

INHIBIDORES DE CORROSIÓN ORGÁNICOS PARA RECUBRIMIENTOS: AYUDANDO A LA INDUSTRIA A CUBRIR LAS REGULACIONES AMBIENTALES Y LABORALES DEL FUTURO

*Dr. Adalbert Braig, Dr. Andreas Kramer, Dr. Markus Frey, Dr. Karin Maag
Ciba Specialty Chemicals Inc. Basel, Switzerland
Dr. I-Chyang Lin, Dr. Walid Al-Akhdar, Simon Lord, Mark McCusker
Ciba Specialty Chemicals Corp. Tarrytown, NY*

Resumen

Entre más consciente está la sociedad civil del riesgo del daño de nuestras actividades industriales a la salud pública y a la ecología, los empresarios están cada vez más sujetos a regulaciones diseñadas para proteger al ambiente y a los trabajadores. Las limitaciones más comunes ahora en día son la de emisión de VOC¹ y de HAP², y la disminución en el uso de metales pesados causada por varias regulaciones³. El efecto neto es que la industria de los recubrimientos se está dirigiendo hacia sistemas con poco o cero solvente, tales como los sistemas base agua, polvo, curados con luz UV, o altos sólidos, y la sustitución de metales pesados en lo posible. Sin embargo, el formular sistemas de bajo contenido de solventes que sean resistentes de la corrosión no es fácil. En este artículo se describe la química de algunos inhibidores de corrosión orgánicos recientes, sus mecanismos protección, técnicas de incorporación, algunas consideraciones de costo, y algunos resultados de su funcionamiento como alternativas realistas y económicamente viables para ayudar a la industria a cumplir las regulaciones del futuro.

Toxicología y ecotoxicología

Los productos descritos más adelante tienen una baja toxicidad para el ser humano y el medio ambiente. Como características principales es que son: poco tóxicos a los mamíferos, a los peces, o a los invertebrados; no inhiben el crecimiento bacteriano (importante para el tratamiento metabólico del suelo o de aguas residuales, por ejemplo); no son volátiles; no acumulan en los animales o el ambiente; y no son mutágenos(1).

Algunos cromatos de estroncio y zinc son considerados como estándares en la protección contra la corrosión, pero muchas autoridades sanitarias clasifican al cromo hexavalente, Cr⁶⁺, como carcinógeno⁴, por lo tanto, su uso está siendo prohibido. Otros pigmentos del no crómicos contienen con frecuencia metales pesados clasificados como tóxicos por la Environmental Protection Agency (EPA), tales como cadmio, cobalto, bario (excepto el BaSO₄), zinc y aluminio (como humo o polvo). Incluso un inhibidor de corrosión instantánea común, el nitrito de sodio, se enumera como tóxico.

Una nueva generación de inhibidores de corrosión orgánicos, comercializados bajo el nombre de IRGACOR[®], proporcionan una alternativa a los metales pesados tóxicos para protección de corrosión a largo plazo, y puede trabajar sinérgicamente con los pigmentos anticorrosivos basados en metales no pesados. Algunos fueron creados específicamente para sistemas base agua, y otras para recubrimientos

¹ Volátil Orgánico Contenido

² Agente contaminador Peligroso Del Aire

³ Superfund Amendments and Reauthorization Act (SARA), 1986; Clean Air Act (40 CFR Parts 51 and 52)

⁴ International Agency For Research On Cancer (IARC-1990); EEC Directive Number: 024-009-00-4 Classification: Carc. Cat.2; R 45; International Programme on Chemical Safety (IPCS-1988); Registry Of Toxic Effects Of Chemical Substances - Review (RTECS-1985/86)

en polvo, todos encaminados a reducir el contenido de solventes. Los inhibidores de corrosión orgánicos se utilizan típicamente en niveles (basados en los sólidos totales) de 2 a 4%, comparado con el 10 a 20% o más de los pigmentos anticorrosivos. Por lo tanto, cerca de un quinto del peso del inhibidor de la corrosión sustituye a los pigmentos anticorrosivos. La " vacante " en peso causada por el retiro de los pigmentos anticorrosivos debe ser compensada por la adición de cargas inertes, como carbonato de calcio.

Química de los inhibidores de corrosión orgánicos

En la química de los inhibidores de corrosión se encuentra una gran cantidad de compuestos, como por ejemplo: sales del cinc de compuestos amino carboxilados, del ácido cianúrico y del ácido nitro isoftálico; sales metálicas del ácido dodecil naftalen sulfónico; el ácido benzotiazolito (BT TSA) y sus sales de aminas; y los complejos derivados del ácido tolul propiónico (TPA) con amina o metales de transición.

La Figura 1 muestra las estructuras de los compuestos descritos anteriormente. Cabe notar que las características dominantes son los ácidos carboxílicos y la presencia de compuestos aromáticos hidrofóbicos del TPA y de las moléculas de BT TSA. Las características secundarias, tales como solubilidad, punto de fusión, etc. son afectadas por la 2 etil morfolina, el zirconio, y la alquil amina terciaria.

