

Copyright 2014, ABRACO

Trabajo presentado durante el INTERCORR 2014, en Fortaleza/CE durante el mes de mayo de 2014.

Las informaciones y opiniones contenidas en este trabajo son responsabilidad exclusiva del (de los) autor(es).

## **Inhibición de la corrosión del acero por “tanatos” metálicos. Estudio comparativo de pinturas epoxídicas formuladas con tanatos metálicos en ensayos de corrosión acelerada**

<sup>1</sup>Santiago Flores , <sup>2</sup>Juan José Caprari , <sup>3</sup>Luis Figueroa , <sup>4</sup>Roberto Romagnoli

### **Abstract**

Tannins, from different trees such as “quebracho”, mimosa, chestnut, etc., have been used traditionally to stabilize the film of rust generated on the steel by corrosion. Tannins react with oxides forming, mainly, iron "tannates". One of the most widespread uses of tannins is in "wash - primers" formulations, water-based or solvent-based, in which tannins have successfully replaced chromates. The objective of this research was to prepare different metallic “tannates”, particularly, zinc and iron tannates from tara tannin, in order to formulate epoxy paints. The corrosion resistance of the formulated paints was assessed, in the first stage, by means of accelerated tests. Previously, the electrochemical behaviour of tara tannin and metallic “tannates” was studied in pigments suspensions by electrochemical techniques. Suspensions of tara tannin are aggressive to steel and favor its dissolution. The most effective epoxy primers were those containing zinc “tannate” from zinc oxide.

**Keywords:** corrosion, steel, tara tannin, metallic “tannates”, accelerated tests.

### **Resumen**

Los taninos de quebracho colorado, mimosa, castaño, etc., se han utilizado, tradicionalmente, para estabilizar la película de herrumbre que se genera sobre el acero en corrosión. Los taninos reaccionan con los óxidos formando, principalmente, “tanatos” de hierro. Uno de los usos más difundidos de los taninos es en formulaciones de tipo “wash-primer”, de base acuosa o de base solvente, en las cuales ha reemplazado exitosamente a los cromatos. El objetivo de esta investigación fue preparar distintos “tanatos” de cinc y un “tanato” de hierro, a partir de tanino de tara, con el fin de formular pinturas epoxídicas. La capacidad anticorrosiva de las pinturas formuladas fue evaluada, en esta primera etapa, por medio de ensayos acelerados. Antes de formular las pinturas, se evaluó el comportamiento anticorrosivo del tanino de tara y de los “tanatos metálicos” por medio de técnicas electroquímicas: potencial de corrosión y ensayos de polarización lineal.

Las suspensiones de tanino de tara son agresivas al acero y favorecen su disolución. Los imprimantes epoxídicos más efectivos fueron los que contenían tanatos metálicos, particularmente tanato de zinc a partir de óxido de cinc.

**Palabras clave:** corrosión, acero, tanino de tara, tanatos metálicos, ensayos acelerados.

<sup>1</sup>Doctor-Investigador ICP-PUCP - Instituto de Corrosión y Protección de la Pontificia Universidad Católica del Perú

<sup>2</sup>Ingeniero-Investigador CONICET - Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas

<sup>3</sup>Doctor-Investigador ICP-PUCP - Instituto de Corrosión y Protección de la Pontificia Universidad Católica del Perú

<sup>4</sup>Doctor en Química-Investigador CONICET - Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas

## Introducción

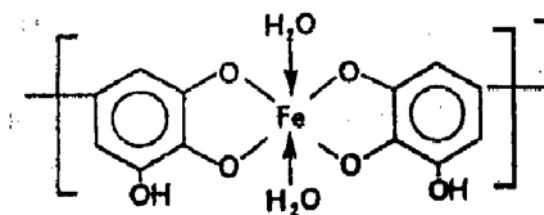
Las alteraciones que produce la actividad del hombre en el medio ambiente y el agotamiento paulatino de recursos primarios no renovables, ha promovido importantes cambios tecnológicos en la última década del siglo XX, tanto en los métodos de producción como en los componentes de los diferentes productos industriales.

