrementó la cantidad de nanozinc en la película (menor relación microzinc/nanozinc) también se observó un aumento de la actividad galvánica del zinc metálico.

Lo arriba citado puede fundamentarse en que la disminución del tamaño de las partículas incrementa significativamente el área superficial por unidad de masa; dado que todas las superficies tienen una dada energía libre, la relación de esta última con la masa en pequeñas partículas es tan elevada que genera una fuerte atracción entre ellas. Por ello, las partículas más pequeñas en una pobre dispersión, como la que se realiza en las imprimaciones ricas en zinc, forman asociaciones con una gran cantidad de partículas unitarias asociadas, lo que conduce a películas muy porosas y por lo tanto de gran actividad galvánica. Además, las partículas más pequeñas podrían conducir a películas con un más elevado contacto eléctrico, con una corriente de menor densidad pero con una mejor distribución superficial; esto último fundamentaría la inspección visual que demostró un ataque más localizado en las formulaciones con el zinc esférico de mayor diámetro.

**Potencial de corrosión.** Inmediatamente luego de la inmersión de todos los paneles metálicos en el electrolito, el potencial de electrodo fue inferior a -1,10 V, un valor que se encuentra en el intervalo del potencial de corrosión del electrodo. Resulta oportuno mencionar que la protección catódica se consideró finalizada cuando el potencial de corrosión del panel metálico pintado se incrementó a valores más positivos (anódicos) que -0,86 V referidos al SCE, ya que se observaron visualmente puntos de corrosión característicos de los óxidos de hierro.

Las medidas de potencial de electrodo en función del tiempo de inmersión indicaron que ambos tipos de ligantes mostraron una influencia significativa sobre el potencial de electrodo: valores más negativos fueron obtenidos en general con materiales formadores de película nanoestructurados; las imprimaciones basadas en el ligante B tuvieron mayor protección catódica que aquellas manufacturadas con el ligante A.

Por otro lado, también las ligeras diferencias en el potencial de electrodo podrían atribuirse al diámetro promedio de las partículas de microzinc; una mejor actividad galvánica en las

muestras elaboradas con 4  $\mu\text{m}$  que en aquellas con 8  $\mu\text{m}$  fue observada (valores de potencial de electrodo más negativos para las primeras que para las segundas).

En la Figura 4 se incluyen solo las imprimaciones B (nanosílice/álcali relación molar 7,5/10 como material formador de película), para todas las pigmentaciones estudiadas; además, para la citada figura se seleccionaron las imprimaciones más eficientes para el menor valor de la PVC: B.I.1 (65,0%), B.I.2 (62,5%), B.1.3 (57,5%) y B.1.4 (55,0%). Esto último se debe a que en las imprimaciones estudiadas, el zinc es el componente de mayor costo económico en la formulación.

Los valores experimentales indican un significativo desplazamiento hacia potenciales más positivos en aquellas imprimaciones con cantidades decrecientes de nanozinc en su composición (relación microzinc/nanozinc 70/30, 80/20 y 90/10 en peso, en ese orden); finalmente, el último imprimante de la serie es aquel con microzinc solo como inhibidor.

Se observa una absoluta correlación entre las conclusiones de la observación visual y la emergente del análisis de los resultados de los potenciales de electrodo obtenidos durante la inmersión en la solución 0,1 M de cloruro de sodio, por lo que el fundamento de los resultados cuantitativos de los potenciales de los electrodos ya fueron explicitados en el desarrollo de la observación visual.

**Grado de oxidación.** Los resultados de los paneles pintados y ensayados durante 1500 horas en cámara de niebla salina ( $35\pm 1^\circ\text{C}$ , pH 6,5-7,2,  $5\pm 1\%$  p/p de solución de NaCl y pulverización continua) están indicados en la Tabla II; se incluyen solo los valores medio de los ensayos realizados por duplicado. La falla en el corte en X (Método A) fue evaluada de acuerdo al avance desde la zona de corte; el valor 10 define una falla de 0 mm mientras que cero corresponde a 16 mm o más. Sobre el área general del panel (Método B), la falla fue medida teniendo en cuenta el porcentaje de superficie corroída por el medio; la escala se extiende de 10 (ninguna falla) a 0 (más del 75% del área oxidada).