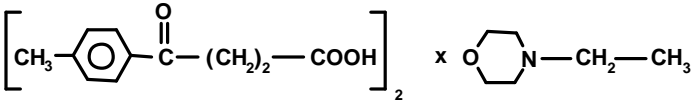
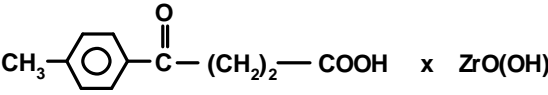
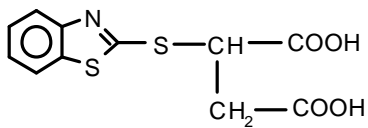
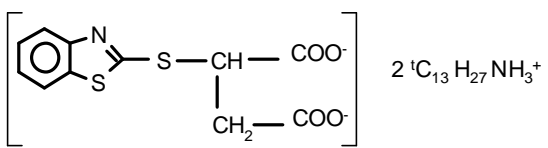
	Aductos de amina-TPA	Irgacor [®] 1405
	Complejo de Zr- TPA	CGCI 1930 (Irgacor [®] 1930)
	BT TSA	Irgacor [®] 252 LD Irgacor [®] 252 FC
	Sal de amina del BT TSA	Irgacor [®] 153
Propietario	Sal polimérica de la amina	CGCI 287 (Irgacor [®] 287)

Figura 1. Estructuras químicas de algunos inhibidores de corrosión orgánicos

Mecanismos de acción

1. Disminución de la permeabilidad de los recubrimientos al agua y a los iones

Los inhibidores de corrosión orgánicos ayudan a mejorar las características de barrera de los recubrimientos; en la figura 2 se muestra la reducción en la permeación de agua en una película de pintura que contiene la sal de amina del BT TSA, en comparación a una formulación de control. Las pruebas de inmersión en agua de mar durante 12 meses han mostrado que existen diferencias pronunciadas entre las pruebas de permeación de agua y el funcionamiento bajo condiciones reales (Figura 9).

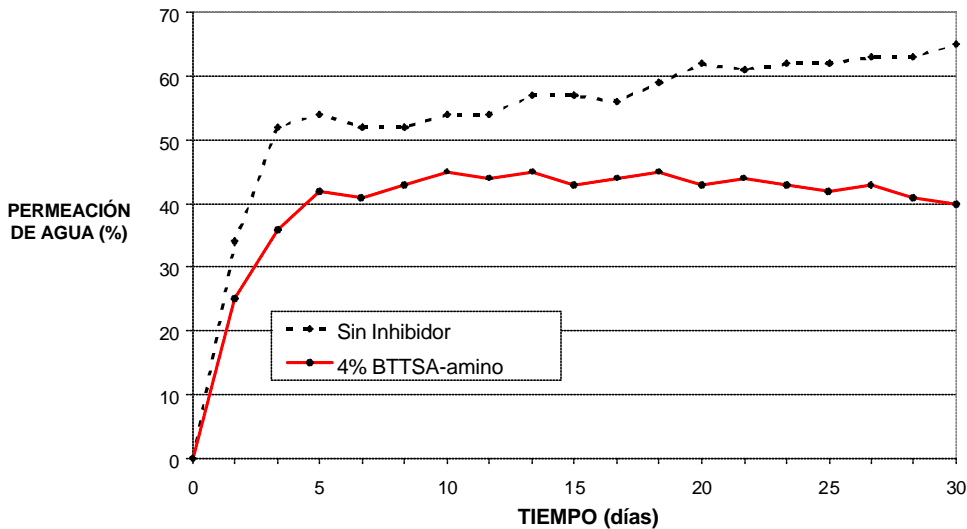


Figura 2. Permeación de agua en un primario epóxico de dos componentes (determinada mediante espectroscopia de impedancia electroquímica)

Aunque no están clasificados como inhibidores de corrosión, los absorbentes de luz UV (UVAs) y los estabilizadores de radicales generados por luz UV (HALS), como los son los TINUVIN[®], pueden tener un efecto dramático en el desempeño contra la corrosión, al mantener la integridad de la película de pintura. Esto se puede medir a través del brillo, como se muestra en la figura 3, y correlacionado a la ruptura o giseo de la película usando microscopia electrónica de barrido. En muchos casos no se recomienda el uso de los UVAs y HALS, a pesar de el hecho de que la mayoría de las pinturas para protección de corrosión están utilizadas en aplicaciones exteriores.

