

# cidepint

ISSN - 0325 - 4186



CENTRO DE INVESTIGACION Y DESARROLLO  
EN TECNOLOGIA DE PINTURAS  
CIC - CONICET

**ANALES 1988**

El Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas es patrocinado actualmente por la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CIC) y por el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET).

Los objetivos fundamentales de su creación fueron los siguientes: obtener nuevos desarrollos tecnológicos relativos a pinturas y revestimientos protectores, particularmente en aquellos aspectos que puedan resultar de mayor interés desde el punto de vista nacional; formar y perfeccionar investigadores y técnicos; y, finalmente, asesorar y prestar asistencia técnica a entidades estatales y privadas, realizar peritajes y efectuar estudios especiales y tareas de control de calidad en los temas de su especialidad.

Desarrolla sus actividades en las siguientes áreas de investigación: estudios electroquímicos aplicados a problemas de corrosión y anticorrosión; propiedades físicoquímicas de películas de pintura; propiedades protectoras de películas de pintura; planta piloto; análisis orgánico; química analítica general, cromatografía e ins-crustaciones biológicas.

Durante los últimos veinticinco años los trabajos realizados se han publicado en diferentes revistas nacionales e internacionales: Anales de la Asociación Química Argentina, Revista de Ingeniería, Revista Latinoamericana de Ingeniería Química y Química Aplicada y Revista del Museo de Ciencias Naturales Bernardino Rivadavia (Argentina); Revista Iberoamericana de Corrosión y Protección (España); Journal of Coatings Technology, Industrial Engineering Chemistry Product Research and Development, Journal of Solution Chemistry, Journal of Chromatography, Journal of Chromatographic Science, Journal of Colloid and Interface Science y Journal of Physical Chemistry (E.E.UU.); Marine Biology (Alemania Occidental); Journal of the Oil and Colour Chemists' Association y Journal of Chemical Technology and Biotechnology (Gran Bretaña); Progress in Organic Coatings (Suiza); Revista de la Sociedad Química de México (México); Peintures, Pigments, Vernis y Corrosion-Marine Fouling (Francia).

Otros trabajos han aparecido en Anales y Proceedings de diferentes Congresos Internacionales: Seminario Nacional de Corrosao (Brasil); Protection of Materials in the Sea (India); ACS Organic Coatings and Applied Polymer Science (E.E.UU.); Congress on Metallic Corrosion (Brasil, Alemania Occidental, Canadá); Congress on Marine Corrosion and Fouling (Francia, E.E.UU., Grecia, España); Congreso Nacional de Corrosión y Protección (España); etc.

# cidepint

ISSN - 0325 - 4186



CENTRO DE INVESTIGACION Y DESARROLLO  
EN TECNOLOGIA DE PINTURAS  
CIC - CONICET

**ANALES 1988**

**CIDEPINT AGRADECE EXPRESAMENTE EL APOYO ECONOMICO QUE PARA LA REALIZACION DE LOS TRABAJOS QUE CONSTITUYEN EL PRESENTE VOLUMEN PRESTARON LOS ORGANISMOS PROMOTORES (COMISION DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS DE LA PROVINCIA DE BUENOS AIRES Y CONSEJO NACIONAL DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS Y TECNICAS) Y EL SERVICIO NAVAL DE INVESTIGACION Y DESARROLLO (SENID).**

11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65  
66  
67  
68  
69  
70  
71  
72  
73  
74  
75  
76  
77  
78  
79  
80  
81  
82  
83  
84  
85  
86  
87  
88  
89  
90  
91  
92  
93  
94  
95  
96  
97  
98  
99  
100

**CIDEPINT**  
Centro de Investigación y Desarrollo  
en Tecnología de Pinturas  
CIC - CONICET  
52 e/ 121 y 122 (1900) La Plata

**Editor: CENTRO DE INVESTIGACION Y DESARROLLO EN  
TECNOLOGIA DE PINTURAS  
Dirección: 52 entre 121 y 122  
1900 La Plata - Argentina.  
Teléfonos: 021-3-1141/44 y 021-21-6214  
TELEX: CESLA 31-216**