Siguiendo esta tendencia, la industria de la pintura desarrolla productos menos dependientes de disolventes derivados del petróleo, resinas en emulsión, pinturas en polvo y la sustitución de pigmentos de alto impacto sobre el medio ambiente y la salud humana por productos “amigables” con el medio ambiente. Así, se reemplaza derivados del cromo hexavalente (cromato de zinc y tetroxicromato de zinc) por fosfatos, fosfitos, molibdatos y fosfomolibdatos complejos (1-7).

Otro de los posibles reemplazos, lo constituye el desarrollo de pigmentos de matriz orgánica entre los que se encuentran los taninos y su combinación con metales tales como el hierro y el zinc(8). Los taninos son polímeros fenólicos ampliamente distribuidos en los vegetales; se los clasifica en condensados, que no se desdoblán por hidrólisis e hidrolizables, que son capaces de hidrolizar con facilidad frente a la acción de ácidos, bases o enzimas, originando azúcares, un polialcohol y un ácido fenol carboxílico. Dentro de estos últimos se encuentra el tanino de tara, extraído de la planta del mismo nombre y que es un árbol espinoso con vainas planas rojas que crece en las regiones secas de Perú .

El tanino de tara pertenece a la familia pirogálica y más exactamente al grupo Caesalpinia Spinosa. Su vaina contiene entre 35 y 55 % de tanino, aumentando hasta el 75 % luego de su extracción. Contiene como impurezas hierro, ácido gálico y espinas no molidas. Sus taninos son bastante difíciles de oxidar, debido a su bajo contenido de ácido gálico libre.

La estructura polihidroxilada de los taninos permite su reacción con diferentes metales, formando tanatos complejos con metales tales como el hierro y el cinc. La representación gráfica de la estructura del tanato de hierro se muestra en la Figura 1.



**Figura 1. Estructura típica del complejo de tanato férrico.**

En este trabajo se realiza un estudio comparativo dos pigmentos metal-orgánico: uno a base de hierro férrico y el otro que contiene cinc metálico, ambos obtenidos por reacción de los metales con una matriz orgánica de tanino, extraído de polvo de tara y el tanino de tara propiamente dicho. Se busca determinar si esta reacción química, produce pigmentos

---

anticorrosivos de mayor eficiencia que la matriz orgánica sin modificar, cuando ambos son utilizados en pinturas protectoras de la base metálica.

### Metodología

---

Los tanatos de cinc fueron obtenidos por métodos similares a partir de dos materias primas distintas óxido de cinc y cloruro de cinc. Se preparó además un tanato de hierro, obtenido a partir de cloruro férrico.

Con los pigmentos preparados se realizaron estudios de los productos obtenidos al estado de polvo y al estado de película. En el primer caso, se realizaron medidas electroquímicas de potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ) y de la velocidad de corrosión del acero ( $i_{corr}$ ), trabajando sobre suspensiones de tanino de tara y de los tanatos obtenidos a partir de ellos.

Para realizar la medida del potencial de corrosión se delimitaron áreas de  $4 \text{ cm}^2$  sobre paneles de acero SAE 1010, enmascarando el resto de la superficie con cera de abejas, particularmente la región de los bordes. Previamente, la superficie se desengrasó con solventes orgánicos y siguió con el pulido de la misma con esmeriles de distinta granulometría, finalizando con papel esmeril N° 600. El electrolito soporte utilizado fue NaCl  $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ , en el cual se dispersaron 1,5 g del tanino de tara y de los tanatos metálicos. 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.

Para determinar la velocidad de corrosión, se utilizó una celda convencional de tres electrodos. El electrodo de trabajo fue un disco del metal de 0,50 cm de diámetro pulido con esmeril N° 600. El resto de la varilla de acero se cubrió con PARAFILM®. El contraelectrodo utilizado fue una malla de platino de gran área y como referencia el de calomel saturado (ECS).