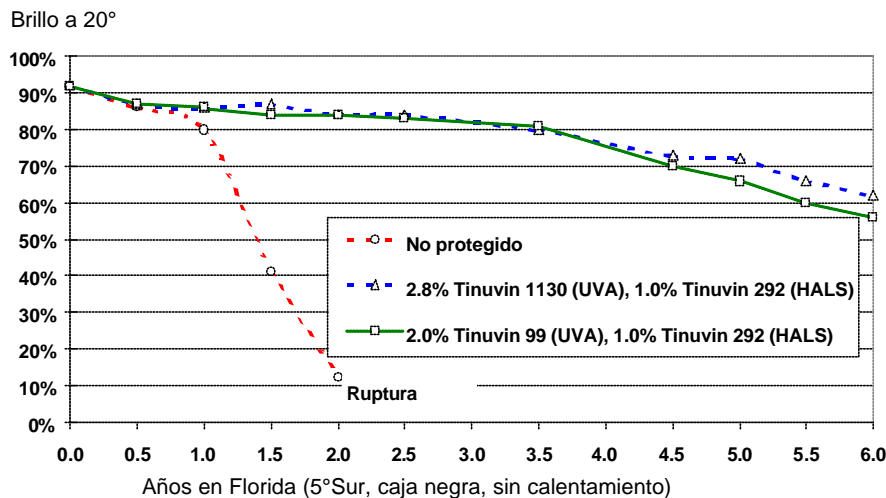


Figura 3. Efecto de los UVAs y HALS en la integridad de la pintura. Seis años de exposición en Florida de un poliuretano de dos componentes claro sobre una pintura base agua plata metálico.

2. Pasivación anódica

Puede mostrarse utilizando voltametría lineal de barrido, que los inhibidores de corrosión orgánicos descritos actúan como pasivadores anódicos (véase Braig, A. (2), o Agarwal y Landolt (3) para más detalles). Esto se puede explicar por su adsorción sobre los metales, o los óxidos de metal (Frey et al (4)), mostrado en Figura 4.

3. Aumento de la adherencia

Debido a que estos inhibidores de corrosión orgánicos se localizan en la interfaz pintura-metal, con los grupos carboxílicos en enlace coordinado con la superficie del metal (u óxido del metal), y la parte hidrofóbica del inhibidor orientada hacia la pintura, se produce un efecto neto de promover la

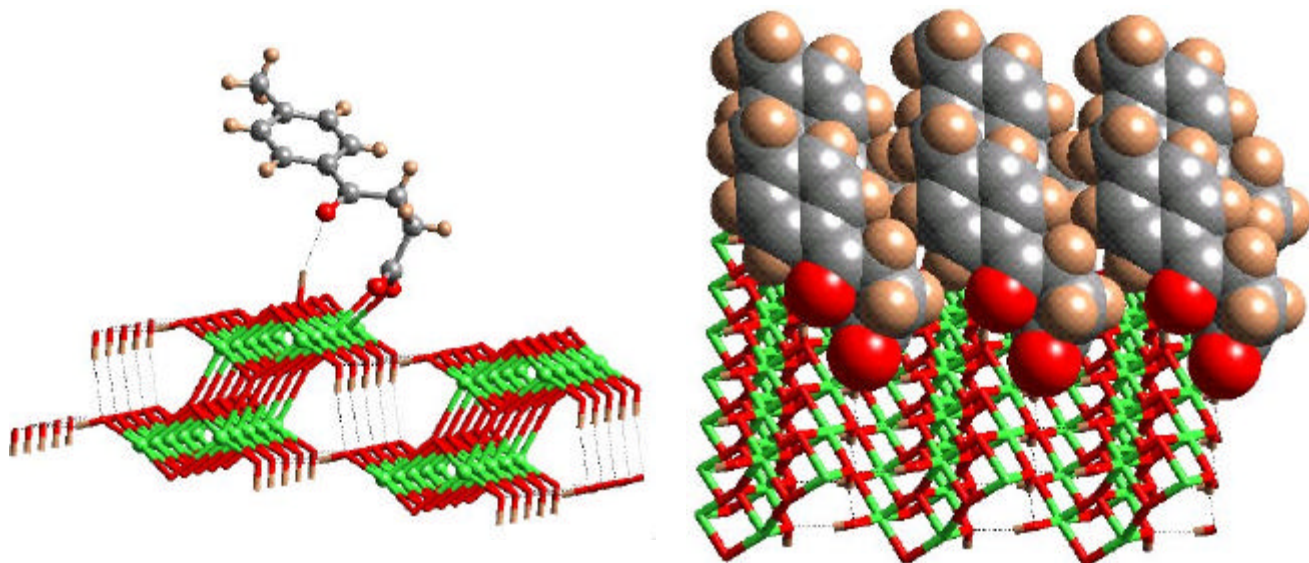


Figura 4. Estructura de TPA en γ -FeOOH (lepidocrocite) de acuerdo con modo de enlace del (Fe_{11} -complejo). A la izquierda se muestra el modelo de una sola molécula enlazada al hierro, a la derecha la estructura de bolas, mostrando una capa molecular.

adherencia por compatibilización entre la superficie y la pintura. La localización de los inhibidores se puede verificar, para los compuestos de BTTSA, usando microscopía electrónica con el azufre como átomo trazador. La mejora de la adherencia es particularmente notable en condiciones de humedad alta, o adhesión húmeda. Como un ejemplo de mejora en desempeño tenemos a la plastilina epóxica, que generalmente actúan como barrera de protección, y que falla normalmente debido a mala adherencia.

