

Evaluación de magnetitas naturales como pigmentos de pinturas anticorrosivas

Griselda Caballero de Sánchez*, Carlos Arroyave Posada**

(Recibido el 23 de octubre de 2001)

Resumen

En esta investigación se realizó la evaluación de un grupo de pigmentos que contienen magnetitas naturales obtenidas de arenas negras de playas de Colombia y Panamá y una muestra de mineral de mina. El estudio incluyó además una muestra comercial de magnetita obtenida de chatarra. Las muestras fueron caracterizadas por absorción atómica (AAS), espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), difracción de rayos X (XRD), espectroscopia Mössbauer (MS) y análisis fisicoquímico de propiedades. Con el fin de evaluarlas como pigmentos, se fabricaron pinturas epóxicas, a un mismo valor de concentración pigmentaria en volumen (CPV) de 50% para el caso de los pigmentos naturales y tres pinturas con el pigmento comercial a diferentes CPV.

Para conocer el comportamiento de las pinturas preparadas, se pintaron probetas de acero AISI SAE 1008, las cuales fueron expuestas en diferentes cámaras, sometidas a ensayos de campo acelerados y a mediciones electroquímicas de evolución del potencial de electrodo con el tiempo y de impedancia.

Los resultados obtenidos permitieron concluir que las magnetitas naturales con importantes contenidos de ilmenita, otras fases espinela, alto porcentaje de titanio y trazas de elementos dopantes, presentaron las mejores características físicas iniciales y el mejor comportamiento como pigmento de una pintura anticorrosiva.

----- *Palabras clave:* corrosión, espinela, caracterización espectroscópica, recubrimientos, electroquímica.

Evaluation of natural magnetites as pigments for anticorrosive paints

Abstract

Natural magnetites from Colombian and Panamanian black sands and a land source, were assessed as anticorrosive pigments. Besides, pigment containing commercial magnetite from scrap iron was also studied. Samples were characterized by atomic absorption spectroscopy (AAS), FTIR, XRD, Mössbauer spectroscopy (MS) and

* Universidad de Panamá. Departamento de Química. Estafeta Universitaria. Panamá.
gcaballe@cwpa.net.pa.

** Grupo de Corrosión y Protección. Departamento de Ingeniería Metalúrgica y de Materiales. Universidad de Antioquia. Apartado 1226. Medellín, Colombia.
carroyav@udea.edu.co.

Conclusiones

Las propiedades mecánicas de las aleaciones Fe-Mn-Al son buenas, cuando se considera su densidad, que es 22% inferior a la del latón. También es buena su resistencia a la oxidación a temperatura elevada. Respecto a su resistencia a la corrosión, es buena en agua salada y en soluciones de H_2SO_4 , pero en otras soluciones no es mejor que el acero AISI 304, y ciertamente hace falta mucha investigación para determinar completamente las propiedades anticorrosivas de las aleaciones Fe-Mn-Al en diferentes medios.

Referencias bibliográficas

1. Streicher, M. A. "Stainless Steel; Past, Present and Future". *Stainless Steel '77*. Climax Molibdenum. London, 1977. p. 1.
2. Floreen, S. "An Examination of Chromium Substitution in Stainless Steels", *Metallurgical Transactions A*. Vol. 13. November, 1982. p. 2.003.
3. National Materials Advisory Board. "Contingency Plans for Chromium Utilization". *National Academy of Sciences*. Washington, 1998.
4. "Zimbabwe Ferrochrome Producers Strive to Regain Their Share of the World Market". A staff report. *Metals Week*. April, 1988. p. 59.
5. Schmatz, Duane J. "Structure and Properties of Austenitic Alloys Containing Aluminum and Silicon". *Transactions of the ASM*. Vol. 82. November, 1959. p. 898.
6. Chakrabarti, D. J. "Phase stability in Ternary Systems of Transition Elements with Aluminum". *Metallurgical Transactions B*. Vol. 8B. March, 1977. p. 121.
7. Kayak, G. L. "Fe-Mn-Al Precipitation - Hardening Austenitic Alloys". *Metal Science and Heat Treatment*. Feb., 1969. p. 95.
8. Rodríguez, V. F. *et al.* "Análisis de microestructura óptica, microdureza y de difracción de rayos X de aceros del tipo Fe-Mn-Al". *Informetal*. No. 46. Enero-marzo, 1996. p. 23.
9. Perkins, R. A. *Quarterly Report FE-2299-6*. Lockheed Palo Alto Research Lab. 1976.
10. Jackson, P. R. S. and G.R. Wallwork. "Oxidation of Fe-Mn- Al Alloys". *Proceedings of the 35th Annual Conference of Aust. Inst. of Metals*. Sydney, 1982. p. 788.
11. Tomaszewicz, P. and G. R. Wallwork. "The Oxidation of Fe - Al Alloys Containing Chromium, Nickel, or Manganese". *Corrosion*. Vol. 40. No. 4. April, 1984. p. 152.
12. García, J. C., N. Rosas and R. J. Rioja. "Development of Oxidation Resistant Fe- Mn-Al Alloys". *Metal Progress*. August, 1982. p. 47.
13. Wang, Rosie and Franklin H. Beck. "New Stainless Steel without Nickel and Chromium for Marine Applications". *Metal Progress*. March, 1983. p. 73.
14. Wang, Rosie and Rapp, R. A. "Seawater and H_2SO_4 Corrosion Studies of Several Ferritic Fe-Al Base Alloys". *Proceedings of 9th International Congress on Metallic Corrosion*. Toronto, 1984. Vol. 4. p. 545.
15. Kuri, S. E. e K. Kawkami. "Resistencia a corrosao de ligas FeMnAl em solucoes alcoólicas de $NaClO_4$ ". *14^o Seminário Nacional de Corrosão*. ABRACO 1987. Vol. II. p. 559.

physical-chemical methods. With the aim of evaluating the properties of these natural pigments, epoxy paints in the same value of Pigment Volume Concentration (PVC) of 50%, and three paints with the commercial pigment in different PVC were prepared.

AISI SAE 1008 steel sheets were painted to assess the performance of the paints through different chambers, accelerated field testing and electrochemical testing.

Results indicated that the natural magnetites with higher content of ilmenite, other spinel faces, higher percent of titanium and traces of doping elements showed the best behavior.