Se barrieron potenciales en un rango de  $\pm 20 \text{ mV}$ , con respecto al potencial de reposo, a una velocidad de  $0,166 \text{ mVs}^{-1}$ . El electrolito soporte utilizado fue NaCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , en el cual se dispersaron 1,5 g del tanino de tara y de los tanatos metálicos. Las medidas se hicieron en soluciones agitadas (300 rpm), normalmente aireadas, con un potenciostato PAR modelo 273A. Los datos obtenidos se procesaron con el Software de Corrosión M352 de Princeton Applied Research. El valor de la velocidad de corrosión, a distintos tiempos 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.

Paralelamente, se prepararon en laboratorio imprimaciones conteniendo pigmentos a base de tanatos metálicos y polvo de tara, con un ligante epoxi-poliamida. La proporción de los pigmentos en cada formulación está dada en función del porcentaje en peso respecto del componente "A" (Tabla 1). Utilizando la misma resina epóxica se elaboró una pintura de acabado de color blanco, con la finalidad de evaluar sistemas completos en ensayos de corrosión acelerada. En ambos casos, la elaboración en laboratorio se realizó por dispersión y molienda, con un equipo VMA-Getzmann DISPERMAT TU.

Para los ensayos de corrosión acelerada, se utilizaron paneles de acero comercial de 100 mm x 150 mm x 1,5 mm, los que fueron arenados a metal blanco, hasta un perfil de rugosidad de 2,5 a 3 mils.

Luego se pintaron dos series de paneles: uno con imprimación solamente y otro con sistema completo (imprimación + acabado blanco). La aplicación se realizó con un soplete convencional en ambiente de laboratorio, bajo condiciones controladas de temperatura y humedad relativa (20° C y 65 % HR).

**Tabla 1 - Tipo y contenido de pigmento inhibidor de las imprimaciones**

Imprimación n°	Pigmento inhibidor
1	Polvo de tara al 6 %
2	Polo de tara al 9 %
3	Tanato de Zinc al 6 %
4	Tanato de Zinc al 9 %
5	Tanato de Zinc al 6 %
6	Tanato de Zinc al 9 %
7	Tanato de Hierro al 6%
8	Tanato de Hierro al 9%
9	Tanato de Zinc argentino al 6%

Nota: Imprimaciones 3, 4 y 9 fueron formuladas con tanato de cinc obtenido a partir de óxido de cinc mientras que las imprimaciones 5 y 6 se pigmentaron con tanato de cinc obtenido a partir de  $ZnCl_2$ . Las imprimaciones 7 y 8 contenían tanato de hierro obtenido a partir de  $FeCl_3$ .

En cada capa se reforzaron los bordes con los respectivos imprimantes, haciendo lo propio luego de la aplicación de la capa de acabado con la pintura epóxica blanca.

El espesor de película seca de las imprimaciones y sistemas aplicados se determinó utilizando un medidor de espesores Fischer Modelo Deltascope MP 30, calibrado con estándares de  $23 \pm 0,5 \mu m$ ,  $127 \pm 6,4 \mu m$  y  $254 \pm 12,7 \mu m$ , según corresponda (Tabla 2), siguiendo el procedimiento indicado en la norma ASTM B 499.

El ensayo de corrosión acelerada se realizó en una cámara de niebla salina según Norma ASTM B-117-03, empleando una solución de Cloruro de sodio (5% p/p), pH de la solución: 6,5 – 7,2, temperatura: 35°C, con un régimen de atomización: 1-2 mL h<sup>-1</sup> (para 80 cm<sup>2</sup>; al menos 16 h) y con una duración del ensayo de 1440 h.

Al finalizar el ensayo las probetas fueron examinadas visualmente para determinar el grado de corrosión (ASTM D 610). Posteriormente, fue eliminada la capa de imprimación para observar las consecuencias sobre el metal de base.

