

# Pinturas epoxídicas formuladas con aditivos biocidas nanoestructurados para el control y mitigación de la biocorrosión

## Epoxy coatings with nanostructured biocidal additives for the control and mitigation of biocorrosion

Presentación: 4 y 5 de Octubre de 2022

Doctorando:

**Sergio Marino**

Universidad Tecnológica Nacional-Facultad Regional La Plata - Argentina  
smarino315@gmail.com

Directora:

**Andrea M. Pereyra**

Codirector:

**Maximiliano R. Gonzalez**

### Resumen

Este trabajo presenta una formulación de una pintura epoxídica que incluye un compuesto nanoestructurado de zeolita/plata como biocida. Este aditivo se caracteriza por poseer nanopartículas de plata soportadas sobre cristales micrométricos de zeolita A. Se observa que es posible obtener una protección eficaz contra la biocorrosión variando la concentración del biocida. En la etapa de elaboración, la incorporación de las partículas sólidas del biocida en la base epoxídica requirió la utilización de un dispersante. Las imágenes SEM de las pinturas aplicadas sobre sustratos metálicos de acero SAE 1010 mostraron una buena distribución de los cristales del biocida nanoestructurado en la película seca del recubrimiento. Las propiedades estéticas de las películas se conservaron, ya que no se observaron zonas oscuras promovidas por la oxidación de la plata. La actividad microbiológica contra *P. aeruginosa* de los recubrimientos epoxi-poliamida formulados con el nanocompuesto fue medida estadísticamente mediante la cuantificación celular en el biofilm.

**Palabras clave:** Pinturas epoxídicas, Zeolita A, Nanoespecies de plata, Biocida, *P. aureginosa*.

### Abstract

This work introduces an epoxy coating formulation where a nanostructured zeolite/silver composite is used as biocide. This additive is characterized by the presence of silver nanoparticles supported on micrometric crystals of zeolite A. It is observed that an effective protection against biocorrosion could be obtained by varying the concentration of the biocide. The incorporation of the silver/zeolite solid particles in the epoxy base required the use of a dispersant. The SEM images of the cured coatings on metallic substrates of SAE 1010 steel showed a good distribution of the biocide crystals in the dry film of the coating. The aesthetic properties of the films were preserved, since no dark zones promoted by silver oxidation were observed. The microbiological activity against *P. aeruginosa* of the epoxy-polyamide coatings formulated with the nanocomposite was statistically measured by cell quantification in the biofilm.

**Keywords:** Epoxy coatings, Zeolite A, Nano Silver Species, Biocide, *P. aeruginosa*.

## Introducción

Los recubrimientos epoxídicos son reconocidos por sus excelentes propiedades mecánicas, como la dureza, la durabilidad, la resistencia a la abrasión, los impactos y los productos químicos. Estos atributos hacen que este tipo de recubrimientos provean una protección adecuada para componentes en entornos industriales exigentes. El mecanismo de acción protectora por efecto barrera de los revestimientos epoxi se utiliza ampliamente en la industria del petróleo, gas y agua para proteger las tuberías de la corrosión.

Con respecto a la corrosión en la industria del petróleo (Jia et al., 2019: 42-58), la implementación de sistemas de control, tratamiento y planes de mitigación de fallas en cada etapa del proceso (explotación, transporte, producción y almacenamiento) implica elevados costos. Es bien sabido que la etapa de explotación es crítica, especialmente cuando la relación agua/crudo es elevada. En estos casos, las condiciones corrosivas del agua, las altas temperaturas y presiones, la salinidad, la concentración de sólidos en suspensión y las bacterias presentes en el pozo proporcionan condiciones para generar corrosión. También en la etapa de almacenamiento, el problema más común está relacionado con la proliferación de microorganismos. Este proceso es promovido por la disponibilidad de varios nutrientes (agua, humedad, oxígeno, aditivos minerales). Por lo tanto, el crecimiento de organismos aerobios con propiedades surfactantes genera un producto contaminado, que puede conducir a una disminución de la calidad, formación de lodos, y corrosión de tuberías, filtros, válvulas, etc (Allshop et al., 2004: 44-53).

Este trabajo presenta la formulación y elaboración de pinturas epoxídicas que otorguen al sustrato una protección adicional frente al efecto corrosivo causados por los microorganismos. De este modo, la incorporación de nanoespecies de plata estabilizadas en una zeolita A como aditivo biocida, ejercería una acción antibacteriana a través de una liberación controlada o actuando directamente por contacto con los microorganismos. La actividad microbiológica contra *P. aeruginosa* de los recubrimientos epoxi-poliamida formulados con el nanocompuesto fue medida estadísticamente mediante la cuantificación celular en el biofilm.

## Desarrollo

**Formulación y elaboración de los recubrimientos epoxídicos.** Los recubrimientos se prepararon utilizando una resina epoxi (SG=1,280 Kg.L<sup>-1</sup>) y una poliamida (SG=0,980 Kg.L<sup>-1</sup>) como agente de curado.