----- *Key words:* corrosion, spinel, spectroscopic characterization, coatings, electrochemistry.

1. Introducción

En la lucha contra la corrosión se utilizan diversos métodos entre los cuales la aplicación de pinturas anticorrosivas sigue siendo uno de los más versátiles y económicos. No obstante, la aplicación de ciertas pinturas genera problemas debidos al uso de pigmentos que contienen sustancias tóxicas como el plomo y los cromatos, que deberán sustituirse en corto plazo. Esto justifica los esfuerzos realizados por muchos investigadores para lograr nuevas alternativas en este campo [1-3].

Los pigmentos anticorrosivos son compuestos sólidos insolubles tanto en el material ligante como en los disolventes y aditivos de la pintura y que además de las propiedades de color, opacidad y refuerzo de la película, confieren al recubrimiento cualidades necesarias para prevenir o retardar la corrosión [4]. Algunas formas de protección se deben al efecto inhibidor, pues los pigmentos pueden formar intermediarios de reacción con el sistema de resinas, lo cual reduce la velocidad de corrosión del sustrato. Otra de las formas de protección se basa en su efecto barrera, el cual refuerza las propiedades del recubrimiento, contribuyendo a reducir la permeabilidad de la pintura a los agentes que favorecen la corrosión. Además los pigmentos pueden actuar como reforzadores de película, es decir, facilitan la humectabilidad y forman enlaces con el vehículo, interactuando con éste para reducir la permeabilidad al agua. Otros pigmentos, por ejemplo metales como el cinc, actúan por sacrificio, ofreciendo protección galvánica al sustrato [5-6].

La utilización de pinturas anticorrosivas basadas en óxidos de hierro tiene amplia aplicación. Se sabe que ciertos óxidos de hierro como la hematita micácea se han utilizado con bastante éxito, para elaborar pinturas anticorrosivas. Además, se han realizado esfuerzos por modificar los óxidos de hierro y lograr que tengan propiedades anticorrosivas más evidentes [7].

De los diferentes óxidos de hierro, la magnetita (Fe_3O_4) puede encontrarse en forma natural como constituyente de rocas o de las arenas de ríos,

lagos y mares y es usado ampliamente como pigmento de pinturas, linóleos y vidrios [8]. Muchas veces pueden encontrarse las magnetitas asociadas a elementos tales como el titanio, el cromo, el níquel, el vanadio y el cobre, los cuales modifican sus propiedades [9-12].

El uso de magnetitas naturales como pigmentos anticorrosivos en pinturas no ha sido reportado en la literatura; no obstante, a partir de las investigaciones con los aceros autoprotectores se conoce que una alternativa empleada para controlar el problema de la corrosión atmosférica de los aceros estructurales es la adición de pequeñas cantidades de elementos de aleación como cobre, níquel, cromo y molibdeno. Esto da como resultado la modificación de los constituyentes de la herrumbre, incluida la magnetita, tornando la capa más homogénea, ordenada, densa e impermeable, que la producida sobre aceros al carbono corrientes, y por tanto, más protectora y capaz de interrumpir o de reducir el deterioro [13].

Tomando en cuenta dicha situación, resulta importante caracterizar magnetitas naturales, obtenidas en distintos puntos geográficos, y evaluar su comportamiento como pigmentos anticorrosivos en pinturas formuladas para la protección de aceros expuestos a diferentes medios agresivos, posibilitando la sustitución de los pigmentos anticorrosivos convencionales que resultan altamente tóxicos.

Esta investigación permitió evaluar magnetitas naturales obtenidas en Colombia y Panamá, con el objetivo de contribuir al entendimiento de sus propiedades fisicoquímicas y evaluar su aplicación como pigmento anticorrosivo.

2. Experimentación

La metodología de trabajo consistió de cuatro fases que incluyeron los procesos realizados con los pigmentos y pinturas:

- Obtención y preparación de los pigmentos.
- Caracterización de los pigmentos.
- Preparación de las pinturas.

- Ensayos acelerados de corrosión y evaluación electroquímica.

2.1 Obtención y preparación de los pigmentos

Las muestras que contenían magnetitas naturales se obtuvieron directamente de arenas negras de playas de Panamá, de minerales y arenas negras de Colombia y una muestra comercial. La tabla 1 presenta el origen de las mismas.

Las muestras panameñas se obtuvieron directamente en las playas y fueron separadas magnéticamente. Las otras ya habían sido inicialmente tratadas, separando el material no magnético. Posteriormente todas las muestra naturales se sometieron al tratamiento esquematizado en la figura 1.

Tabla 1 Origen de los pigmentos

MPA	Magnetita panameña atlántica, obtenida en la Costa Atlántica de Panamá, Provincia de Colón, Playa María Chiquita.
MPP	Magnetita panameña pacífica, obtenida en la Costa Pacífica de Panamá, Corregimiento de Chame, Provincia de Panamá, Playa Coronado.
MC-1	Magnetita colombiana 1, mineral proveniente de un yacimiento en el Departamento de Cesar.
MC-2	Magnetita colombiana 2, proveniente de dunas de arenas negras del antiguo cauce del río Magdalena en las cercanías a Cartagena
NB050	Pigmento comercial sintético de la Empresa Pigmentos S.A. de Medellín, obtenido de chatarra.