Tabla 2 - Espesor de película seca de imprimaciones y sistemas completos

Muestra n°	Espesor de película, $\mu\text{m}$	
	Imprimación (1.1)	Sistema completo (1.2)
1	171	268
2	175	272
3	173	266
4	165	270
5	165	262
6	166	265
7	164	271
8	167	275
9	168	260

## Resultados y discusión

### 1) Medidas de parámetros electroquímicos.

#### a) Medición del $E_{\text{corr}}$ del acero SAE 1010 en las suspensiones taninos y sus derivados.

##### Tanino de tara

La medida del pH de la suspensión de tanino de tara era 3,59; demasiado ácido como para lograr la pasividad del acero que comienza a pH 7,0. Sin embargo,  $E_{\text{corr}}$  del acero en esta suspensión se corrió a valores más positivos durante los primeros 30 minutos de inmersión para descender, luego, bruscamente, a  $\sim 606$  mV, muy cercano al de disolución del acero en cloruro ( $\sim 650$  mV, Figura 1).

Se considera que durante la primera etapa del período de inmersión se formó una película protectora pero que el pH muy bajo de la solución favoreció la disolución del acero. Al cabo de 24 horas de ensayo el  $E_{\text{corr}}$  fue  $-635$  mV.

##### Tanato de cinc a partir de cloruro de cinc

El pH de la suspensión de este tanato fue 5,39, relativamente bajo como para lograr una película protectora adecuada si se tiene en cuenta, como se dijo, que la pasividad del acero comienza a pH 7. El valor inicial del  $E_{\text{corr}}$  estaba en la zona activa y, al cabo de 1 hora de ensayo, se movió hacia valores más positivos indicando la formación de una película protectora sobre el acero (Figura 1).

La presencia de oscilaciones indicaría cierta tendencia a la pasivación, pero luego de 75 minutos de inmersión los valores de  $E_{\text{corr}}$  corresponden a acero en proceso de corrosión. Como se verá más adelante esto estaría de acuerdo con los valores relativamente elevados de la velocidad de corrosión del acero en este medio. Al cabo de 24 horas de ensayo  $E_{\text{corr}}$  era  $-626$  mV, valor muy cercano al obtenido para el tanino de tara.

### *Tanato de cinc a partir de óxido de cinc*

El pH de las suspensiones de tanato de zinc obtenido a partir de óxido de cinc es 6,91, cercano al pH al cual comienza la pasividad del acero que es 7,00. El potencial de corrosión del acero en la suspensión de tanato de cinc desciende desde un valor inicial de -218 mV hasta un valor de -470 mV al cabo de 125 minutos de inmersión. Luego, el  $E_{corr}$  comienza a aumentar y, al cabo de 4 horas de ensayo, alcanza un valor de -393 mV, muy cercano al del acero SAE 1010 en tanato férrico.

Esto estaría indicando un grado de protección del acero mayor que el alcanzado con el tanato de cinc precipitado a partir de cloruro de cinc y que el logrado con el tanino de tara. Al cabo de 24 horas de inmersión el  $E_{corr}$  fue de -484 mV (ECS).

### *Tanato de hierro*

El pH de la suspensión de tanato de hierro era 6,31, aún insuficiente para formar una película protectora adecuada. El  $E_{corr}$  aumentó ligeramente durante los primeros 45 minutos de inmersión hasta -285 mV para luego descender, lentamente, hasta -377 mV al cabo de 4 horas. Finalmente, a las 24 horas  $E_{corr}$  fue de -481 mV. Estos valores son sustancialmente diferentes de los que corresponden a la corrosión del acero en el electrolito soporte.