Los resultados experimentales indican que la mejor performance se alcanzó con valores de la PVC decrecientes a medida que se incrementó el contenido de nanozinc. Inevitablemente, la reducción de la PVC implica el decrecimiento del contenido de zinc y por lo tanto menores costos de fabricación.

El análisis en las áreas con corte y sin corte muestra que las imprimaciones basadas principalmente en ambos microzinc esféricos y formulados con reducidos valores de PVC mostraron una abrupta disminución de la performance anticorrosiva mientras que aquellos que incluyeron nanozinc, a pesar de haber sido manufacturados con un nivel de pigmentación sensiblemente inferior, mantuvieron su eficiencia.

La Tabla III incluye un análisis separado por muestra de imprimación; indica los valores medio y la desviación típica para cada composición. Los resultados estadísticos permiten corroborar lo arriba mencionado.

Estos resultados se fundamentarían en el reducido contacto eléctrico entre las partículas de ambos tipos de microzinc y el sustrato metálico, independientemente de que los productos de corrosión podrían no solo incrementar la resistencia eléctrica de la película sino también que

podrían disminuir la cantidad de zinc disponible. La incorporación de nanozinc parece haber favorecido la conductividad, además de conducir a la citada reducción de las PVC eficientes, según se desprende de la abundante cantidad de productos de corrosión del zinc observados visualmente, de los resultados de los potenciales de electrodo y de aquellos obtenidos en la cámara de niebla salina.

Los resultados del grado de corrosión sugieren que las formulaciones con mayor nivel de nanozinc en la pigmentación podrían conformar un ánodo demasiado activo, es decir con un desgaste innecesariamente elevado.

**Grado de ampollamiento.** Los resultados de los paneles experimentales expuestos durante 1000 horas en cámara de humedad relativa al 100% se incluyen en la Tabla IV; el tamaño de las ampollas se describe en una escala numérica arbitraria de 0 a 10, en la cual 10 representa ausencia mientras que la frecuencia es definida cualitativamente: D (densa), MD (medio densa), M (media) y P (poca).

Las composiciones que incluyeron solo microzinc no mostraron prácticamente ampollamiento; sin embargo, particularmente para los valores de la PVC más reducidos, los resultados de resistencia a la formación de ampollas empeoraron con la incorporación creciente de nanozinc en la pigmentación, lo cual sería atribuible a la citada mayor actividad galvánica de estas últimas imprimaciones: el fenómeno osmótico habría sido significativo como para promover el ampollamiento en películas de reducida permeabilidad por estar alejadas de la PVC crítica, lo cual significa que las proyecciones estaban llenas de líquido (la presión osmótica superó la tensión de adhesión de la película).

La citada Tabla III indica los valores medio y la desviación típica para cada composición, lo cual verifica lo anteriormente aludido.

**Grado de oxidación y grado de ampollamiento simultáneos.** En función de las conclusiones alcanzadas resulta conveniente contemplar para el análisis de los resultados todos los valores de la PVC estudiados con el fin de otorgar un cierto margen de seguridad en la performance ante posibles heterogeneidades en la composición atribuible a una deficiente incorporación del zinc metálico y/o sedimentación del mismo en el envase previo a la aplicación de la imprimación.

Para ello, se calculó la varianza y posteriormente se realizó la prueba de Fisher F. Los resultados indicaron que las variables (efectos principales) tipo de ligante, composición de la pigmentación y la PVC de los imprimaciones exhibieron una importante influencia sobre la eficiencia de los sistemas protectores.

Inicialmente se calculó el valor promedio del grado de corrosión correspondiente a las áreas con y sin corte; posteriormente, al valor obtenido se lo promedió con el valor medio del grado de ampollamiento. En lo referente a este último aspecto, en una primera etapa se calculó el valor medio correspondiente al tamaño y la frecuencia; para cuantificar esta última se asignaron los siguientes valores numéricos: sin ampollas, 10,0; F (poco), 7,5; M (medio), 5,0; MD (medio denso), 2,5 y D (denso), 0,0.