4. Mejoramiento del mojado

Al medir la tangente del ángulo de contacto entre una gotita de la pintura y de un sustrato plano, se pueden hacer inferencias sobre el mojado. Cuanto menor es el ángulo, mejor es mojado de la superficie. En un sistema de prueba, una gotita de una solución de alquidial de cadena corta al 60% en xileno fue aplicada en acero, formando un ángulo de contacto de 114° . Cuando se adiciona un 2% de BTTSA, el ángulo disminuyó a 78° , lo que indica que la adherencia del alquidial al sustrato fue perceptiblemente mejorada. La microscopía acústica de exploración, que es similar al mapeo con sonar, se ha utilizado para verificar en escala micrónica la adhesión húmeda en sustratos metálicos.

5. Rellenado de poros

Es en las zonas de los defectos donde se crean celdas galvánicas localizadas, en donde se liberan iones de hierro; éstos se combinarían con los inhibidores de corrosión para formar complejos extremadamente insolubles en el sitio del defecto, que literalmente lo rellenan, rompiendo así la célula galvánica. Este mecanismo se muestra en la figura 5 (4).

6. Mecanismos no identificados

La inhibición de la corrosión en recubrimientos es una ciencia compleja, debido a muchas otras variables que pueden tener un efecto, como son el PVC (concentración volumétrica de pigmento), tipo de carga, etc. De manera similar, los inhibidores de corrosión orgánicos pueden generar algunos efectos no identificados, como son: la mejora en la humectación del pigmento, plastificación de la resina, etc. En algunos casos un estudio empírico para establecer los mecanismos puede dar buen resultado.

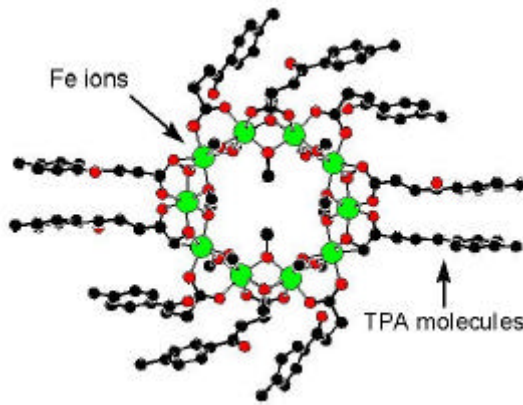


Figura 5. El TPA se puede combinar con los iones del FE para formar complejos insolubles para rellenar defectos anódicos. Estructura de $[Fe(OCH_3)_2(TPA)]_{10} \times CH_3OH$

Para los formuladores: Técnicas de Incorporación

Typically 1-4% active on total solids Flash rust 0.3-2%	Base agua							Typically 2-6% active on total solids. Metal Pre-treat. 0.1-2%	Base solvente, Polvo							
	Epoxy	Alkyds	PUR	Epoxyesters	Acrylics, Copolymers	Hybrid Systems	Flash Rust, In-can		Epoxy	Alkyds	PUR	Epoxyesters	PVB, PVDC, wash primers	Acrylics, Copolymers	PES Mel./TGIC	Metal pre-treatment
Irgacor 1405	●	●	○	●	●	●	●	Irgacor 252 LD					●	●	●	
CGCI 1930	○	○	●	○	●	●		Irgacor 153	●	●	●	●		○	○	
CGCI 287	●		●	○	●	●		Irgacor 1405	○	○		○				
Irgacor 252 FC							●	CGCI 287								●

● Recommended ○ Alternative

El comprender las técnicas de incorporación y compatibilización es crucial para evitar problemas tales como cambios de la viscosidad, y para alcanzar un funcionamiento óptimo. En general, los inhibidores se deben agregar a la porción amínica de las epóxicas de dos componentes, o a la porción polioliol en los sistemas poliuretano de dos componentes. Cuando el recubrimiento es sólido, debe ser agregado en la etapa de molienda de pigmentos, y cuando es líquido, puede ser agregado posteriormente (durante la fase de ampliado, por ejemplo). Los niveles del uso están típicamente entre 2 a 4% basado en los sólidos totales de la formulación, aunque se pueden usar niveles más bajos para la inhibición de la corrosión instantánea. Se recomienda probar varios niveles de inhibidor para determinar los niveles óptimos.

Puesto que Irgacor 252 LD tiene ácidos carboxílicos libres, está mejor diseñado para su uso en sistemas "coil coating" y pintura en polvo, que usan resinas poliéster - melamina, o sistemas primarios basados en el polivinil butiral. La versión "bloqueada" del BTSA, que contiene una alquil amina, Irgacor 153, líquido, es adecuada para los sistemas líquidos base solvente.