**Diagramación: Srta. Mónica Iris Baldo.**



**DIRECTOR**

**Dr. Vicente J.D. Rascio**

**RESPONSABLES DE AREAS**

**Dr. Vicente V.F. Vetere**  
**Estudios electroquímicos aplicados a problemas**  
**de corrosión y anticorrosión**

**Ing. Quím. Alberto C. Aznar**  
**Propiedades fisicoquímicas de películas de pintura**

**Ing. Quím. Juan J. Caprari**  
**Propiedades protectoras de películas de pintura**

**Ing. Quím. Carlos A. Giúdice**  
**Estudios en planta piloto**

**Dr. Reynaldo C. Castells**  
**Cromatografía**

**Lic. Raúl Pérez Duprat**  
**Espectrofotometría**

**Tco. Quím. Rodolfo R. Iasi**  
**Absorción atómica**

**Lic. Mirta E. Stupak**  
**Incrustaciones Biológicas**

**Alejandro R. Di Sarli**  
**Análisis electroquímico de pinturas**  
**y revestimientos**



## COMENTARIOS DE LA DIRECCION DEL CIDEPINT

Continuando con la serie de CIDEPINT-Anales, entregamos a la comunidad científica y al sector productivo el Tomo 21, donde se incluyen trabajos de investigación terminados durante 1987 y 1988. Doce de ellos fueron realizados dentro del marco de los programas anuales o plurianuales presentados a la CIC y al CONICET, otro es una nota técnica y, finalmente, en un apéndice se incluye una revisión preparada a solicitud de "Corrosion Reviews", donde se resumen los aspectos más importantes de las investigaciones realizadas a lo largo de más de veinte años sobre el tema pinturas antiincrustantes tipo matriz soluble.

Las actividades científicas actualmente en desarrollo están estructuradas en cuatro grandes proyectos: I. Revestimientos orgánicos e inorgánicos para protección anticorrosiva en medio marino (11 sub-proyectos); II. Prevención de la fijación de organismos incrustantes por medio de pinturas (6 sub-proyectos); III. Estudios sobre preparación y pretratamiento de superficies, propiedades fisicoquímicas y protectoras de películas de pintura y métodos de aplicación (8 sub-proyectos); IV. Investigación de mecanismos de selectividad en cromatografía, secado de películas y desarrollos analíticos (6 sub-proyectos). Como consecuencia de la tarea realizada se publicaron 21 trabajos en revistas nacionales e internacionales, y otros 15 fueron remitidos para su juzgamiento. Los trabajos mencionados fueron objeto de citas en World Surface Coatings Abstracts (Gran Bretaña), Farbe + Lack (Alemania Occidental), Analytical Chemistry (EE.UU.) y Referatvnyi Zhurnal (URSS).

Paralelamente con las líneas de investigación arriba citadas se iniciaron acciones dentro del Programa Latinoamericano de Lucha Contra la Corrosión (PLC), conjuntamente con otros Institutos del sistema científico nacional. Además se ha hecho una propuesta para intervenir en un proyecto de investigaciones conjuntas con Italia y se firmó, a través de la CIC, un acuerdo para realizar Investigación, Desarrollo y Transferencia de Tecnología en pinturas que son de interés de la Armada Argentina.

Dentro del Programa de Extensionismo de la CIC se prosiguió con la realización de tareas de control de calidad, asesoramiento, preparación de especificaciones, etc., a requerimiento de 77 empresas privadas, 6 organismos de la Provincia de Buenos Aires y 7 Reparticiones Nacionales y Empresas del Estado.

CIDEPINT intervino, durante 1987, en diversas reuniones científicas nacionales e internacionales, enviando numerosas comunicaciones referentes a los trabajos en ejecución. En el país cabe mencionar al respecto el XVIII Congreso Argentino de Química (Corrientes), XIV Jornadas de Investigación en Ciencias de la Ingeniería Química y Química Aplicada (Santa Fe), IV Jornadas Químicas Bonaerenses (La Plata), V Congreso Argentino de Fisicoquímica (Mar del Plata) y X Congreso Geológico Argentino (Tucumán). En el exterior se participó en el Spring

Meeting de la American Chemical Society (Denver, Colorado, EE.UU.), 14° Seminário Nacional de Corrosão (San Pablo, Brasil) y 10th International Congress on Metallic Corrosion (Madras, India). En la mayor parte de los casos concurren delegados para presentar los trabajos remitidos.