La Tabla V incluye los valores medio del tratamiento estadístico para cada ensayo y los correspondientes al análisis simultáneo; el valor más elevado indica el mejor comportamiento en lo referente a la capacidad inhibidora de la corrosión y a la resistencia a la formación de ampollas.

Estos resultados ratifican el superior comportamiento del ligante nanoestructurado B en relación al comercial de tipo coloidal A, una ligera mayor eficiencia del microzinc de tamaño fino (4  $\mu\text{m}$ ) con respecto al de diámetro regular (8  $\mu\text{m}$ ) y una creciente mejor respuesta con el incremento del nivel de nanozinc. Sobre esta última variable de formulación considerada, resulta oportuno mencionar que las relaciones de micro/nanozinc 90/10 y 80/20 en peso presentaron idéntica capacidad protectora, producto de la mejora en la capacidad anticorrosiva y en la disminución de la resistencia a la formación de ampollas con el incremento de la cantidad de nanozinc en la pigmentación; sin embargo y según esta interpretación estadística simultánea de todos los efectos, se debería seleccionar la relación 80/20 por razones económicas ya que los productos pueden formularse con valores de PVC más reducidos.

Los resultados de la Tabla III que indica los valores medio para cada composición corroboran lo antes mencionado, aunque en este caso la muestra B.I.4 (ligante nanoestructurado; microzinc fino y relación micro/nanozinc 80/20) presentó una eficiencia ligeramente superior al de la pintura B.1.3 (similar ligante y microzinc pero con una relación micro/nanozinc 90/10). Esta conclusión emergente de la interpretación estadística separada por composición corrobora la alcanzada cuando se realizó el análisis simultáneo de todas las variables.

## **Conclusiones**

---

Los materiales de dimensiones nanométricas ofrecen propiedades interesantes para estudiar en el campo de la tecnología de las pinturas; en este trabajo los siguientes nanomateriales fueron exitosamente utilizados:

- La solución de nanosílice permitió la elaboración de imprimaciones acuosas eficientes basadas en un silicato inorgánico nanoestructurado de autocurado (alta relación sílice/álcali) como material formador de película.
- La solución bien dispersada de nanozinc como principal inhibidor mejoró la capacidad anticorrosiva y la resistencia a la formación de ampollas cuando fue mezclada con microzinc esférico para formular imprimaciones basadas en pigmentos no contaminantes del medio ambiente. Además, la incorporación de nanozinc condujo a imprimaciones más eficientes con valores más reducidos de la PVC y la consecuente disminución de costos.

## **Agradecimientos**

---

Los autores agradecen a la Universidad Tecnológica Nacional, al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas y a la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires por el apoyo brindado para la realización del presente trabajo.