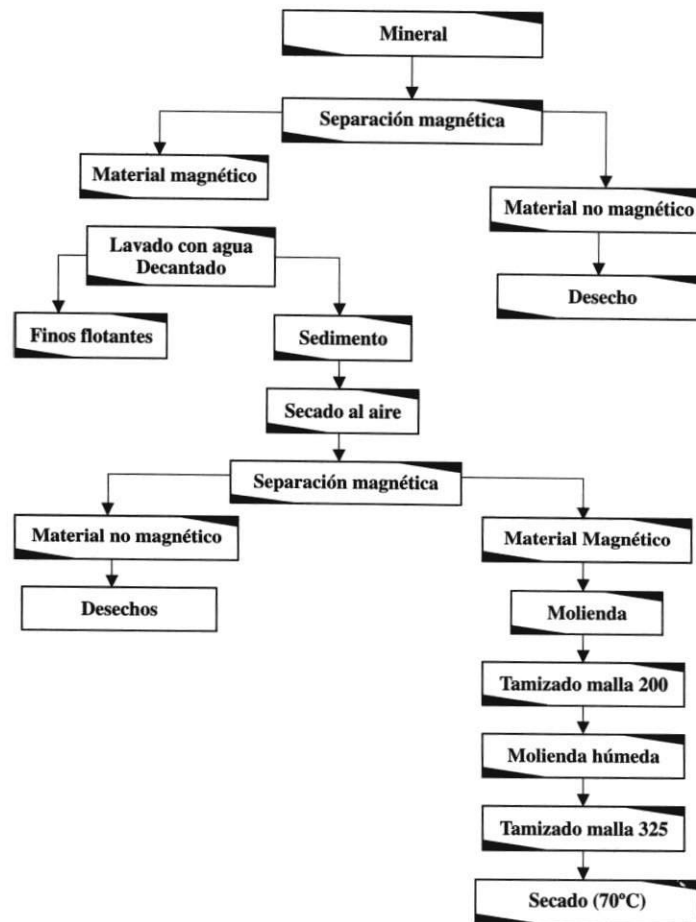


Figura 1 Secuencia de preparación de los pigmentos de magnetita natural

2.2 Caracterización de los pigmentos

La caracterización por (AAS) se realizó en un espectrofotómetro Shimadzu AA 6.200.

La difracción por rayos X se efectuó en un difractómetro D8 Advance de Bruker AXS usando radiación Cu - $k\alpha$, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ y monocromador de LiF, las condiciones de trabajo fueron 40 KV, 30 mA, barrido entre 5 y 90°, un paso de 0,05° y tiempo de paso de cinco segundos.

Se realizó el análisis FTIR de los pigmentos naturales preparando pastillas de KBr al 2% del pigmento finamente pulverizado y se analizaron en un espectrómetro Perkin Elmer FTIR 1760X. Las muestras fueron corridas para el espectro fundamental entre 4.000 y 400 cm^{-1} .

Los análisis por espectroscopia Mössbauer fueron obtenidos a temperatura ambiente en el modo de transmisión con una fuente de $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ y se calibró con un patrón de hematita; los espectros fueron ajustados usando el programa MOSF con mínimos cuadrados.

Algunas propiedades fisicoquímicas de los pigmentos como: índice de absorción de aceite, porcentaje de humedad, porcentaje de sales solubles y densidad fueron medidas siguiendo las normas ASTM D 281-95, ASTM D 280-81 R87 y ASTM D 24488-85, respectivamente [14-16]. El tamaño de partícula fue calculado del tamaño promedio obtenido en un equipo Mastersizer.

2.3 Preparación de las pinturas

Se prepararon pinturas epóxicas, en las cuales el componente A contenía la pasta pigmentada y el componente B, un catalizador poliamídico. En la preparación se utilizó resina Andepox 951, de bajo peso molecular (tipo1), pigmentos extendedores, disolventes, antidecantante y humectante. La dispersión de los pigmentos se realizó en un dispersador Cowles con capacidad para 400 cm^3 de muestra durante un tiempo promedio de 2,5 horas.

Se prepararon las pinturas a un mismo valor de CPV por debajo del valor de Concentración pigmentaria en volumen crítica (CPCV) teórica

(50%). Además se prepararon dos pinturas con el pigmento comercial NB050, con 7% de pigmento y otra al 30%.

Posteriormente se procedió a pintar probetas de acero AISI SAE 1008, previamente preparadas con chorro de arena a metal blanco. Todas las pinturas se aplicaron con brocha dando cuatro manos. Después de una semana de secado, se midieron el espesor de película seca y la adherencia de las películas y se iniciaron los ensayos acelerados de corrosión.

2.4 Ensayos acelerados de corrosión

Las probetas pintadas fueron expuestas a los siguientes ensayos:

2.4.1 Cámara de humedad

Siguiendo la norma ICONTEC 892 [17], se colocaron en la cámara tres probetas pintadas, una de ellas con incisión, manteniendo la temperatura de operación en $38 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$. Se evaluó visualmente el grado de ampollamiento de las probetas cada cien horas durante mil doscientas cuarenta horas (cincuenta y dos días) con base en la norma ASTM D714-87 [18]. Al finalizar el ensayo se midió la adherencia usando el equipo Elcometer 108.

2.4.2 Cámara de inmersión-emersión (CEBELCOR)

Se utilizaron probetas de 15 x 3 cm fijadas a varillas de latón de 12,5 cm de largo recubiertas con resina epóxica. Las cubetas contenían solución de NaCl 10^{-2} M , la cual se renovó cada setenta y dos horas. La velocidad de rotación del eje fue de una vuelta cada cuarenta y dos minutos, con tiempo de inmersión de nueve minutos y de secado de treinta y tres minutos. La temperatura se mantuvo entre 45-48 $^\circ\text{C}$. Cada día se realizaron mediciones del potencial de electrodo de las probetas a la entrada y salida de la la solución.

2.4.3 Cámara de niebla salina

Se colocaron cuatro probetas pintadas sin incisión, según la norma ASTM B-117 [19] y se eva-

luó el grado de ampollamiento a las ciento cincuenta, doscientas setenta y cinco, cuatrocientos cuarenta y quinientas horas. Al final se evaluó la adherencia.

2.4.4 Inmersión total

El comportamiento de probetas pintadas de 3 x 3 cm se evaluó en inmersión total en solución aireada 10^{-2} M de NaCl, durante cuarenta y cinco días. Cada día se realizaron mediciones de potencial de electrodo con respecto a calomel saturado.

2.4.5 Ensayo de campo

Este ensayo se realizó durante noventa días, entre los meses de abril y junio de 2001, en la terraza del bloque 20 del campus de la Universidad de Antioquia, ubicado en un microclima catalogado en la categoría de agresividad C_1 , considerado de baja corrosividad para los principales metales de ingeniería [20]. Para acelerar el ensayo se roció con disolución de NaCl al 3%, cada cuarenta y ocho horas, tomando como base la

norma ISO 11474 [21]. Al final se evaluaron ampollamiento y grado de herrumbrado, usando la norma ISO 4628/3-1982(E)-Parte 3 [22].

2.4.6 Espectroscopia de impedancia electroquímica

Los ensayos de impedancia fueron realizados en un equipo ACM Instruments Auto AC. Las corridas se realizaron en el potencial de reposo, en un rango de frecuencias que varió entre 40 KHz y 25 mHz, con setenta lecturas espaciadas logarítmicamente y 10 mV de amplitud de voltaje. Como electrolito se usó una disolución de NaCl 10^{-2} M durante un período de cuarenta y cinco días, la cual se renovó cada setenta y dos horas.