Irgacor 1405 y Irgacor 1930 son especialmente convenientes para sistemas base agua. Irgacor 1405 se deben neutralizar previamente a un pH > 7 antes de su incorporación, usando una amina de bajo peso molecular. La amina debe tener suficiente volatilidad para evaporarse de la pintura durante el curado. De esta manera, el TPA proporciona una protección contra la corrosión en la lata e instantánea mientras que la pintura está húmeda, formando un complejo insoluble al agua cuando cura la pintura, por lo que proporciona una protección contra la corrosión a largo plazo. Esto es una ventaja significativa sobre otros inhibidores de corrosión instantánea, pues no tienen ninguna influencia directa en la

protección a largo plazo; incluso tienen un efecto nocivo porque permanecen en la pintura en forma soluble. Se diseñó además un grado especial del BTTSA, formando un “slurry” en agua, Irgacor 252 FC, que se debe también pre-neutralizar de la misma manera que Irgacor 1405, y que es útil en sistemas base agua.

Los formuladores experimentados en pinturas estarán sin duda pendientes de la influencia que la concentración volumétrica de pigmento (PVC) puede tener en las características de la pintura. Si se considera una reformulación de un sistema que contiene actualmente pigmento anticorrosivo, se debe compensar el PVC ajustando con una carga inerte para mantener la relación de PVC al PVC crítico.

Datos de Desempeño y Respuesta a Preguntas Comunes

En el caso de recubrimientos base agua, los pigmentos anticorrosivos utilizados basados en metales pesados son demasiado solubles en agua, lo que conduce a una ampolladura o delaminación de la pintura. Sin embargo, algunos pigmentos se han desarrollado específicamente para estos sistemas, y la pregunta que se presenta normalmente es: ¿se pueden éstos utilizar con los inhibidores de corrosión orgánicos, con ventajas sinérgicas? No hay todavía una respuesta definitiva, aunque se han publicado algunos trabajos al respecto (5); no obstante, no se debe dejar de lado la toxicidad de los pigmentos basados en metales pesados debido a las regulaciones existentes.

Se ha mostrado un fuerte interés en el desarrollo de aplicaciones directas al metal (DTM) debido a ventajas en la productividad. Además, el alto brillo que se requiere a menudo para estas aplicaciones, se ve disminuido al aumentar los niveles del pigmento, especialmente en sistemas base agua. Usando los inhibidores de corrosión orgánicos, se pueden formular sistemas de alto brillo, según lo mostrado en la figura 6.

Los recubrimientos anticorrosivos transparentes son también formulables utilizando inhibidores orgánicos, para aplicaciones tales como recubrimientos para latón, o rhines para auto de aluminio. Los pigmentos anticorrosivos, por su naturaleza, pueden ser difíciles de utilizar en tales sistemas.

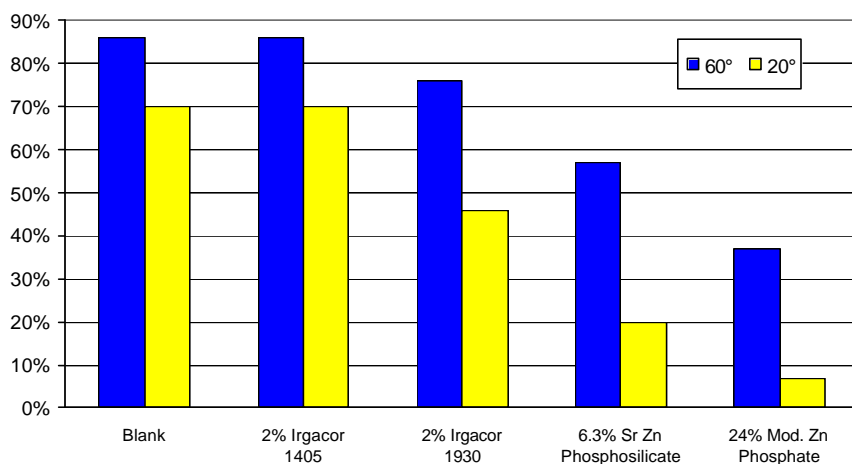


Figura 6. Brillo medido a 60°/20° en un recubrimiento base agua DTM.

El propósito de la siguiente sección es proporcionar algunos ejemplos, bajo condiciones de exposición particularmente rudas, donde los inhibidores de corrosión orgánicos muestran un desempeño al menos comparable con los productos comerciales; sin embargo, no es un estudio exhaustiva. Las formulaciones correspondientes y más datos están disponibles con los autores.