---

**Referencias bibliográficas**

---

1. Vincent, L.D. Inorganic zinc coatings-Well known, yet commonly forgotten facts. *Materials Performance*, 39 (5), p. 38, 2000.
2. Parashar, G., Srivastava, D., Kumar, P. Ethyl silicate binders for high performance coatings. *Progress in Organic Coatings*, 42 (1-2), p. 1, 2001.
3. Vilche, J., Bucharsky, E., Giudice, C. Application of EIS and SEM to evaluate the influence of pigment shape and content in ZRP formulations on the corrosion prevention of naval steel. *Corrosion Science*, 44, p. 1287, 2002.
4. Muller, B., Langenbucher, J. Complete corrosion inhibition of lamellar zinc pigment in aqueous alkaline media. *Corrosion Science*, 45, p. 395, 2003.
5. Mukherjee, S. Ethyl silicate based zinc rich coatings: A review. *Paintindia*, 49 (7), p. 31, 1999.
6. Marchebois, H., Touzain, S., Joiret, S., Bernard, J., Savall, C. Electrochemical behavior of zinc-rich powder coatings in artificial sea water. *Electrochimica Acta* 49, 17-18, p. 2945, 2004.
7. Marchebois, H., Joiret, S., Savall, C., Bernard, J., Touzain, S. Characterization of zinc-rich powder coatings by EIS and Raman spectroscopy. *Surface Coatings Technology*, 157, p. 151, 2002.
8. Giudice, C. A., Benítez, J. C., Pereyra, A. M.-*Journal of Coatings Technology*, 1 (4), p. 291, 2004.
9. Giudice, C. A., Benítez, J. C., Pereyra, A. M.- *Pitture e Vernici European Coatings*, 81 (3), p. 33, 2005
10. Pereyra, A. M., Giudice, C. A., Herrera, L. K., Echeverría, F., Castaño, J. G.- *Surface Coatings International*, 89 (B3), p. 245, 2006.
11. Pereyra, A. M., Giudice, C. A.- *European Coatings Journal*, (9), p. 40, 2007.
12. Giudice, C. A., Pereyra, A. M.- *Pitture e Vernici European Coatings*, 83 (7), p. 48, 2007.
13. Dietzel, M. Dissolution of silicates and the stability of polysilicic acid. *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 64 (19), p. 3275, 2000.
14. Papisov I. et al. Structural effects in matrix polycondensation of silicic acid. *Eur. Polymer Journal*. 35, p. 2087, 1999.
15. Tsai, M.; Yang, C.; Huang, P. Effects of seeds concentration on the formation of colloidal silica. *Mat. Sci. and Engineering*, 123, p. 238, 2005.

16. Tsai, M.; Huang, P.; Wu, W. The study of formation process of colloidal silica. *Mat. Research Bull.* P. 40, p. 1609, 2005.
17. Jesionowski, T.; Krysztafkiewicz, A. Properties of highly dispersed silicas precipitated in an organic medium. *Dispersion Sci. Technol.*, 20, p. 1609, 1999.
18. Krysztafkiewicz, A.; Jesionowski, T.; Binkowski, S. Precipitated silicas modified with 3-aminopropyltriethoxysilane. *Colloids Surfaces, A* 173, p. 73, 2000.
19. Aluru N. et al., Nanostructure Studies of the Si-SiO<sub>2</sub> Interface. *Handbook of Nanoscience, Engineering and Technology*. Gooddard; Brenner; Lyshevski; Iafate Ed. CRC Press., Washington D.C., USA, Chapter 11.2, 2003.
20. Baer, D.; Burrows, P.; El-Azab, A. Enhancing coating functionality using nanoscience and nanotechnology. *Progress in Organic Coatings*, 47, p. 342, 2003.

**Tabla I. Identificación de las muestras\***

Tipo de material formador de película	A. Solución comercial coloidal, relación molar sílice/álcali 7,5/1,0
	B. Solución nanosílice/álcali experimental, relación molar 7,5/1,0
Polvo de zinc microesférico	I. Polvo de zinc esférico fino, D 50/50 4 $\mu\text{m}$
	II. Polvo de zinc esférico fino regular, D 50/50 8 $\mu\text{m}$
Composición del pigmento inhibidor	1. Polvo de zinc microesférico puro, 100%
	2. Polvo de zinc microesférico/polvo de nanozinc, 90/10 p/p
	3. Polvo de zinc microesférico/polvo de nanozinc, 80/20 p/p
	4. Polvo de zinc microesférico/polvo de nanozinc, 70/30 p/p

\*Cada muestra fue elaborada con valores de PVC desde 47,5% a 70,0%; la variación del PVC de dos muestras consecutivas fue de 2,5% en todos los casos

