

## **La magnetita como nueva alternativa en pigmentos anticorrosivos**

*Diana Marcela Escobar\**, *Carlos Arroyave\**, *Franklin Jaramillo\**,  
*Isabel C. Margarit\*\**, *Óscar R. Mattos\*\**

(Recibido el 7 de marzo de 2002)

### **Resumen**

Se sintetizaron magnetitas puras y dopadas con cobre y cromo en diferentes porcentajes y se evaluaron como pigmentos anticorrosivos. El comportamiento de esos productos se comparó con el de una hematita (pigmento anticorrosivo comercial).

Varias pinturas epóxicas libres de solvente, pigmentadas con dichos óxidos se formularon especialmente al CPVC (concentración pigmentaria crítica en volumen) y se aplicaron sobre acero al carbono previamente preparado, estas probetas pintadas fueron sometidas a ensayos de campo y de laboratorio; además, se hicieron medidas de potencial en condiciones de inmersión total y se evaluaron películas libres mediante técnicas de impedancia electroquímica.

Los resultados indican que las pinturas dopadas tuvieron mejor comportamiento que las de hematita y magnetita pura. Los ensayos de potencial e impedancia electroquímica sugieren que el dopante ejerce efecto protector en el acero.

----- *Palabras clave:* magnetita, impedancia electroquímica, pigmentos anticorrosivos.

## **Magnetite as a new alternative for anticorrosive pigments**

### **Abstract**

Pure and doped, with copper and chromium on different percents magnetites, were prepared under hydrothermal conditions and evaluated as anticorrosive pigments. The behavior of those products was compared with a commercially available hematite.

---

\* Grupo de Corrosión y Protección. Universidad de Antioquia. descobar@udea.edu.co.

\*\* Laboratorio de Corrosión Manuel de Castro. Universidad Federal de Río de Janeiro.

Paints were prepared with a solventless epoxy binder at the practical CPVC, which was established for each pigment. The performance of the paint was monitored with electrochemical techniques on total immersion condition. Permeability and impedance measurements of freestanding films were also made. Results show that the doping element has a beneficial anticorrosive effect.

----- *Key words:* magnetite, electrochemical impedance, anticorrosive pigments.

## Introducción

El enorme costo que supone para las empresas el deterioro de las instalaciones industriales, a causa de la corrosión producida por la acción de la atmósfera que rodea los centros de trabajo, ha forzado a los investigadores a la producción de mejores sistemas de protección de superficies que, por la facilidad de aplicación y los bajos costos, aseguren la conservación de estructuras, partes, piezas y equipos.

Miranda [1-2] ha sugerido la utilización de la magnetita, uno de los óxidos más comúnmente encontrado como constituyente de las herrumbres, especialmente en medios que contienen cloruros, como pigmento de pinturas anticorrosivas para la protección del acero al carbono.

Sin embargo, aún no se conoce el mecanismo de acción de estas pinturas y dada la importancia de elementos aleantes como cobre y cromo en la estabilización de las herrumbres [3-4] se piensa que las pinturas formuladas con magnetita dopada podrían proporcionar mejor interacción con el acero, disminuyendo el deterioro.

El propósito de este trabajo fue el de incluir tales elementos en diferentes proporciones como dopantes en magnetitas sintéticas, e investigar su comportamiento anticorrosivo mediante técnicas de impedancia electroquímica, monitoreo de potencial en ensayo de inmersión total y medición de permeabilidad.

## Procedimiento experimental

### *Síntesis de los pigmentos y preparación de pinturas*

Las magnetitas se prepararon siguiendo un método similar al descrito por Schwertmann y Cornell [5], en el cual se parte de cloruro ferroso y se oxidan en forma controlada mediante nitrato de sodio en medio básico. Las magnetitas dopadas fueron obtenidas por la misma técnica, adicionando sales de cobre y cromo según se deseara dopar, en relaciones molares de 1 y 5%.

La tabla 1 resume las magnetitas sintetizadas y su respectivo código para referencia en el texto.

**Tabla 1** Pigmentos sintetizados

<b>Código</b>	<b>Pigmento</b>
M	Magnetita pura
MCu1	Magnetita dopada con 1% cobre
MCu5	Magnetita dopada con 5% cobre
MCr1	Magnetita dopada con 1% cromo
H	Hematita
MCu5 def	Magnetita con 5% cobre (definitiva)*

\* Magnetita obtenida a escala, con la cual se obtuvo la pintura comercial.