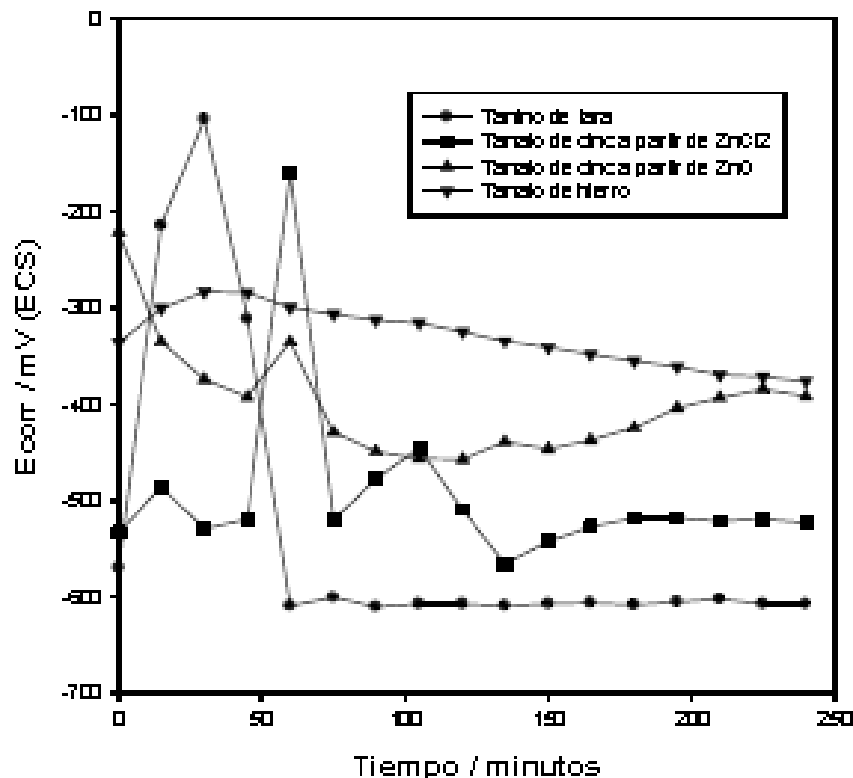


Figura 1 - Potencial de corrosión del acero SAE 1010 en función del tiempo, en suspensiones de tanino de tara y de los tanatos metálicos en NaCl 0,025M

## b) Medición de icorr del acero SAE 1010 en las suspensiones de taninos

De acuerdo a los valores de velocidad de corrosión presentados en la Tabla 3 puede verse que el pigmento anticorrosivo más eficiente es el tanato de cinc (TZN) obtenido a partir de la precipitación de óxido de cinc. Este pigmento redujo notablemente la velocidad de corrosión del acero SAE 1010.

**Tabla 3 - Velocidad de corrosión del acero SAE 1010 en suspensiones de tanino de tara y sus derivados**

Pigmento	2 horas	5 horas	24 horas
Polvo de Tara (T)	71,8 $\mu\text{A cm}^{-2}$	0,10 mA $\text{cm}^{-2}$	62,0 $\mu\text{A cm}^{-2}$
Tanato de cinc a partir de $\text{ZnCl}_2$ (TZnC)	13,3 $\mu\text{A cm}^{-2}$	16,4 $\mu\text{A cm}^{-2}$	17,5 $\mu\text{A cm}^{-2}$
Tanato de cinc a partir de ZnO (TZN)	2,1 $\mu\text{A cm}^{-2}$	3,35 $\mu\text{A cm}^{-2}$	7,89 $\mu\text{A cm}^{-2}$
Tanato de hierro a partir de $\text{FeCl}_3$ (TFE)	78,5 $\mu\text{A cm}^{-2}$	83,9 $\mu\text{A cm}^{-2}$	83,3 $\mu\text{A cm}^{-2}$
Acero SAE 1010	84,2 $\mu\text{A cm}^{-2}$	0,25 mA $\text{cm}^{-2}$	72,4 $\mu\text{A cm}^{-2}$