En 1987 también se incrementó significativamente la actividad de Documentación Científica, lo que se caracterizó por una mayor interacción con otros Institutos del país y del exterior, por la incorporación de numerosas piezas bibliográficas y por el aumento del número de publicaciones científicas que se reciben regularmente. Ello constituyó un importante esfuerzo económico, afrontado fundamentalmente con fondos propios, ingresados al Centro a través de la CIC como consecuencia de acciones de transferencia de tecnología.

Un detalle pormenorizado de las actividades del CIDEPINT durante el período reseñado se presenta en la Memoria 1987, editada en el mes de enero de 1988.



Dr. Vicente J.D. Rascio  
Director del CIDEPINT

## INDICE

- pág. 1 EL EMPLEO DE RESINATO DE CALCIO EN LA FORMULACION DE PINTURAS ANTIINCRUSTANTES  
C.A. Giúdice  
B. del Amo  
V. Rascio
- pág. 19 APLICACION DE LA TECNICA DE IMPULSO COULOS-TATICO PARA LA EVALUACION DE SUSTRATOS METALICOS CON CUBIERTAS DE PINTURAS EN AGUA DE MAR ARTIFICIAL  
A. R. Di Sarli  
R. M. Aldasoro  
G. F. Paús  
J. J. Podestá
- pág. 45 ALGUNAS EXPERIENCIAS RELATIVAS A LA EVALUA-CION DE PROPIEDADES PROTECTORAS DE ESQUEMAS DE PINTURAS MEDIANTE TECNICAS ELECTROQUIMICAS  
A. R. Di Sarli  
C. A. Giúdice
- pág. 69 DETERMINACION RAPIDA DE SULFATO POR CONDUCTI-METRIA EN AGUAS, SUELOS Y CEMENTOS  
V. F. Vetere  
R. Romagnoli
- pág. 93 INFLUENCIA DE LUZ DE DISTINTAS LONGITUDES DE ONDA SOBRE LA SUPERVIVIENIA DE NAUPLII DE BALANUS AMPHITRITE CRIADAS EN LABORATORIO  
M. C. Pérez  
M. Stupak
- pág. 107 VELOCIDAD DE EVAPORACION DE MEZCLAS DE SOLVENTES MEDIDA POR CROMATOLOGRAFIA GASEOSA  
R. C. Castells  
M. L. Casella
- pág. 121 PINTURAS DE CINC-SILICATO; TECNICA ELECTRO-QUIMICA PARA LA DETERMINACION DEL CONTENIDO DE CINC EFECTIVO  
V. F. Vetere  
R. A. Armas  
R. Romagnoli

pág. 143      DESARROLLO DE UN VISCOSIMETRO TORSIONAL  
MINIVOLUMETRICO DE CILINDROS CONCENTRICOS  
ROTATORIOS

J. J. Caprari  
O. Slutzky  
M. J. Chiesa

pág. 169      EFICIENCIA BIOCIDA DE PINTURAS ANTIINCRUSTANTES  
DE ALTA VELOCIDAD DE DISOLUCION EN AGUA DE  
MAR

B. del Amo  
C. A. Giúdice  
G. Villoria

pág. 185      METODOS PARA ESTUDIAR LA CORROSION DE METALES  
RECUBIERTOS CON MATERIALES POLIMERICOS

A. R. Di Sarli

pág. 215      PINTURAS ANTIINCRUSTANTES PARA FAJA DE FLOTA-  
CION A BASE DE COMPUESTOS ORGANOESTANNICOS

J. C. Benítez  
C. A. Giúdice

pág. 239      PINTURAS ANTIINCRUSTANTES DE MATRIZ SOLUBLE  
TIPO ALTO ESPESOR

V. Rascio  
C. A. Giúdice  
B. del Amo

pág. 253      ESTUDIO POTENCIOMETRICO CON ELECTRODO DE  
COBRE EN SOLUCIONES ACUOSAS DE PERCLORATO  
CUPRICO QUE CONTIENEN CLORURO. PROPUESTA  
DE UN MODELO DE REACCION PARA EL ELECTRODO  
DE COBRE.