Las pinturas preliminares fueron especialmente formuladas cerca al valor del CPVC (concentración pigmentaria crítica en volumen), utilizando resina con un mínimo de solvente para facilitar la aplicación en las probetas de acero. Las pinturas fueron aplicadas con brocha sobre probetas de acero AISI-SAE 1010 previamente preparadas con chorro de arena y desengrasadas con alcohol etílico.

Adicionalmente se prepararon películas libres utilizando 10% más de resina para facilitar la prueba, pues la película de magnetita mostró ser adherente y frágil.

Se preparó una formulación completa de pintura al 5% de cobre (pintura definitiva) y los principales componentes se muestran en la tabla 2. En esta fórmula se utilizó una relación PVC/CPVC de 0,8, relación generalmente utilizada en las pinturas comerciales de "primers" con pigmentos activos [6-7]. A diferencia de las pinturas iniciales, ésta fue aplicada con pistola.

Los espesores promedio de película seca obtenidos en las placas de acero pintadas son mostrados en la tabla 3, tanto para las medidas de impedancia como para las de potencial. Igualmente se incluyen las pinturas utilizadas para las medidas de permeabilidad.

**Tabla 2** Formulación de la pintura definitiva desarrollada con magnetita dopada con 5% Cu

Componente	Composición (% W/W)
Resina Epoxy	26,83
Dispersante	0,26
Antidecantante	0,35
Pigmento	15,30
Plastificante	1,99
Solvente	28,50
Pigmento extender	26,77

**Tabla 3** Tipos de pigmentos y espesores de película seca de las muestras utilizadas en los distintos ensayos

Pintura	Espesor ( $\mu\text{m}$ )		
	Potencial	Impedancia	Permeabilidad
M	80,2	67,0	115,0
MCu1	44,3	57,8	125,0
MCu5	50,8	62,8	124,0
MCr1	45,0	69,5	107,8
H.	55,6	72,8	140,0
MCu5 def	58,5	51,2	120,0

**Evaluación de las pinturas**

Las medidas de impedancia se llevaron a cabo con un potenciostato OMNIMETRA PG-19, un analizador de función de transferencia SOLARTRON 1254 y un osciloscopio MINIPA modelo MO 1221, bajo un rango de frecuencias de 40 kHz a 2,5 mHz y una celda electroquímica de tres electrodos utilizando un electrodo de calomel como referencia y acero recubierto, de un área de 165 cm<sup>2</sup> como electrodo de trabajo. Para las medidas de potencial se utilizaron probetas con un área de 10 cm<sup>2</sup> e incisión de 2 cm de longitud.

En ambos casos las probetas fueron expuestas durante cincuenta días, en condiciones de inmersión total, a una disolución de NaCl 10<sup>-2</sup> M;

luego de retiradas, se evaluó ampollamiento, grado de corrosión y penetración de ésta.

Las medidas de permeabilidad se realizaron siguiendo las especificaciones de la norma ASTM 1653.

**Resultados y discusión**

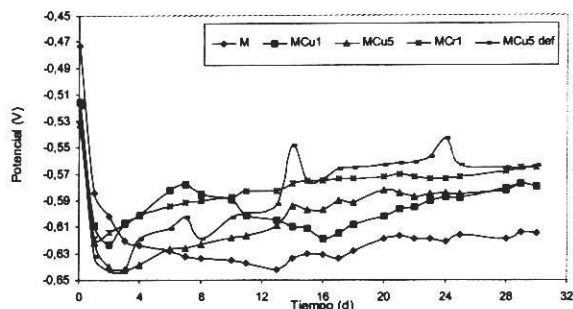
**Potencial de electrodo**

En la figura 1 se muestra la evolución del potencial de las muestras de magnetita durante el tiempo de inmersión. En todos los casos se observa un comportamiento típico que incluye una etapa inicial de caída de potencial y después el aumento progresivo. Mientras los potenciales de las magnetitas dopadas crecieron más rápidamente y de forma similar, la pura lo hizo muy lentamente, apartándose cada vez más del resto. La comparación de las curvas de las dos magnetitas con 5% de cobre, es claro indicio de la buena reproducibilidad que se tuvo en el ensayo.

Algunos autores [8] relacionan el incremento del potencial con la elevada resistencia electrolítica de la película y sugieren que ésta introduce una caída ohmica del potencial entre los puntos anódicos y catódicos. Además, en las pinturas con pigmentación activa, la variación del potencial está relacionado con el mecanismo de acción.