## 2) Ensayo en cámara de niebla salina neutra

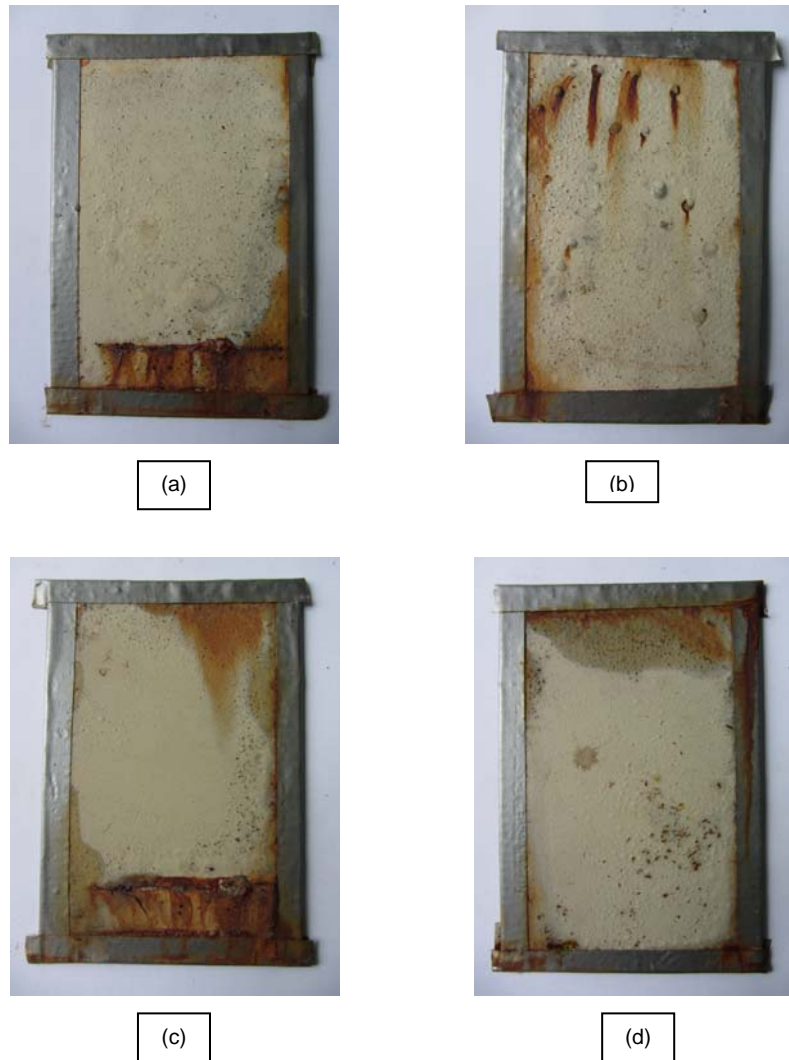
La Tabla 4 resume los resultados del ensayo de niebla salina después de 1440 h de exposición. La evaluación se realizó siguiendo la Norma ASTM D-610, donde 10 indica ausencia o corrosión menor que 0,03 % de la superficie y 0 el 100 % de la superficie corroída.

**Tabla 4.- Comportamiento de los imprimantes en el ensayo de niebla salina neutra (ASTM B 117) después de 1440 h de exposición.**

Tipo y contenido de pigmento inhibidor	Corrosión (ASTM D 610)
Polvo de tara al 6 %	5
Polvo de tara al 9 %	8
Tanato de Zinc al 6 % (ZnO)	9
Tanato de Zinc al 9 % (ZnO)	10
Tanato de Zinc al 6 % ( $\text{ZnCl}_2$ )	7
Tanato de Zinc al 9 % ( $\text{ZnCl}_2$ )	4
Tanato de hierro al 6 % ( $\text{FeCl}_3$ )	9
Tanato de hierro al 9 % ( $\text{FeCl}_3$ )	8
Tanato argentino al 6 % (ZnO)	10

Los formulados a base de taninos naturales mostraron peor comportamiento comparados con los tanatos de zinc (obtenidos a partir de ZnO), en cuanto a daño por corrosión en el cuerpo de la probeta (Figura 4 y Tabla 4).