R. Romagnoli  
V. F. Vetere

#### **APENDICE**

pág. 279      RESEARCH AND DEVELOPMENT ON SOLUBLE MATRIX  
ANTIFOULING PAINTS TO BE USED ON SHIPS, OFFSHORE  
PLATFORMS AND POWER STATIONS. A REVIEW.

V. Rascio  
C. A. Giúdice  
B. del Amo

**EL EMPLEO DE RESINATO DE CALCIO EN LA  
FORMULACION DE PINTURAS ANTIINCRUSTANTES**

**C. A. Giúdice\*, B. del Amo\*\* y V. Rascio\*\*\***

- \* Miembro de la Carrera del Investigador Científico del CONICET y Responsable del Area Planta Piloto del CIDEPINT.**
- \*\* Miembro de la Carrera del Investigador Científico del CONICET.**
- \*\*\* Director del CIDEPINT; Miembro de la Carrera del Investigador Científico del CONICET, del Comité International Permanent pour la Recherche sur la Préservation des Matériaux en Milieu Marin y de la Society for Underwater Technology.**



## **SUMMARY\***

In a previous paper, the authors have studied the changes produced in the film composition of antifouling paints based on WW rosin/chlorinated rubber along their immersion in artificial sea water during different periods. The obtained results permitted to establish the transformation of the free resinic acids in alkaline resinsates and also that film dissolution took place fundamentally by solubilization of those resinsates.

Considering the quoted conclusions, antifouling paints based on calcium resinate, calcium resinate-chlorinated rubber and WW rosin/chlorinated rubber were formulated and elaborated on a laboratory scale (ball mill of 3.3 liters capacity).

The experimental results of immersion raft trials (26 months) were statistically treated (factorial design  $2 \times 2 \times 2 \times 3 \times 4$ , 96 samples elaborated and tested by duplicate) and later the conclusions correlated with binder acid values obtained from laboratory analysis.

The study allowed to establish the influence of composition variables (soluble resinous material type, resinous material/chlorinated rubber ratio and binder content) and also the importance of some manufacture variables (incorporation order of the resinous material and toxicant, and cuprous oxide dispersion time) on the biocidal characteristics of the paints.

\* Giúdice, C.A., del Amo, B. and Rascio, V.- The use of calcium resinate in the formulation of antifouling paints. CIDEPINT-Anales, 1 (1988).



## INTRODUCCION

Una pintura antiincrustante eficaz contiene tóxicos que son liberados desde la superficie de la película cuando la misma se pone en contacto con agua de mar. De esta manera se puede controlar la fijación de organismos incrustantes ("fouling") durante lapsos prolongados.

En el caso de las pinturas tipo matriz soluble, la velocidad de disolución de la misma es la variable más importante e incide significativamente sobre el "leaching rate" del o de los tóxicos presentes en la película.

Este tipo de pinturas está basado, por lo general, en el empleo de resinas ácidas, solubles en agua de mar (pH 8,0-8,2). Habitualmente en las formulaciones se emplea una resina soluble en dicho medio (colofonia o rosin WW), cuyo componente fundamental es el ácido abiético. El grupo carboxilo de su molécula reacciona con los iones sodio y potasio del agua de mar, dando los correspondientes resinatos, muy solubles, y con los iones calcio y magnesio, con los que se originan productos de menor solubilidad que la correspondiente a la resina. La mencionada reacción con los iones divalentes tiene lugar también durante la elaboración de las pinturas, en la etapa de dispersión de los pigmentos, particularmente cuando se emplea óxido cuproso como tóxico y carbonato de calcio como inerte [1].