3. Resultados y discusión

3.1 Propiedades de los pigmentos

Las propiedades fisicoquímicas de los pigmentos estudiados se presentan en la tabla 2. La composición obtenida por AAS se muestra en la tabla 3.

Tabla 2 Propiedades fisicoquímicas de los pigmentos con magnetita

Pigmento	Absorción de aceite (g/100g de pig.)	% de humedad	% de sales	Densidad (g/cm ³)	Tamaño de partícula D (v,0,5)(mm)
MPA	11,1000	0,3100	0,0750	3,6137	12,8100
MPP	11,1000	0,3000	0,0870	3,5568	13,2600
MC1	13,8700	0,1900	0,1200	1,7385	14,9600
MC2	12,0300	0,1100	0,1000	4,4966	12,4200
NB050	21,2700	0,5100	0,4500	3,8499	1,3800

Tabla 3 Composición química

Muestra	Elementos (%)											
	Fe	Cr	Ti	Cu	V	Al	Zn	Mn	Ca	Mg	Ni	SiO ₂
MPA	58,920	0,314	1,142	0,008	0,387	1,926	0,054	0,177	0,306	0,558	0,009	2,460
MPP	64,950	0,022	0,769	0,098	0,168	1,117	0,054	0,174	0,115	0,589	0,005	0,470
MC-1	65,440	0,048	0,169	0,004	0,125	0,238	0,014	0,147	0,481	0,059	0,002	2,010
MC-2	58,010	0,101	2,093	0,003	0,213	0,602	0,036	0,149	0,252	0,469	0,006	1,010

Como puede observarse en la tabla 2, los pigmentos naturales presentaron índices de absorción de aceite muy similares entre sí, pero muy inferiores a los del pigmento comercial. El índice de absorción de aceite es una propiedad que está regida por el tamaño de partícula y su morfología, de modo que mientras más grandes sean las partículas menos superficie hay que humedecer, consumiéndose menos aceite. Además, la observación del tamaño de partícula corrobora que el pigmento comercial, siendo el de menor tamaño, presentó la mayor absorción de aceite. Por otra parte los resultados de densidades, a excepción de MC1 fueron similares a los reportados en la literatura, de 4 a 5 g.cm⁻³ [11, 23]. La diferencia en MC1 puede atribuirse a su origen, pues era el único mineral de veta. En cuanto al porcentaje de sales y de humedad, las muestras naturales presentaron valores menores que la comercial y bastante cercanos entre sí. Los mayores valores presentados por la muestra comercial pueden estar asociados al proceso de obtención industrial a partir de chatarra.

El análisis elemental mostró que los mayores porcentajes de hierro los presentaron las muestras MC1 y MPP, siendo menor en MC2. Los contenidos de titanio, manganeso y vanadio fueron similares. De ellos cabe destacar el titanio, pues se conoce que las magnetitas naturales se presentan asociadas a titanomagnetitas o ilmenita y a formas de espinela de muy variada composición, lo cual depende del origen de los minerales. El mayor porcentaje de titanio se observó en MC2.

3.2 Caracterización de los pigmentos

Los difractogramas de las muestras MC2 y MPP se muestran en la figura 2. Los espectros obtenidos por FTIR se presentan en la figura 3, y los espectros representativos obtenidos por MS para las muestras MC2 y MPP se aprecian en la figura 4. Además los parámetros Mössbauer de los pigmentos se presentan en la tabla 4.

Los difractogramas presentados en la figura 2, permiten observar que todas las muestras presentaron los picos característicos de la magnetita, insinuándose mayor contenido en MPP respecto a la MC2,

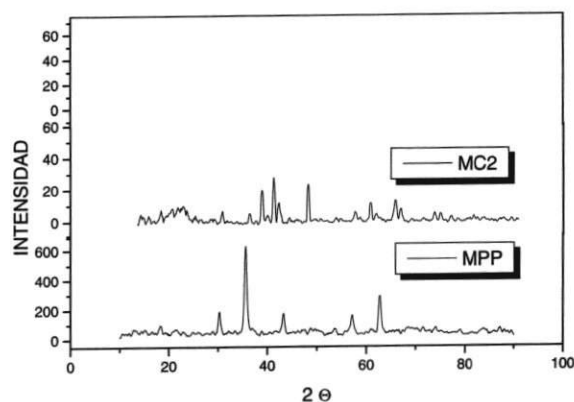


Figura 2 Difractogramas de las muestras MC2 y MPP

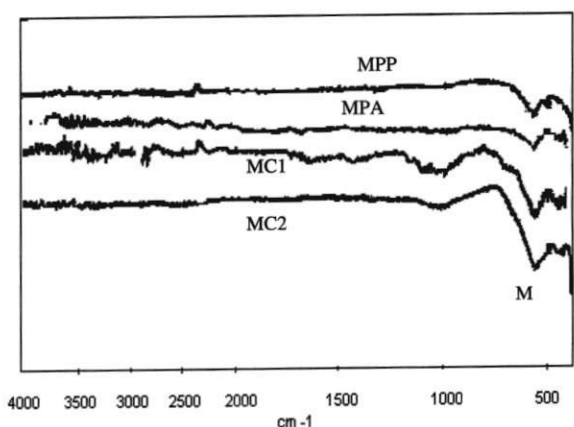


Figura 3 Espectros FTIR de los pigmentos naturales

situación corroborada por los análisis Mössbauer. Otra observación importante es que MC2 presentó un pico intenso en 33,9°, el cual puede atribuirse a un óxido de titanio y níquel. Además, el pico más intenso se presentó a 43°, lo cual puede explicarse en función de la presencia de otra fase isomórfica de la magnetita que aumentaría su intensidad. Los datos obtenidos por XRD permitieron calcular el tamaño promedio de los cristales, las muestras MC1 y MPA fueron las de menor tamaño de cristalito y la MPP fue la de mayor tamaño.

Los espectros obtenidos por FTIR permitieron determinar que las muestras MPA y MPP presentaron la banda de absorción característica de magnetita a 566 cm⁻¹. Las muestras MC1 y MC2 presentaron la banda característica a 573 cm⁻¹, además de un hombro entre 800 y 900 cm⁻¹, más marcado en MC2, el cual es característico de la ilmenita.