Este comportamiento concuerda con los datos obtenidos mediante la técnica de resistencia de polarización (Tabla 3) según los cuáles las suspensiones con polvo de tara presentaron velocidades de corrosión próximas a la corrosión del acero SAE 1010 sin inhibir.

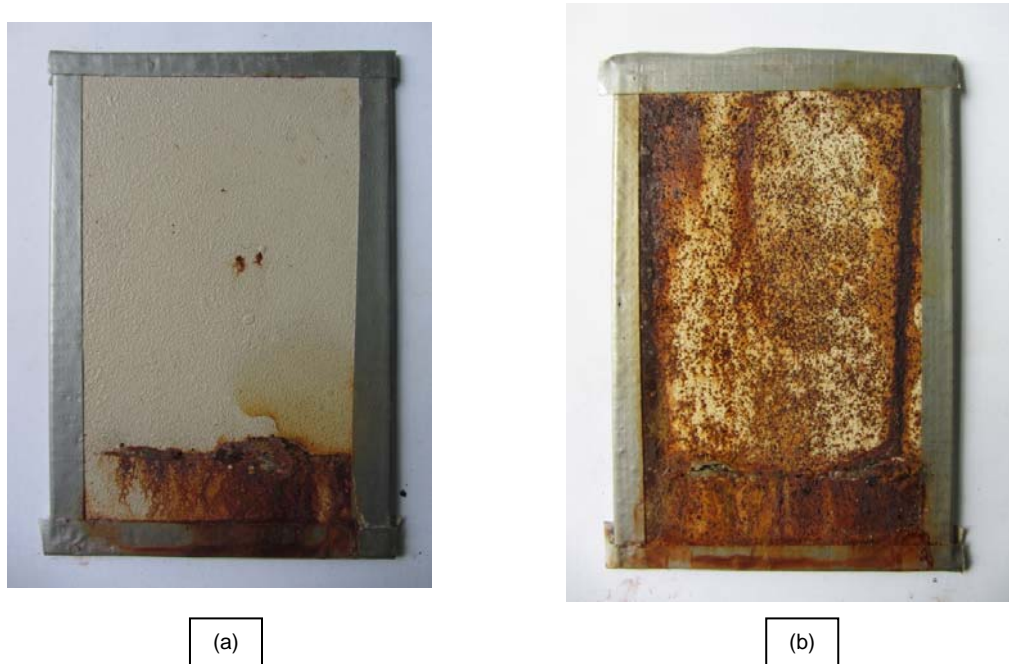


**Figura 4.- Aspecto superficial de las probetas recubiertas con imprimantes formulados con polvo de tara al 6 % (a y b) y al 9 % (c y d).**

En los imprimantes a base de tanatos metálicos, el que demostró mejor comportamiento en el ensayo de niebla salina fue el imprimante Tanato de Zinc al 6 % (ZnO) (Figura 5 a), que solo presentó formación de herrumbre en una zona aislada del cuerpo de la probeta. Este hallazgo coincide con las bajas velocidades de corrosión reportadas en la Tabla 3.



Por otro lado, el imprimante Tanato de Zinc al 9 % ( $\text{ZnCl}_2$ ) presentó daño por corrosión (Figura 5 b), desde el inicio del ensayo debido a problemas de contaminación residual por cloruros durante la elaboración del pigmento Tanato de Zinc a partir de solución de  $\text{ZnCl}_2$ .