En etapas anteriores se desarrollaron pinturas de bioactividad satisfactoria para períodos de inmersión de uno a tres años [2-3]. En las experiencias realizadas se estudiaron también los cambios producidos durante dichos lapsos en la composición de una película elaborada con ligantes a base de colofonia y caucho clorado grado 20 [4]. Se demostró que luego de períodos de inmersión prolongados, la película no contenía ácidos resínicos libres, sino resinatos alcalinos, fundamentalmente de calcio, y que la disolución de la cubierta se producía por la lenta solubilización de los mismos. La disolución de los resinatos de cationes divalentes tiene lugar durante lo que se denomina etapa estacionaria ("steady state") de acción de la pintura antiincrustante.

En esta nueva investigación se considera la posibilidad de que la pintura alcance rápidamente dicho estado estacionario luego de la inmersión, empleándose en las formulaciones resinato de calcio en lugar de resina colofonia. De acuerdo con esta hipótesis se evitaría la primera etapa de formación de resinatos de sodio y potasio, muy solubles, con la consiguiente pérdida de tóxico y disminución de espesor de la película antiincrustante.

Esta metodología eliminaría la reacción, que tiene lugar durante la dispersión, entre el óxido cúprico (generado por dismutación del óxido cuproso) y los ácidos libres de la resina colofonia. Esta reacción disminuye la velocidad de disolución del ligante y en consecuencia el "leaching rate" del tóxico, dada la significativa influencia que en pinturas de tipo matriz soluble ejerce la velocidad de disolución del ligante sobre la bioactividad.

**Tabla I.- Características de los materiales resinosos**

Propiedad	Resina colofonia (rosin WW)	Resinato de calcio
Densidad a 20°C (g.ml <sup>-1</sup> ) .....	1,08	1,13
Punto de fusión (°C) .....	130	137
Indice de acidez (mg KOH/g) ...	147	35

**Tabla II.- Composición del óxido cuproso comercial**

Densidad (g.ml <sup>-1</sup> ) .....	6,10
Indice de refracción .....	2,70
Absorción de aceite (%) .....	8,20
Tamaño medio de partículas (µm) .....	5,4
Contenido de Cu <sup>1+</sup> (como Cu <sub>2</sub> O, %) .....	99,84
Contenido de Cu <sup>0</sup> (%) .....	0,03
Contenido de Cu <sup>2+</sup> (como CuO, %) .....	0,04

## VARIABLES ESTUDIADAS

### Relacionadas con la composición

**Tipo de material resinoso.** El ligante se preparó con resina colofonia (rosin WW) o resinato de calcio. Las características de ambas sustancias se indican en la Tabla I; en la Fig. 1 se muestran los espectrogramas IR de las mismas.

**Relación material resinoso/caucho clorado grado 20.** Con el objeto de estudiar la influencia de esta variable sobre la velocidad de disolución de la película, se establecieron tres relaciones en peso: 2/1, 1/1 y 1/2. La primera de ellas corresponde al ligante de mayor solubilidad.

**Contenido de ligante.** Teniendo en cuenta que el contenido de ligante influye sobre la velocidad de disolución de la película [5], se consideraron cuatro valores diferentes en peso, calculados sobre el total de sólidos de la pintura: 23,0 - 27,4 - 31,9 - 36,6 %.

## **Relacionadas con el proceso de elaboración**

**Incorporación de las materias primas a la jarra del molino.** El proceso de dispersión del óxido cuproso se realizó en presencia y en ausencia del material formador de película; de esta manera se buscó establecer la influencia de este último sobre las reacciones químicas que tienen lugar durante la dispersión [1] y la consecuencia que ello tiene sobre el comportamiento antiincrustante de la pintura.

**Tiempo de dispersión del óxido cuproso.** Para establecer el efecto de esta variable, el tóxico fundamental empleado en las formulaciones (óxido cuproso comercial, cuya características se definen en la Tabla II) fue dispersado durante lapsos de 3 ó 5 horas. El incremento del tiempo de dispersión favorece la dismutación del óxido cuproso [6] con formación de ion cúprico y cobre metálico; el resinato cúprico formado disminuye la velocidad de disolución del ligante y, en consecuencia, la concentración de cobre activo en la interfase película de pintura/agua de mar [7-9]. El tiempo de dispersión tiene además influencia sobre la eficiencia del proceso [10], asociado a otras variables tales como la carga de bolas, carga de pintura, velocidad de rotación de la jarra, viscosidad del vehículo, etc.