Tabla 4 Parámetros Mössbauer de los pigmentos naturales utilizados

Muestra	I.S. (mm/s)	Q.S. (mm/s)	H (T)	Ancho de línea (mm/s)	Área(%)	Asignación
MPA	0,164	0	48,970	0,350	44,440	Sitio A de Fe ³⁺ O ⁴⁻
	0,549	0	45,770	0,350	50,590	Sitio B de Fe ³⁺ O ⁴⁻
	1,100	1,300	—	0,400	2,660	Ilmenita ^{3 4}
	-0,300	0,560	—	0,400	2,300	desconocido
MPP	0,184	0	48,730	0,350	36,090	Sitio A de Fe ³⁺ O ⁴⁻
	0,570	0	45,470	0,350	50,740	Sitio B de Fe ³⁺ O ⁴⁻
	0,150	0,050	44,500	0,400	3,160	Sitio A de espinela ^{3 4}
	0,500	0,050	41,500	0,500	3,860	Sitio B de espinela
	1,200	1,300	—	0,900	3,990	Ilmenita
	-0,300	0,560	—	0,800	2,100	desconocido
MC-1	0,144	0	49,050	0,300	38,200	Sitio A de Fe ³⁺ O ⁴⁻
	0,551	0	45,940	0,300	54,200	Sitio B de Fe ³⁺ O ⁴⁻
	1,200	1,100	—	0,400	5,320	Ilmenita ^{3 4}
	-0,300	0,560	—	0,400	2,260	desconocido
MC-2	0,157	0	48,730	0,350	25,410	Sitio A de Fe ³⁺ O ⁴⁻
	0,558	0	45,640	0,350	29,780	Sitio B de Fe ³⁺ O ⁴⁻
	0,150	0,050	45,500	0,400	13,090	Sitio A de espinela ^{3 4}
	0,400	0,050	42,500	0,400	16,010	Sitio B de espinela
	1,000	0,900	—	0,700	11,940	Ilmenita
	-0,300	0,560	—	0,400	3,750	Desconocido

H: Campo hiperfino.

I.S.: Desvío isomérico.

Q.S.: Desdoblamiento cuadrupolar.

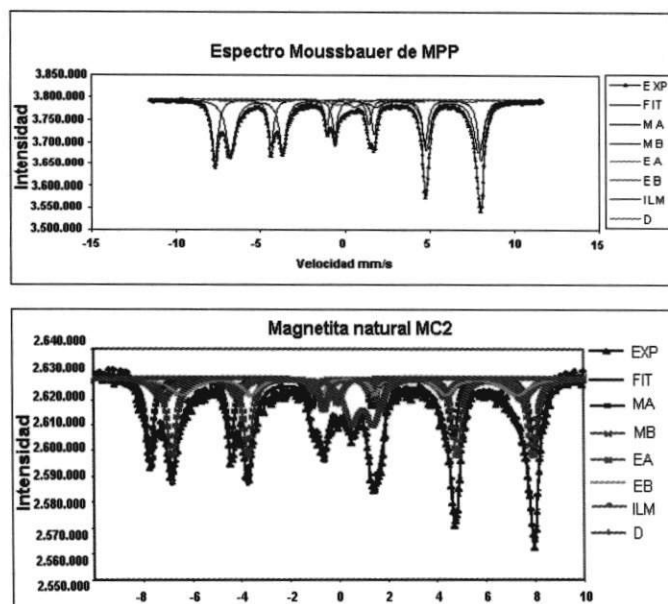


Figura 4 Espectros Mössbauer de dos pigmentos naturales

De la tabla 4, se puede decir que el pigmento comercial sintético NB50 presenta parámetros Mössbauer en los que destaca 59,7% de área correspondiente a sitios A y 40,3% a los sitios B, la razón de las áreas se aleja mucho de lo esperado para la magnetita, atribuible a magnetita no estequiométrica de fórmula $Fe_{2,86}O_4$. Para las muestras MPA y MC1, los espectros destacaron la presencia de dos sextetos y dos dobletes muy pequeños en la región central. Los dos sextetos corresponden a los sitios A y B de magnetita y los dos dobletes, el de mayor tamaño a Ilmenita ($FeTiO_3$) y el de menor porcentaje a una fase desconocida. Además, las muestras MPA y MC1 exhibieron los mayores contenidos de magnetita. Por otro lado, los pigmentos MC2 y MPP mostraron espectros bastante similares (véase figura 4), donde se destaca la presencia de magnetita, fase espinela, ilmenita y un pequeño porcentaje de fase desconocida.

La presencia de elementos dopantes, se ha asociado a un aumento de la propiedad conductora de las magnetitas, lo cual se atribuye al movimiento de la carga libre transportada en el sólido (electrones o huecos); en el caso de la magnetita, los iones Fe^{2+} y Fe^{3+} comparten su electrón de valencia, haciéndolo un compuesto semiconductor [3].

Características y propiedades de las pinturas.
Las pinturas preparadas mostraron las caracte-

rísticas que se presentan en la tabla 5 y las propiedades de las películas de pintura aplicadas se observan en la tabla 6.

De la tabla 5 se destaca que la pinturas con mayor porcentaje de pigmento con magnetita fueron la MC2 y NB50 (0,5), siendo MC1 la de menor porcentaje de magnetita.

En términos generales, tanto la densidad como la viscosidad de las pinturas preparadas fueron bastante similares.

La adherencia es una de las propiedades más importantes para que un revestimiento de pintura presente un buen desempeño. Al comparar las adherencias halladas (véase tabla 6), se observó que la NB50 7% presentó el mayor valor ($2.467 \text{ lb.plg}^{-2}$), mientras que la menos adherente fue la NB50 (0,5). Los valores de adherencia para las pinturas preparadas con magnetitas naturales, las cuales se hicieron al mismo CPV fueron muy cercanos entre sí. Por otro lado los datos de espesor de película seca permiten observar que la NB50 7% y MC2 presentaron los mayores espesores. Además, se observó que las pinturas con mayor adherencia resultaron ser también las de mayor espesor. Esto concuerda con la observación de que las pinturas que presentaron altos valores de adherencia y espesor, mostraron mejor comportamiento anticorrosivo.