**Figura 5.- Comportamiento del imprimante formulado con Tanato de Zinc al 6% ( $\text{ZnO}$ ) (a) y Tanato de Zinc al 9 % ( $\text{ZnCl}_2$ ) después de 1440 h de ensayo en cámara de niebla salina neutra**

## Conclusiones

- 1.1 Las mediciones de resistencia de polarización de suspensiones de pigmentos (polvo de tara y tanatos metálicos) han sido eficientes en determinar la capacidad relativa de inhibición de estos pigmentos cuando forman parte de imprimaciones epóxicas sometidas a ensayos de corrosión acelerada.
- 1.2 Los imprimantes epóxicos formulados con polvo de tara (taninos naturales) demostraron ser menos efectivos en proteger la superficie de acero que los imprimantes que llevan tanatos metálicos.
- 1.3 Dentro de los imprimantes formulados con tanatos metálicos los que demostraron ser más efectivos en la protección del acero fueron los que contienen pigmento inhibidor tanato de zinc a partir de  $\text{ZnO}$ .
- 1.4 Se ha observado un efecto de la concentración, tanto del tanato como del tanino, en la zona de incisión lo cual podría ser indicativo de que existe una carga óptima de pigmento para alcanzar una protección eficiente.
- 1.5 A pesar de que las suspensiones de tanatos metálicos tienen un pH por debajo de 7 se formaron películas protectoras, particularmente en el caso del tanato de cinc obtenido a partir de óxido de cinc. También éste parecería ser el caso del tanato de hierro pero se observó el desarrollo de picaduras importantes.

- 1.6 Las suspensiones de tanino de tara son agresivas al acero y favorecen su disolución.
- 1.7 De los dos tanatos de cinc, el obtenido a partir del óxido de cinc es el más apto para formular una pintura.
- 1.8 Es probable que al utilizar estos taninos en películas de pinturas el problema de las picaduras no se evidencie debido a la movilidad restringida de los iones.

### Referencias bibliográficas

1. M. Bethencourt, F.J. Botana, M. Marcos, R.M. Osuna, J.M. Sánchez-Amaya. Inhibitor properties of “green” pigments for paints. *Progress in Organic Coatings*, Elsevier, The Netherlands, v. 46, p. 280–28, 2003.
2. C. Deyá, G. Blustein, B. del Amo, R. Romagnoli. Evaluation of eco-friendly anticorrosive pigments for paints in service conditions. *Progress in Organic Coatings*, Elsevier, The Netherlands, v. 69, p. 1–6, 2010.
3. R. Naderi, M.M. Attar. Electrochemical study of protective behavior of organic coating pigmented with zinc aluminum polyphosphate as a modified zinc phosphate at different pigment volume concentrations. *Progress in Organic Coatings*, Elsevier, The Netherlands, v. 66, p. 314–320, 2009.
4. M. Beiro, A. Collazo, M. Izquierdo, X.R. Nóvoa, C. Pérez. Characterisation of barrier properties of organic paints: the zinc phosphate effectiveness. *Progress in Organic Coatings*, Elsevier, The Netherlands, v. 46, p. 97–106, 2003.
5. Małgorzata Zubielewicz, Elzbieta Kaminska-Tarnawska, Antonina Kozłowska. Protective properties of organic phosphate-pigmented coatings on phosphated steel substrates. *Progress in Organic Coatings* Elsevier, The Netherlands, v. 53, p. 276–285, 2005.
6. M.A. Abd El-Ghaffar, E.A.M. Youssef and N.M. Ahmed. High performance anticorrosive paint formulations based on phosphate pigments. *Pigment & Resin Technology*, Emerald, UK, v. 33, n. 4, p. 226–237, 2004.
7. D. El-Hamid, G. Blustein, M. Deyá, B. del Amo, R. Romagnoli. The anticorrosive performance of zinc-free non toxic pigments for paints. *Materials Chemistry and Physics*, Elsevier, The Netherlands, v. 127, p. 353–357, 2011.
8. J.I. Amalvy, A.C. Aznar, O.R. Pardini and G.A. Guzman. Water-borne anticorrosive systems for steel protection – Part 1: formulation and testing. *Corrosion*, Nace, Houston TX, v. 58, n. 10, p. 871-876, October 2002.