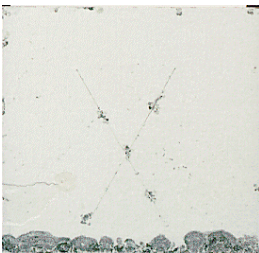


Después 400h de prueba del aerosol de sal (ASTM B 117-90)	Sin El Inhibidor	Comercial sistema (Sr chromate)	4% Irgacor 252 LD + 18.5% Shieldex® C 303
<u>Substrato:</u> acero galvanizado <u>inmersión caliente</u> <u>Cartilla:</u> Resina fenólica de TPA, pre-tratamiento ácido fosfórico <u>Superior capa:</u> PES Melamina			
delaminación al rayado, mm herrumbre inferior al rayado, mm	5 0	2 0	1 0
Después 1,500h de esparado salino (ASTM B 117-90)	Sin Inhibidor	Sistema comercial (Sr cromato)	4% Irgacor 252 LD + 18.5% Shieldex® C 303
<u>Substrato:</u> Acero Al/Zn <u>Cartilla:</u> Resina fenólica de TPA, pretratamiento ácido fosfórico. <u>Superior capa:</u> PVC Plastisol			
delaminación al rayado, mm delaminación en borde cortado Herrumbre inferior al rayado, mm Herrumbre inferior en borde cortado, mm	total total 0 3	0 0 0 1	0 1.5 0 1.5

Figura 7. Comparación de las exposiciones para coil coating.
(Shieldex es una marca registrada de W.R. Grace)

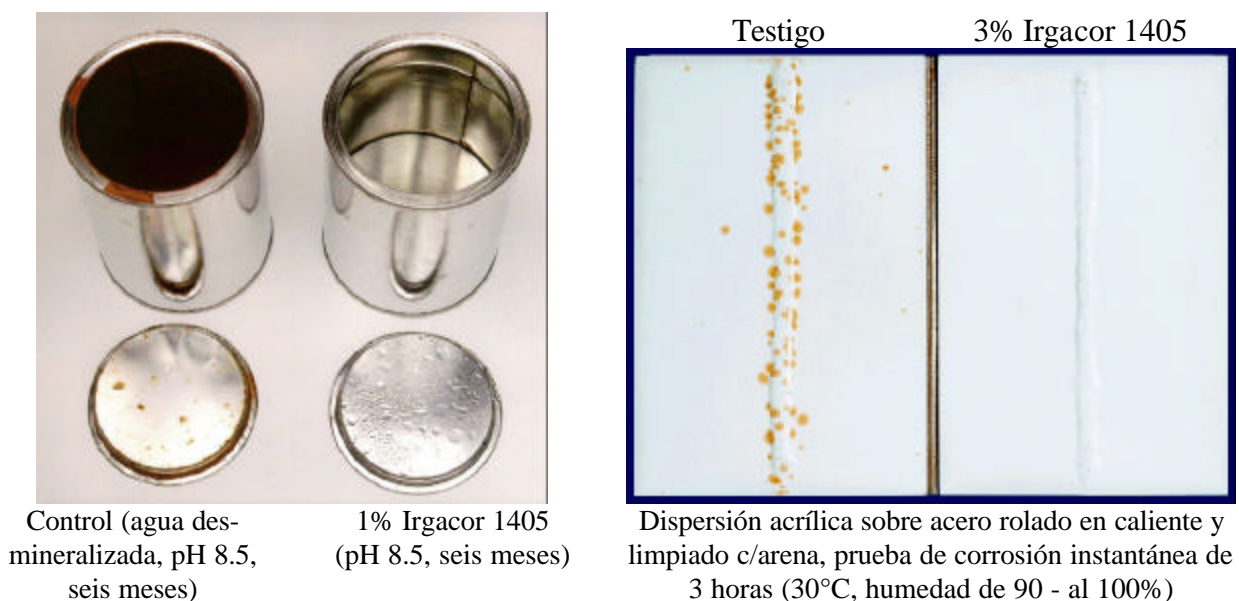


Figura 8. Protección contra corrosión en lata e instantánea, por el uso del aducto amina-TPA.

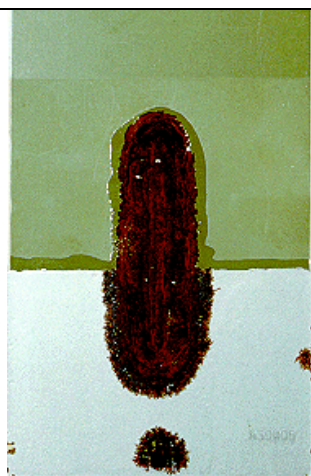

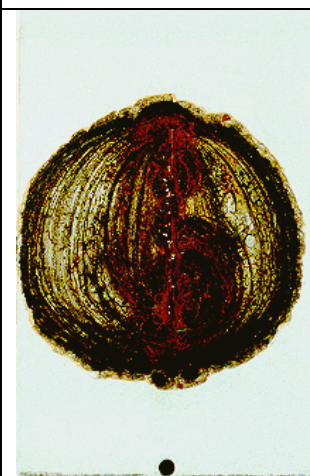
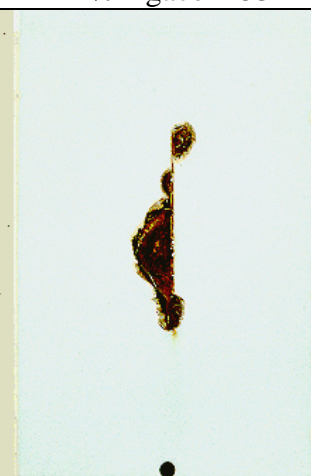
Sistema Comercial	Sistema Comercial +4% Irgacor 153	Sistema Comercial	Sistema comercial +4% Irgacor 153
			