Tabla 5 Características de las pinturas en húmedo

Pintura	Características						
	PVC (%)	Pigmento (% w/w)	Magnetita (% w/w)	Resina (% w/w)	Densidad parte A $g.ml^{-1}$	Densidad total $g.ml^{-1}$	Viscosidad copa Zahn 2 (seg)
MPA	50,00	42,68	17,62	11,27	1,87	1,41	58
MPP	50,00	41,84	17,59	11,43	1,73	1,39	39
MC1	50,00	36,11	9,45	12,56	1,60	1,24	49
MC2	50,00	45,09	21,70	10,89	1,91	1,60	56
NB50 (7%)	8,10	12,66	6,78	50,03	1,09	—	—
NB50 (0,3)	30,00	42,20	15,10	33,78	1,37	1,23	36
NB50 (0,5)	50,00	39,58	19,79	11,88	1,48	1,32	42

Tabla 6 Propiedades de las películas de pintura

Pintura	Color	Adherencia (lb pig ⁻²)	Espesor (μm)
MPA	Gris muy claro	1533,0	35,0
MPP	Gris mediano	1733,0	52,0
MC-1	Gris claro	1667,0	36,0
MC-2	Gris mediano	1700,0	92,8
NB50 7%	Negro brillante	2467,0	102,4
NB50 (0,5)	Negro mate	966,7	26,4
NB50 (0,3)	Negro	1633,0	66,0

Ensayos acelerados de corrosión. La figura 5 muestra la variación de adherencia en la cámara de humedad. Los resultados de la evaluación de ampollamiento de las mejores pinturas en cámara de humedad se presentan en la figura 6. Por otra parte la evaluación de ampollamiento para las tres mejores pinturas en cámara salina se muestra en la figura 7.

Los resultados de adherencia en cámara de humedad corroboran la mejor acción protectora de la pintura MC2, que presentó la mejor adherencia después del ensayo, además de que ésta solo disminuyó en un 6% (véase figura 5). Sin embargo, aunque NB50 7% disminuyó mucho en ad-

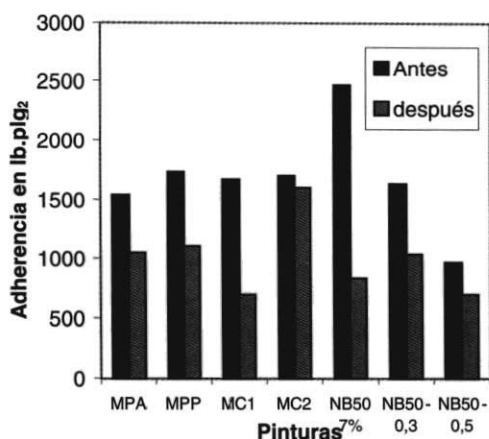


Figura 5 Variación de la adherencia en cámara de humedad

herencia presentó el segundo mejor comportamiento en cuanto a ampollamiento. De los resultados de la evaluación de ampollamiento se puede resaltar que a las ciento cuarenta y cuatro horas las probetas MPA y MC1 eran las más ampolladas, mostrando grado 4M y 6M respectivamente, pero sin muestras de corrosión. No obstante a las quinientas horas eran las más ampolladas (grado 4 y 2).

En cámara de humedad las pinturas con mejor comportamiento fueron MC2 que mostró ampollamiento 8M y MPP (8M y 6M), tal como se observa en la figura 6.

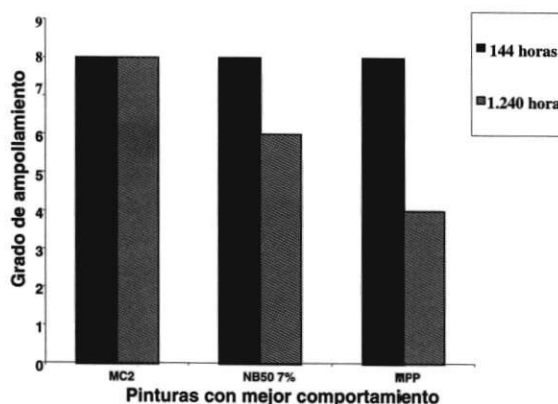


Figura 6 Evaluación de ampollamiento en cámara de humedad

El resultado del análisis en cámara de niebla salina permite destacar que en el primer período de ciento cincuenta horas, las pinturas que presentaban menor ampollamiento eran NB50 7%, MPP y MC2. Sin embargo al cabo de quinientas horas, las probetas se mostraban bastante oxidadas y con grado de ampollamiento alto (grado 4 y 2), evidenciándose que las pinturas con mejor desempeño fueron NB50, 7%, NB50 (0,3) y MC2 (véase figura 7).

Los resultados del ensayo en campo presentados en la figura 8, muestran la evaluación de un ampollamiento y grado de herrumbre. Una observación importante es que tanto el ampollamiento como el grado de herrumbre fueron

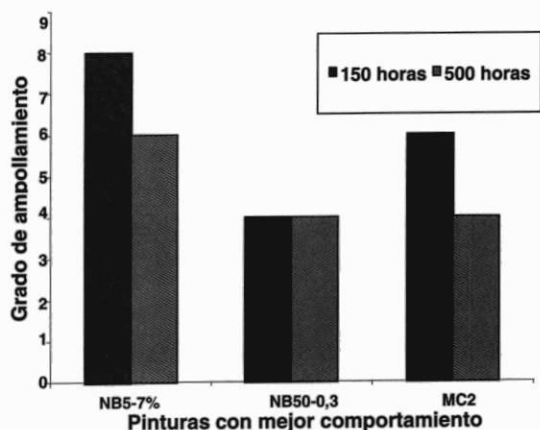


Figura 7 Evaluación de ampollamiento en cámara salina

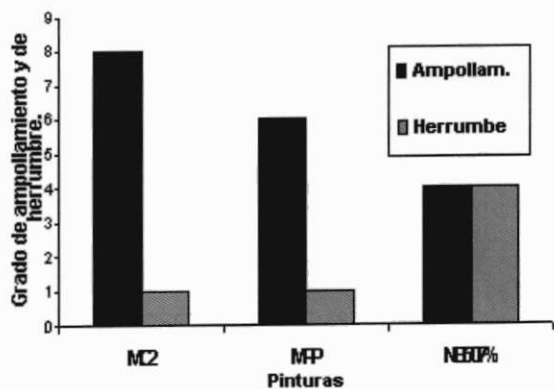


Figura 8 Evaluación del desempeño de las tres mejores pinturas en campo

bajos. El ampollamiento en la mayoría de las probetas fue de grado 8, siendo las más ampolladas MPA y NB50 (grados 4 y 6). El grado de herrumbre formada fue de 0,05 al 1,0%, lo cual es una muy buena calificación para un período de tres meses de ensayo. En este ensayo todas las probetas mostraron pérdida de color, lo cual demostró la incidencia de luz ultravioleta en la degradación de las películas, situación común en las pinturas que contienen resinas epóxicas.