El compuesto de zeolita/plata fue preparado en nuestro grupo, partiendo de la síntesis hidrotérmica de la zeolita A, intercambio iónico con plata y posterior tratamiento térmico. Así, los cristales de zeolita NaA (Na<sub>12</sub>[(AlO<sub>2</sub>)<sub>12</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>12</sub>]:27H<sub>2</sub>O) se obtuvieron por cristalización hidrotermal a 90°C. El intercambio iónico se realizó con una solución 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de AgNO<sub>3</sub> (S/L = 0,25 ) en la oscuridad (3 h, 25°C). Luego, el compuesto nanoestructurado de zeolita/plata se obtuvo mediante tratamiento térmico (5°C. min<sup>-1</sup>, 350°C durante 3 h) en atmósfera de N<sub>2</sub>. Las fases sólidas se caracterizaron en Difractómetro de Rayos X (PANalytical X'Pert PRO3373/00). La excitación del plasmón superficial se obtuvo con UV-vis Shimadzu UV-260. Los patrones de difracción de electrones y las imágenes HRTEM se adquirieron utilizando un TEM Tecnai F20 G2 a 200 kV. El sólido nanoestructurado consistió en nanopartículas de plata redondeadas distribuidas homogéneamente en la superficie de los cristales zeolíticos. Estas nanopartículas mostraron reflejos característicos de Ag<sup>0</sup> y de óxidos de Ag. Además, el análisis UV-Vis confirmó la presencia de grupos Ag<sub>m</sub><sup>nt</sup> y cationes de plata alojados dentro de la estructura porosa.

Este sólido se añadió a la base epoxi usando un dispersor de alta velocidad. Se empleó un agente dispersante a base de lecitina de soja. Posteriormente, se añadió el agente de curado a la resina (1/4 en volumen, 3600s a 2800 rpm). Los recubrimientos se prepararon con una concentración de compuesto nanoestructurado creciente (0, 2, 5 y 10 % p/p) para obtener las pinturas A, B, C y D, respectivamente. Luego, se aplicaron mediante pulverización sin aire sobre probetas de acero SAE 1010 (1 cm<sup>2</sup>, grado A, especificación SIS 05 59 00/67; Rm 35 µm) y se curaron a 25°C durante 7 días. La morfología interna de la película fracturada se observó mediante SEM.

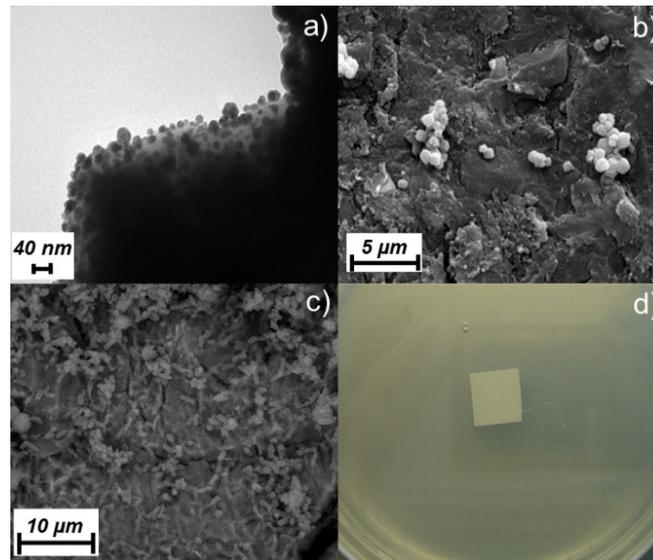
**Evaluación de la capacidad biocida de los recubrimientos.** Los cupones se colocaron boca abajo en un cultivo de *P. aeruginosa* (2,4 x 10<sup>10</sup> UFC.mL<sup>-1</sup>). La *P. aeruginosa* utilizada fue aislada de la industria del petróleo e identificada mediante técnicas basadas en biología molecular. La cuantificación celular se realizó estadísticamente sobre el biofilm formado mediante la técnica MNP (Número más probable).

## Resultados

La observación por microscopio luego de 60 días de estabilización en ambiente de laboratorio de los cupones de acero pintados con el recubrimiento epoxídico con y sin biocida zeolita/plata (Fig.1.a) demostró que las

propiedades estéticas del film se conservaron. No se observaron zonas oscuras promovidas por la oxidación de la plata. La imagen SEM de una sección transversal del film mostró los cristales cúbicos del compuesto biocida distribuidos en la matriz epoxi formando aglomerados debido a sus características altamente hidrofílicas, Fig. 1b. En la Fig. 1c se observa la superficie de recubrimiento A (sin biocida) colonizada por *P. aeruginosa*.

Los ensayos microbiológicos no mostraron formación de halo de inhibición, y en las concentraciones de biocida incorporado en los recubrimientos se observó crecimiento celular. Sin embargo, a medida que aumentaba la concentración del compuesto zeolita/plata, disminuyó notablemente el número de células que colonizaba la superficie. Así, el recubrimiento D (Fig. 1d) presentó un crecimiento celular en 6 órdenes de magnitud menor que el recubrimiento A.



**Figura 1.** Análisis del recubrimiento de epoxídico. a) Imagen de TEM del compuesto de zeolita/Ag. b) Imagen SEM de una sección transversal de película de recubrimiento en donde se pueden observar los cristales zeolíticos. c) Imagen SEM de la superficie de recubrimiento A colonizada por *P. aeruginosa*. d) Ensayo microbiológico para el cupón pintado con el recubrimiento D.

## Conclusiones

Los recubrimientos epoxídicos que contienen compuestos de Ag nanoestructurados como aditivo biocida podrían ser adecuados para prevenir o mitigar el crecimiento de microorganismos y su producción de sustancias metabólicas responsables de la corrosión. El uso de estos sólidos requiere una cuidadosa selección del agente dispersante para lograr una buena distribución de los cristales tanto en la pintura líquida como en la película curada. El compuesto Ag podría ser adecuado para la sustitución de muchos de los biocidas orgánicos tóxicos y volátiles.

## Referencias

- Allshop, D., Seal, K. y Gaylarde, C. (2004). Introduction to Biodeterioration, Cambridge University Press, USA 44-53.
- Jia, R., Unsal, T., Xu, D., Lekbach, Y. y Gu T. (2019). "Microbiologically influenced corrosion and current mitigation strategies: A state of the art review". *International Biodeterioration & Biodegradation*, 137, 42-58.