**Impedancia**

La figura 2 presenta los diagramas de impedancia de las muestras iniciales y definitiva para el



**Figura 1** Evolución del potencial en el tiempo de las muestras en disolución NaCl 10<sup>-2</sup> M

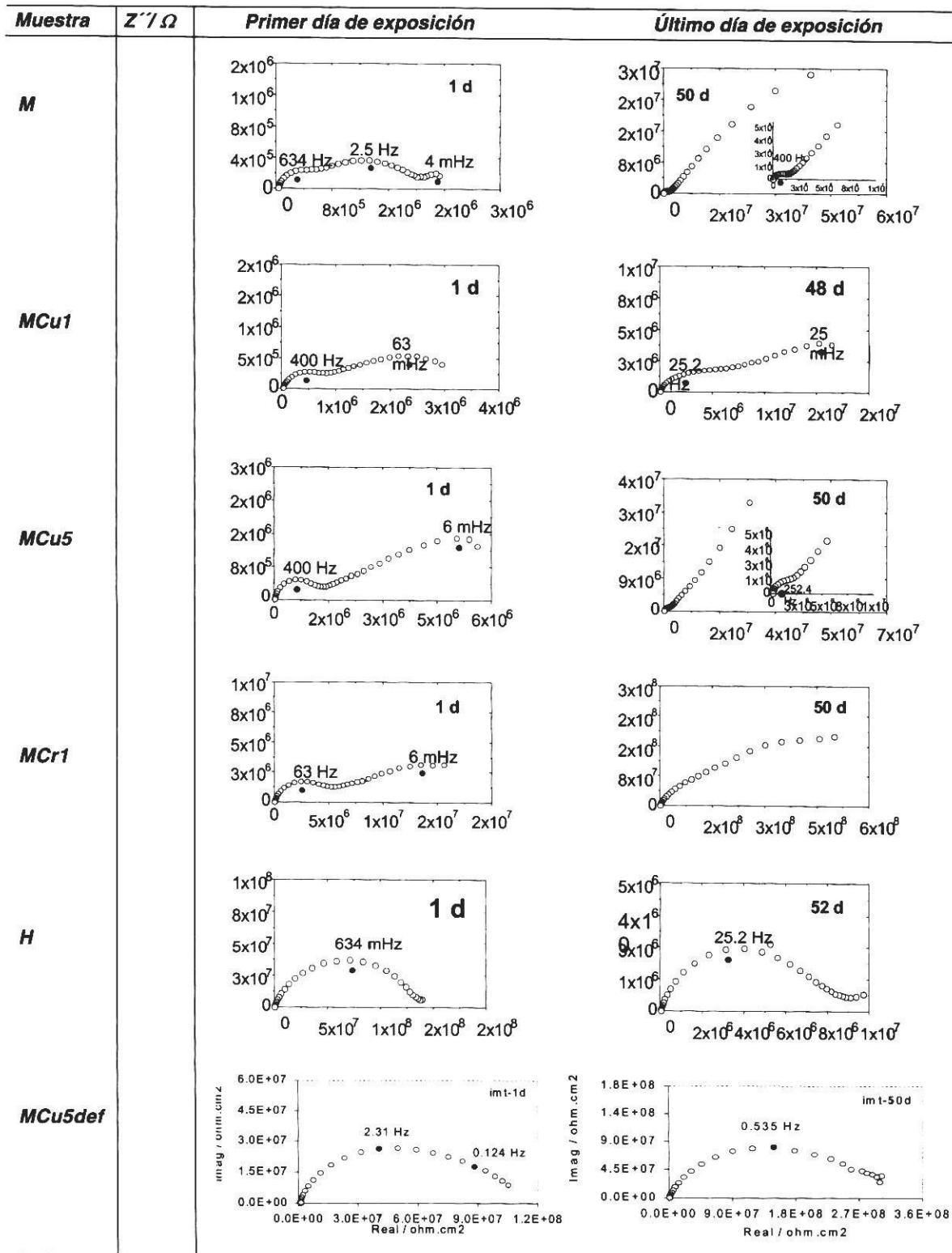


Figura 2 Impedancias de pinturas con los pigmentos iniciales y definitivo a diferentes tiempos

primero y último día de exposición. En la mayoría de los casos, los diagramas se deformaron con el tiempo de inmersión. Por otro lado, comparándolos con las impedancias de las películas libres (no presentadas), éstos confirman que los dopantes, además de introducir cambios en la película al contacto con el electrodo, también interactúan con el sustrato metálico.

En términos generales, los diagramas presentan achatamiento y por lo menos dos constantes de tiempo. En el de la magnetita pura se puede observar dos constantes de tiempo no muy bien definidas, mientras que en el de la hematita se observa solo un arco definido, lo que implica el deterioro de la magnetita y una acción tipo barrera en la hematita.