Evaluación electroquímica. La figura 9 muestra la variación del potencial de entrada de las probetas con incisión durante el período de ensayo en cámara de inmersión-emersión (CEBEL-

COR). En realidad, el comportamiento de los potenciales de electrodo con el tiempo de exposición, tanto a la entrada como a la salida de las cubetas fue bastante similar.

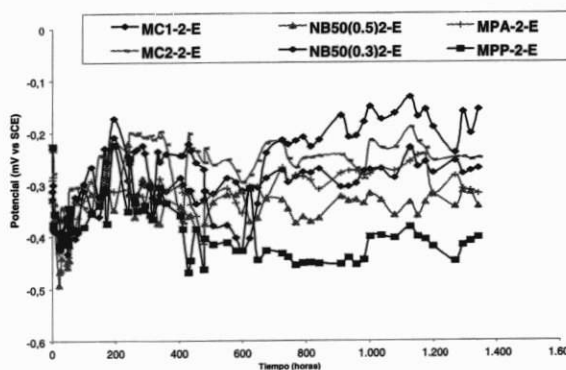


Figura 9 Potencial de entrada de las probetas con incisión vs tiempo en CEBELCOR

De la gráfica de la evolución del potencial se logró resaltar algunos hechos que incluyen: mejor comportamiento de las pinturas con NB50 (0,3), seguidas de las pinturas MC2 y MC1, tanto en las probetas sin incisión como con ella, en dichos casos se presenta cierta tendencia hacia la pasivación, la cual no es tan evidente en el resto de las pinturas. Por otra parte, los sistemas sin incisión presentaron mayor estabilidad electroquímica, que se refleja en la menor variación de los potenciales, explicable por la menor formación de productos de corrosión bajo la película, situación muy diferente a la del acero desnudo de las incisiones. Este hecho fue corroborado con la evaluación visual, al eliminar la película de pintura después del ensayo de inmersión alternada.

Los resultados obtenidos en el ensayo de inmersión total se presentan en la figura 10. Como puede observarse, el seguimiento de los potenciales de electrodo con el tiempo de exposición, fue menos diferenciador. No obstante, se logra apreciar la tendencia pasivante a medida que se fue presentando el ataque y, como hecho notorio, el comportamiento casi siempre inferior de MC2 y NB50 (0,3), lo cual coincide con los datos de ampollamiento del mismo ensayo por un lado, y con los de potencial en la inmersión alternada, por el otro.

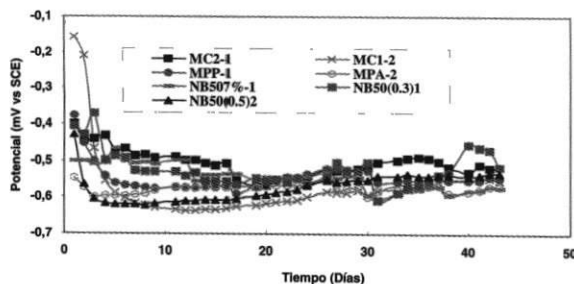


Figura 10 Potencial de las probetas vs tiempo en ensayo de inmersión total

Los resultados obtenidos mediante (EIS) permitieron realizar una evaluación cualitativa de las tendencias en el comportamiento de las diferentes pinturas en un medio salino. Los análisis se basaron tanto en diagramas de Nyquist como de Bode, los cuales fueron complementados con la evaluación del pH y conductividad de las soluciones cada vez que se iban a renovar éstas.

La figura 11 presenta los diagramas de Nyquist de las pinturas que tuvieron el mejor comporta-

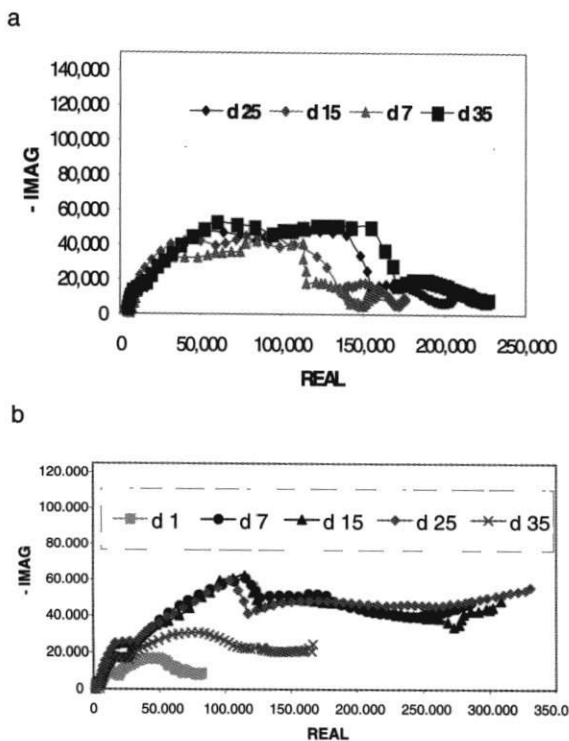


Figura 11. Diagramas de Nyquist de las pintura a) MC2, b) MPP

miento en los ensayos de impedancia (MC2 y MPP). En tales gráficas pueden observarse tres o cuatro semicírculos, indicadores del comportamiento complejo del sistema, que es característico de películas con cierto tipo de defectos.

En el diagrama correspondiente a la pintura MC2 se observa que al aumentar el tiempo de exposición aumentaron las impedancias, lo cual indica aumento de la resistencia de la película al transcurrir el tiempo. Esta afirmación pudo confirmarse con la evaluación visual, pues aunque se formaron ciertas ampollas, la película no se delaminó y al observar la coloración de las soluciones en cada cambio, tanto en MC2 como en MPP, éstas se mostraban limpias y presentaron conductividades menores y pH constantes.