Cartilla solo		Capa completo	
Substrato acero laminado en frío (Bonder ST 1405)		Substrato Acero rolado en frío (Bonder ST 1405)	
Cartilla Primario epóxico de dos componentes (50µm)		Cartilla Epóxico de dos componentes (50µm)	
Llenador nada		Llenador Poliuretano de dos componentes (300µm)	
Capa superior nada		Capa superior Poliuretano de dos componentes (50µm)	
Exposición 12 meses con atmósfera marina (45° S)		Exposición 12 meses atmósfera marina (45° S)	

Figura 9. Desempeño de un recubrimiento epóxico de dos componentes, con y sin capa superior.

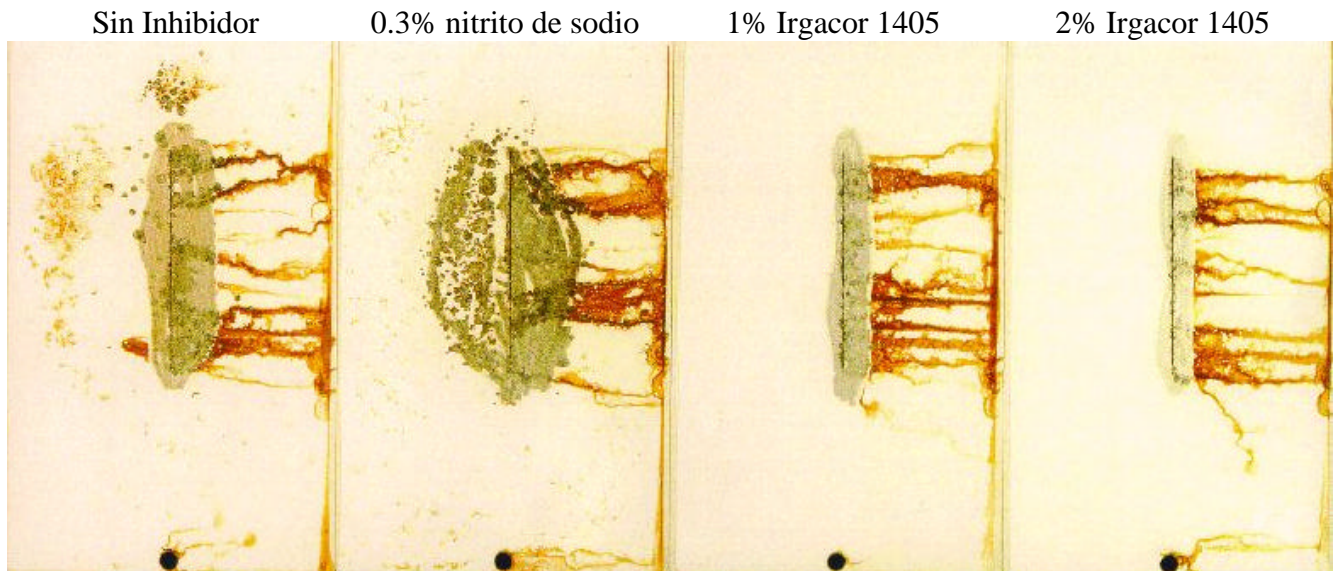


Figura 10. Protección contra corrosión de largo plazo por Irgacor 1405. Nota: El nitrito de sodio es peor que sin un inhibidor. Sistema vinilo modificado con epoxi ester reducible al agua, aplicado sobre acero laminado en frío, 350 horas de esparido de sal (ASTM B 117 - 90).

Consideraciones De Costo

Los costos por tratamiento y disposición de desechos, protección del trabajador, almacenamiento, y daño potencial, etc., adicionales al costo de manejo de materiales regulados, pueden significar en algunos casos, que es económica y estratégicamente viable adoptar tecnologías "verdes". Por ejemplo, un estudio patrocinado por la administración federal de carreteras muestra que el costo de materia prima para recubrimiento en un trabajo típico de mantenimiento, tal como la eliminación de una pintura basada en un metal pesado (plomo) y recubrimiento de un puente, es pequeño en comparación con los costos asociados (ver figura 11).