Las magnetitas dopadas con cobre al 5%, tanto la inicial como la definitiva, presentaron un comportamiento constante durante todo el tiempo de inmersión, mientras que la magnetita dopada con cromo muestra diferencias desde los primeros días de inmersión, lo cual es indicio de un mejor comportamiento la magnetita dopada con cobre.

La figura 3 presenta la variación con el tiempo de la resistencia y de la capacitancia asociada al primer arco de los diagramas de impedancia obtenidos. Se observa que la pintura de hematita presenta disminución de la resistencia. Mientras que las pinturas de magnetita pura y dopadas con cobre permanecen estables durante todo el

ensayo y la magnetita con 1% de cromo presenta leve aumento. Las capacitancias en general son estables para todas las muestras de magnetita, pero no para la hematita, que presenta inestabilidad hasta el día 30.

### Películas libres

Las resistencias y las capacitancias de las películas libres se muestran en la figura 4. Los parámetros se determinaron asumiendo un solo arco en los diagramas de impedancia. Las resistencias para la hematita, magnetita pura y la pintura con 1% de cromo presentan disminución prolongada al inicio del ensayo para estabilizarse al tercer día, mientras que la pintura dopada con 5% de cromo se mantuvo estable. Las capacitancias, por su parte, mostraron comportamiento diferenciado, se presentó decrecimiento inicial y posterior estabilización en la hematita, mientras que la magnetita pura presentó desestabilización hasta el día 10 del ensayo.

### Permeabilidad

En la figura 5 se presentan los valores de permeabilidad al agua de las películas libres de hematita y magnetitas formuladas cerca al CPVC, las cuales se comparan con el de la película de magnetita definitiva. Es posible observar que la permeabilidad de la magnetita pura es mayor que la de las magnetitas dopadas, este

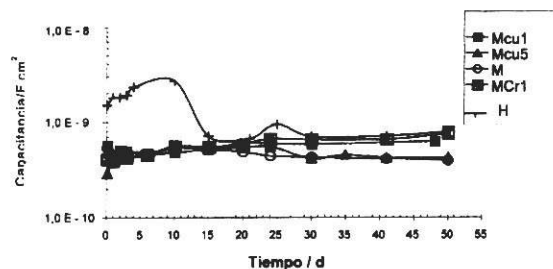
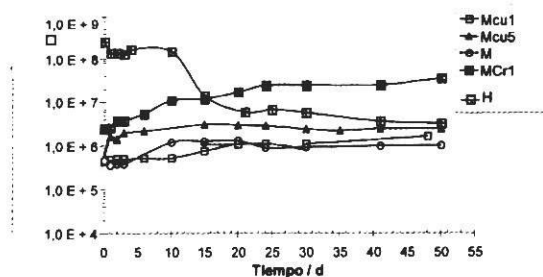


Figura 3 Variación de la resistencia y capacitancia de las películas sobre sustrato en el tiempo

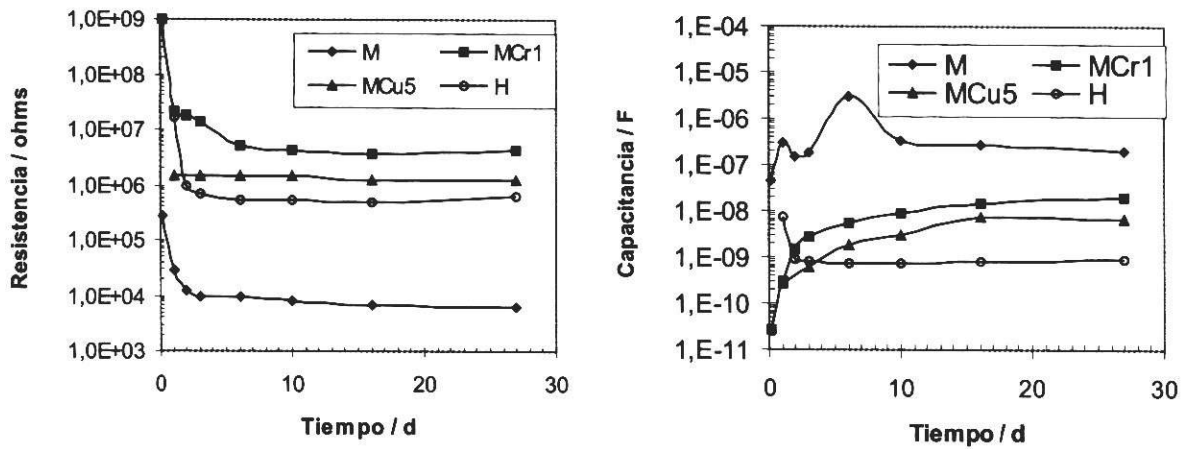


Figura 4 Variación de la resistencia y la capacitancia de las películas libres en el tiempo