**Tabla II. Grado de oxidación, ASTM D1654  
Cámara de niebla salina, ASTM B 117, 1500 horas**

1. Falla en el corte en X (Método A)

Concentración de pigmento en volumen, %										
Primer	47,5	50,0	52,5	55,0	57,5	60,0	62,5	65,0	67,5	70,0
A.I.1	*	*	*	*	4	4	6	6-7	6	6
A.I.2	*	*	*	5	5-6	6-7	7-8	7	6-7	*
A.I.3	*	*	7	7-8	8	7-8	7	6-7	*	*
A.I.4	7	8	8	8	7-8	8	*	*	*	*
A.II.1	*	*	*	*	4	4	5	6-7	6-7	7
A.II.2	*	*	*	5	5	6	7	7	6-7	*
A.II.3	*	*	5-6	5-6	6-7	7	7-8	7	*	*
A.II.4	6	6	7	7-8	7-8	7-8	*	*	*	*
B.I.1	*	*	*	*	5	5-6	6-7	7	7	7
B.I.2	*	*	*	5-6	6-7	7	8	7	7	*
B.I.3	*	*	7-8	8	8-9	8	8-9	7-8	*	*
B.I.4	8-9	8-9	8-9	9	9	9	*	*	*	*
B.II.1	*	*	*	*	3-4	5-6	7	6-7	6-7	6
B.II.2	*	*	*	5-6	6-7	8	6-7	6-7	6-7	*
B.II.3	*	*	6	7	8-9	8	8	8	*	*
B.II.4	7	7-8	8	9	8-9	8	*	*	*	*

2. Falla en el área general del panel (Método B)

Concentración de pigmento en volumen, %										
Primer	47,5	50,0	52,5	55,0	57,5	60,0	62,5	65,0	67,5	70,0
A.I.1	*	*	*	*	4-5	5-6	6	7	7-8	7
A.I.2	*	*	*	6	6-7	7	7-8	7-8	8	*
A.I.3	*	*	7-8	7-8	8-9	8-9	8-9	8-9	*	*
A.I.4	8	8-9	9	9	8-9	8-9	*	*	*	*
A.II.1	*	*	*	*	4-5	5-6	6	6-7	7	7-8
A.II.2	*	*	*	5-6	6-7	6-7	7-8	7-8	7-8	*
A.II.3	*	*	7	7-8	8	8	7-8	7-8	*	*
A.II.4	7	7-8	8	8	8-9	8-9	*	*	*	*
B.I.1	*	*	*	*	5-6	6	6	7-8	7-8	7-8
B.I.2	*	*	*	6-7	7-8	7-8	8	8	8	*
B.I.3	*	*	8	8	8-9	8-9	8-9	8-9	*	*
B.I.4	9	9	9	9-10	9-10	9-10	*	*	*	*
B.II.1	*	*	*	*	5-6	6	6-7	7	7-8	8
B.II.2	*	*	*	6	6-7	7	7-8	8	8	*
B.II.3	*	*	7	7-8	8-9	8-9	8-9	8-9	*	*
B.II.4	7-8	8	8-9	9	9	9	*	*	*	*

**Tabla III. Valores medio y desviación estándar separado por composición**

Primer	Grado de oxidación		Grado de ampollamiento		Valor medio global	Desviación estándar global
	Valor medio	Desviación estándar	Valor medio	Desviación estándar		
A.I.1	5,8	1,1	9,4	0,9	7,6	1,0
A.I.2	6,7	0,8	9,3	1,0	8,0	0,9
A.I.3	7,7	0,5	8,9	1,9	8,3	1,2
A.I.4	8,2	0,4	8,0	2,6	8,1	1,5
A.II.1	5,8	1,2	9,4	0,9	7,6	1,0
A.II.2	6,4	0,8	9,4	0,9	7,9	0,8
A.II.3	7,0	0,7	9,1	1,4	8,0	1,0
A.II.4	7,4	0,6	8,4	2,0	7,9	1,3
B.I.1	6,5	0,9	9,3	1,1	7,9	1,0
B.I.2	7,2	0,7	9,0	1,5	8,1	1,1
B.I.3	8,2	0,4	9,0	2,0	8,6	1,7
B.I.4	9,0	0,3	8,4	2,6	8,7	1,4
B.II.1	6,3	1,0	9,0	1,0	7,6	1,0
B.II.2	6,9	0,8	9,0	1,1	8,0	1,0
B.II.3	7,8	0,8	8,4	1,2	8,1	1,0
B.II.4	8,2	0,6	8,2	1,7	8,2	1,2