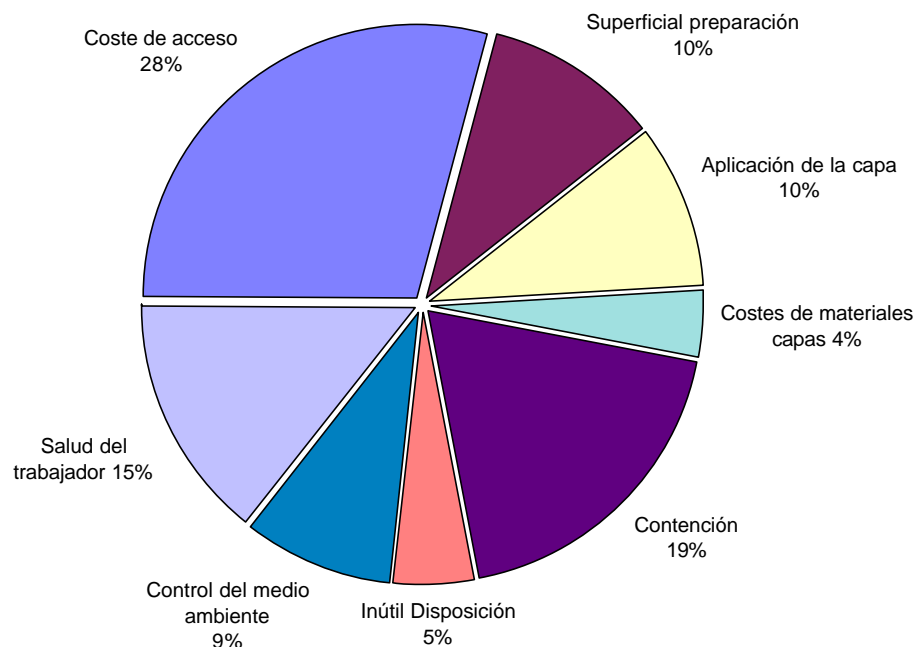


Figura 11. Coste estimado del trabajo típico de pintura del mantenimiento = \$10.60/ft² o \$114/m² Lijado con abrasivo seco, sistema de la pintura de tres capas, (6).

Los compuestos orgánicos sofisticados son típicamente más costosos de fabricar que los pigmentos inorgánicos, y los inhibidores de la corrosión discutidos anteriormente no son la excepción. Sin embargo, el uso típico de un pigmento es del orden de un 10 a 20% en peso, mientras que un compuesto orgánico se utiliza entre un 2-4% en peso. Para compensar el PVC, se puede utilizar una carga inerte barata, lo que significa poder ser competitivo económicamente, incluso usando una regla de sustitución simple.

Conclusión

Los cambios ecológicos son inevitables; no es un problema de "quizá" sino de "cuando". Los inhibidores de corrosión orgánicos descritos en este artículo permiten formular pinturas que representan alternativas viables desde un punto de vista de funcionamiento y costo. Desde una perspectiva ambiental y de seguridad de los trabajadores, representan una alternativa preferible a los pigmentos anticorrosivos basados en metales pesados. Finalmente, cuando se considera el costo del ciclo de vida y la carga ambiental del recubrimiento, a largo plazo, el camino al que nos llevan las regulaciones parece tener sentido.

Referencias

1. Ciba Specialty Chemicals and contract laboratories, various studies, 1984 to 1995.
2. Braig, A. (1998), "A new class of corrosion inhibitors for waterborne coatings: 4-methyl- γ -oxo-benzene-butanoic acid complexes". *Progress in Organic Coatings*, **34**, pp. 13-20.
3. Agarwal, P. and Landolt D. (1998), "Effect of Anions on the Efficiency of Aromatic Carboxylic Acid Corrosion Inhibitors in Near Neutral Media: Experimental investigation and Theoretical Modeling". *Corrosion Science*, **40**:4/5, pp. 673-691.
4. Frey, M., Harris, S. G., Homes, J. M., Nation, D. A., Parsons, S., Tasker, P. A., Teat, S. J., and Winpenny, R. E. P., (1998), "Modeling Surface Engineering: Use of Polymetallic Iron Cages and Computer Graphics to Understand the Mode of Action of a Corrosion Inhibitor". *Angew. Chem. Int. Ed.* 37, No. **23**, pp. 3245-3248.
5. Hodges, S. A., Uphues, W. M., and Tran, M T., (1998), "1+2>3 Non Toxic Corrosion Inhibitor Synergisms". *Pigment and Resin Technology*, **27**:3, pp. 150-156
6. Smith, L. M., and Tinkelburg, G. R., (1995), "Lead Containing Paint Removal, Containment, and Disposal". Federal Highways Administration, Washington, DC, Report No. FHWA-RD-94-100, referenced in Kogler, R. A., Ault, J. P., and Farschon, C. L. (1997), "Environmentally Acceptable Materials for the Corrosion Protection of Steel Bridges". Federal Highways Administration, Washington, DC, Report No. FHWA-RD-96-058, p. 63.