Por otro lado, con la pintura MPP se observó que el primer día la impedancia fue menor, aumentó para los días siete y quince días y finalmente disminuyó a partir de esa fecha. Esto sugiere que desde el día 15 aumentó el deterioro de la película de MPP.

El análisis conjunto de los resultados en las cámaras, en campo y por técnicas electroquímicas permitieron seleccionar a los pigmentos naturales MC2 y MPP y al pigmento comercial NB50 como los de mejor comportamiento. Se puede relacionar este mejor comportamiento anticorrosivo, tanto con las mejores características de las pinturas preparadas como con la composición química de los pigmentos. En tal sentido, éstos se distinguieron por los altos porcentajes de titanio, mayor porcentaje de constituyentes negros y menor contenido de sílice.

4. Conclusiones

- La magnetita natural MC2, con contenidos importantes de ilmenita, otras fases tipo espinela, alto porcentaje de titanio, trazas de elementos dopantes y ausencia de sílice, mostró el mejor comportamiento como pigmento de una pintura anticorrosiva.
- Las pinturas que presentaron las mejores características físicas iniciales, tuvieron el mejor desempeño.

- Todos los ensayos dieron resultados bastante consistentes, dando solidez al resto de conclusiones.
- En las pinturas estudiadas fue común el problema de decoloración por acción de la radiación solar, lo cual era de esperarse, debido al tipo de resina utilizada.
- El comportamiento de las pinturas estudiadas en ambientes altamente salinos deja mucho que desear. No obstante, en atmósferas moderadas es importante tener en cuenta minerales como MC2 y MPP entre las alternativas de pigmentos anticorrosivos amigables con el ambiente.
- La metodología seguida abre un importante horizonte en la búsqueda de otros materiales no convencionales, útiles como pigmentos de pinturas anticorrosivas.

4. Agradecimientos

Deseamos expresar nuestro agradecimiento a las siguientes personas e instituciones que colaboraron en la realización de este trabajo: Organización de Estados Americanos, quien concedió la beca para la realización de estudios de Maestría en Ciencias Químicas a la licenciada Griselda Caballero de Sánchez y la Universidad de Panamá, quien otorgó licencia por estudios a la ingeniera Margarita Arroyave de INVESA S.A. ingeniero Óscar Jaime Restrepo de la empresa PIGMENTOS S.A. ANDERCOL S.A. de Medellín, al Grupo de Corrosión y Protección y al Grupo de Estado Sólido de la Universidad de Antioquia por el apoyo recibido.

Referencias bibliográficas

1. Del Amo, Beatriz. *et al.* "Estudio del comportamiento del molibdofosfato de cinc en pinturas anticorrosivas por medio de ensayos acelerados y electroquímicos". En: *Cidepint. Anales.* 1997-1998. Buenos Aires, Argentina. pp. 17-24.
2. Pardini, O. R. *et al.* "Formulación y evaluación de un pretratamiento de base acuosa conteniendo tanino de castaño". En: *Cidepint Anales* 1997-1998. Buenos Aires, Argentina. pp. 31-42.
3. Skoulikidis, T. H and Vassiliou, P. "N- semiconductor pigments for the protection of stones and metals". En: *Memorias Eurocoat 97.* Congress. Sept., 1997. p. 17.
4. Pareja, Ana Isabel *et al.* *Pigmentos Anticorrosivos.* Medellín. Trabajo de grado. Universidad Pontificia Bolivariana. 1993.
5. Rascio, V. J. D. "La problemática de la protección anticorrosiva del acero por medio de pinturas". En: *Revista Iberoamericana de corrosión y protección.* Vol. 16. No. 6. Madrid. 1985. pp. 347-355.
6. Fleming, H. *Tecnología de Pinturas.* Tomo II. Madrid. Blume. 1975. p. 730.
7. Posada, Enrique. "Obtención de óxido de hierro con propiedades anticorrosivas". En: *Memorias: V Congreso Colombiano de Corrosión y Protección.* Cartagena. 1999. p. 7.
8. Castaño, Juan G y Arroyave, Carlos. "La funcionalidad de los óxidos de hierro". En: *Revista Metalurgia.* Vol. 34. No. 3. Madrid. 1998. pp. 274-279.
9. Schwermann, U and Cornell, R. M. *The Iron Oxides.* New York. VCH. Publishers. 1996. p. 30.
10. Alper, A. (editor). *High Temperature Oxides. Part. IV. Oxide Spinels.* New York. Academic Press. 1971. pp. 79-80.
11. Mottana, A. *Guía de minerales y rocas.* España. Grijalbo. 1994. pp. 58-59.
12. Morales, Álvaro, *et al.* "Cu-doped magnetite obtained by hydrolysis". En: *Rev. Hyperfine Interactions.* Vol. 4. Septiembre, 1998. p. 5.
13. Arroyave, Carlos y Zuluaga, Javier. "Análisis de las herrumbres de una atmósfera marina". En: *Memorias: Primer Encuentro Nacional de Corrosión y Protección. Medellín.* 1991. p. 12.
14. ASTM D 281-95. Método de ensayo para la absorción de aceite de pigmentos.
15. ASTM D 280-81R87. Hygroscopic Moisture (and other matter volatile under the test conditions) in pigments. 1988.
16. ASTM D 2448-85 Método de ensayo para determinar la cantidad de sales solubles en pigmentos.
17. ICONTEC 892. Ensayo de comportamiento en cámara de humedad. Primera edición. 1972.
18. ASTM D714-87. Standard Test method for Evaluating degree of blistering of paints.
19. ASTM-B-117.

20. Rendón, José Luis. *Acción conjunta de los cloruros y sulfatos en la corrosión del acero de bajo carbono*. Medellín. Trabajo de Grado. Maestría en Ciencias Químicas. Universidad de Antioquia. 1997. pp. 46-48.
21. ISO 11474. Corrosion of metals and alloys —Corrosion tests in artificial atmosphere— Accelerated outdoor test by intermittent spraying of salt solution. (Scab test). 1998.
22. ISO 4628/3-1982 (E). Parte 3. Paints and varnishes- Evaluation of degradation of paint coatings. Designation of intensity, quantity and size of common types of defect. Part 3. Designation of degree of rusting.
23. Patton, T. C, *Pigment Handbook*. Vol. I. New York. John Willey and Sons. 1973. pp. 323-326.