**Tabla IV. Grado de ampollamiento, ASTM D 714**  
**Cabina de humedad relativa 100%, ASTM D 2247, 1000 hours**

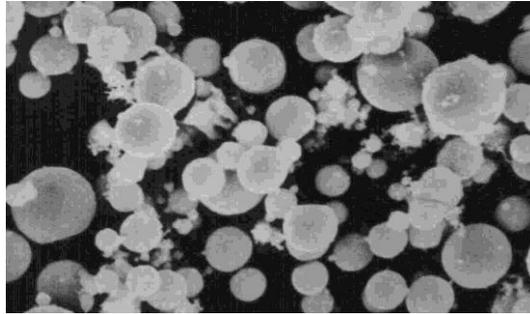
Concentración de pigmento en volumen, %										
Primer	47,5	50,0	52,5	55,0	57,5	60,0	62,5	65,0	67,5	70,0
A.I.1	*	*	*	*	9-F	9-F	10	10	10	10
A.I.2	*	*	*	8-F	9-F	10	10	10	10	*
A.I.3	*	*	8-MD	9-F	10	10	10	10	*	*
A.I.4	6-MD	8-MD	9-F	10	10	10	*	*	*	*
A.II.1	*	*	*	*	9-F	9-F	10	10	10	10
A.II.2	*	*	*	9-F	9-F	10	10	10	10	*
A.II.3	*	*	8-F	9-M	10	10	10	10	*	*
A.II.4	8-MD	9-M	9-F	10	10	10	*	*	*	*
B.I.1	*	*	*	*	8-F	9-F	9-F	10	10	10
B.I.2	*	*	*	8-M	8-F	10	10	10	10	*
B.I.3	*	*	8-MD	9-M	9-F	10	10	10	*	*
B.I.4	4-MD	8-F	9-F	10	10	10	*	*	*	*
B.II.1	*	*	*	*	8-F	9-F	10	10	10	10
B.II.2	*	*	*	8-F	9-F	9-F	10	10	10	*
B.II.3	*	*	8-F	8-F	9-F	10	10	10	*	*
B.II.4	8-M	8-M	9-F	10	10	10	*	*	*	*

**Tabla V. Valores medio del tratamiento estadístico simultáneo de todas las variables**

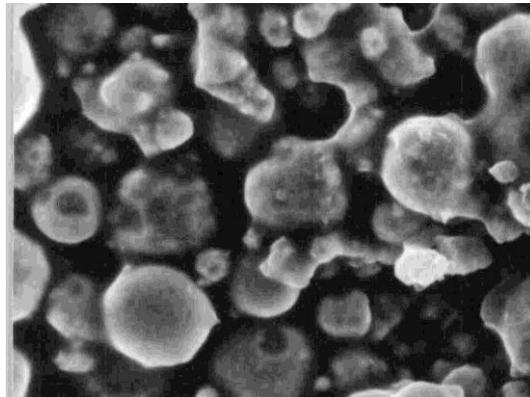
Naturaleza del efecto	Tipo de efecto	Grado de corrosión			Grado de ampollamiento	Análisis simultáneo
		Corte en X	Área general	Valor medio		
Tipo de ligante	A	6,5	7,3	6,9	9,0	8,0
	B	7,2	7,8	7,5	8,8	8,2
D 50/50 de microzinc*	4 µm	7,0	7,8	7,4	8,8	8,1
	8 µm	6,6	7,4	7,0	9,0	8,0
Composición del inhibidor **	1	5,7	6,4	6,0	9,3	7,6
	2	6,4	7,2	6,8	9,2	8,0
	3	7,4	8,0	7,7	8,8	8,2
	4	7,8	8,6	8,2	8,2	8,2