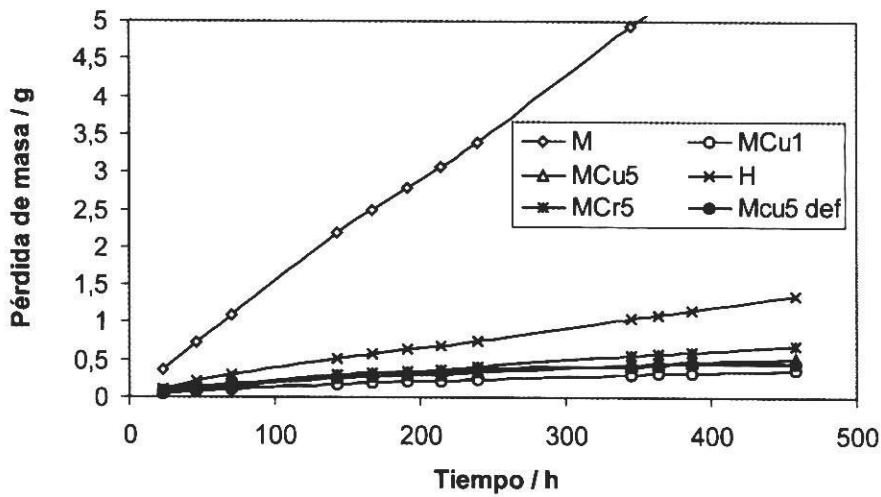


Figura 5 Evolución de la permeabilidad al agua

resultado sugiere que existe una acción del dopante en la disminución de la permeabilidad y, en consecuencia, un posible incremento en las propiedades de barrera. Permeabilidades similares a las de la magnetita dopada fueron encontradas en la hematita, aun teniendo ésta un espesor mayor.

A pesar de que la pintura definitiva fue preparada de manera diferente, es decir, con técnicas de dispersión, molienda y aplicación adecuadas

para la preparación de una pintura comercial; se pudo observar la buena reproducibilidad que tienen las magnetitas dopadas con cobre al 5% a pequeña y gran escala.

### Conclusiones

1. Las pinturas de magnetita presentaron mejor comportamiento anticorrosivo que la de hematita.

2. Al parecer, el pigmento de magnetita ejerce una acción estabilizadora de las propiedades eléctricas del recubrimiento.
3. Los ensayos de inmersión total mostraron que las pinturas pigmentadas con magnetita dopada con cobre y cromo tienen mejor desempeño que las pigmentadas con magnetita pura y hematita; este desempeño es atribuido al efecto protector del cobre y el cromo.
4. El método empleado para la síntesis a mayor escala resultó adecuado, pues la magnetita obtenida presentó propiedades muy similares a la obtenida a pequeña escala.

### Agradecimientos

Los autores desean agradecer al Comité para el Desarrollo de la Investigación CODI de la Universidad de Antioquia por el soporte financiero para el desarrollo de esta investigación en Colombia y a la FUJB, FAPERJ, CNPq y FINEP en Brasil.

### Referencias bibliográficas

1. Miranda, L. R. M. *et al. Proc. 3<sup>rd</sup> Nace Latin American Region Corrosion Congress*, México. (1998).
2. Miranda, L. R. M. L. *et al. Materials and Corrosion*. 51(3) (2000) 182.
3. T. Misawa, K. *et al. Corrosion Science*. 14 (1974) 279.
4. T. Misawa, K., *et al. Corrosion Science*. 11 (1971) 35.
5. Schwertmann, U. and Cornell R. *Iron Oxides in the Laboratory*. Weinheim. VCH. (1991).
6. Adrian, G. and Bittner, A., *J. of Coatings Technology*. 58 (1986) 740.
7. Goldie B. P. F. *J. of Oil and Colour Chem. Assoc.* 9 (1988) 257.
8. Wolstenholme J. *Corrosion Science*. 13 (1973) 521.
9. Margarit I. C. P. and Mattos O. R. *Electrochem. Acta*. 44 (1998) 363.
10. Westing E. van. *Determination of Coating Performance with Impedance Measurements*. Thesis TNO Centre for Coating Research. Delft. Netherlands. (1992) 28-61.