\*Microzinc solo o modificado con nanozinc

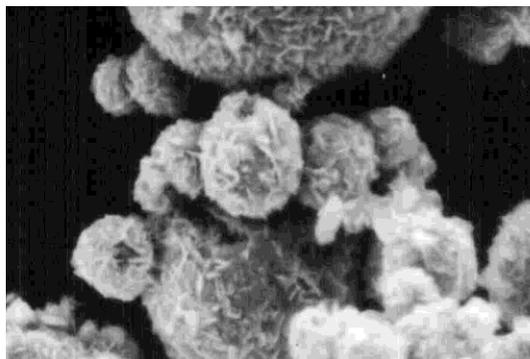
\*\* Ver Tabla I



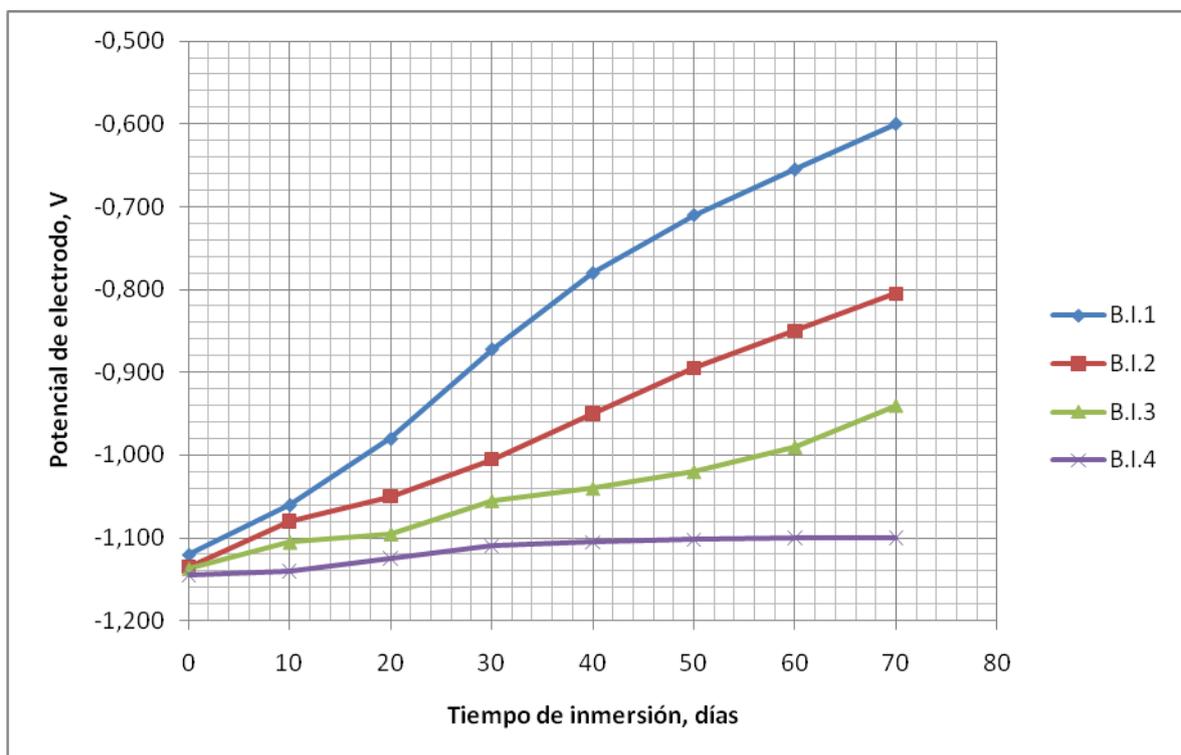
**Figura 1.** Microscopía electrónica de barrido del polvo de zinc esférico de 4  $\mu\text{m}$  de diámetro medio / nanozinc (relación 90 /10 en peso), SEM 2000 X



**Figura 2.** Microscopía electrónica de barrido de la película de pintura basada en zinc esférico de 4  $\mu\text{m}$  de diámetro medio/nanozinc (relación 90 /10 en peso) aplicada recientemente, SEM 2000 X



**Figura 3.** Microscopía electrónica de barrido de la película de pintura basada en zinc esférico de 4  $\mu\text{m}$  de diámetro medio/nanozinc (relación 90/10 en peso) luego de 1500 horas de exposición en cámara de niebla salina, SEM 2000 X



**Figura 4.** Imprimaciones basadas en el ligante nanoestructurado formuladas con microzinc fino modificado con nanozinc: Potencial de electrodo en función del tiempo de inmersión en una solución 0,1 M de cloruro de sodio a pH 7,0 y 25°C