## **PARTE EXPERIMENTAL**

### **Preparación de las muestras**

La composición porcentual de las pinturas elaboradas se indica en la Tabla III. Las muestras se prepararon en un molino de bolas de 3,3 litros de capacidad, cuyas condiciones operativas fueron descritas en un trabajo previo [11].

Una primera serie de muestras (pinturas 1A a 16A) se preparó disolviendo el resinato de calcio en la mezcla solvente, e incorporando luego gradualmente el caucho clorado y el plastificante (parafina clorada 42 %), con agitación.

Con el vehículo citado se cargaron las jarras del molino, y se procedió a incorporar luego el óxido de cinc y el carbonato de calcio. Se dispersaron dichos componentes durante 19 ó 21 horas según el caso; se incorporó luego el óxido cuproso y se continuó el proceso hasta completar, en todos los casos, un lapso de 24 horas (5 ó 3 horas de dispersión del tóxico, respectivamente).

Con el mismo vehículo se preparó una segunda serie de muestras (pinturas 5B a 16B), cuya única diferencia de composición con respecto a las anteriores radica en el reemplazo del resinato de calcio por resina colofonia.

En el caso de la primera serie (pinturas 1A a 16A) se prepararon réplicas, pero incorporando el resinato de calcio luego de completada la dispersión de los pigmentos, incluido el óxido cuproso. Para la segunda serie (pinturas 5B a 16B) se procedió de la misma manera, agregando

TABLA III.- COMPOSICION DE LAS MUESTRAS (g/100 g) \*

Pintura **	1 A	2 A	3 A	4 A
Oxido cuproso .....	36,1	34,0	31,9	29,6
Oxido de cinc .....	3,6	3,4	3,2	3,0
Carbonato de calcio *** .....	36,1	34,0	31,8	29,6
Aditivos .....	1,2	1,2	1,2	1,2
Resinato de calcio .....	23,0	27,4	31,9	36,6
Caucho clorado grado 20 .....	—	—	—	—
Parafina clorada 42 % .....	—	—	—	—

Pintura **	5 A	6 A	7 A	8 A	9 A	10 A
Oxido cuproso .....	36,1	36,1	36,1	34,0	34,0	34,0
Oxido de cinc .....	3,6	3,6	3,6	3,4	3,4	3,4
Carbonato de calcio *** .....	36,1	36,1	36,1	34,0	34,0	34,0
Aditivos .....	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
Resinato de calcio .....	9,5	13,4	6,0	11,3	16,0	7,1
Caucho clorado grado 20 .....	9,5	6,7	12,0	11,3	8,0	14,2
Parafina clorada 42 % .....	4,0	2,9	5,0	4,8	3,4	6,1

Pintura **	11 A	12 A	13 A	14 A	15 A	16 A
Oxido cuproso .....	31,9	31,9	31,9	29,6	29,6	29,6
Oxido de cinc .....	3,2	3,2	3,2	3,0	3,0	3,0
Carbonato de calcio *** .....	31,8	31,8	31,8	29,6	29,6	29,6
Aditivos .....	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
Resinato de calcio .....	13,1	18,6	8,3	15,1	21,4	9,5
Caucho clorado grado 20 .....	13,1	9,3	16,6	15,1	10,7	19,0
Parafina clorada 42 % .....	5,7	4,0	7,0	6,4	4,5	8,1

\* Mezcla solvente: Solvesso 100/xileno, relación 4/1 en peso; viscosidad del vehículo al ser incorporado al molino, 8 poise; viscosidad final ajustada a 2,5 poise.

\*\* La serie A, incluida en esta Tabla, está formulada con resinato de calcio (muestras 1A a 16A); en la serie B se reemplazó el resinato de calcio por resina colofonia (muestras 5B a 16B), manteniendo inalterados los restantes componentes de la formulación.

\*\*\* Carbonato de calcio natural: 46,8 % de CaO (corresponde a 83,57 % de CaCO<sub>3</sub>).

el material resinoso (colofonia) al final del proceso.

Finalmente se procedió al ajuste de la viscosidad.

### **Determinación de ácidos resínicos**

Se evaluó el contenido porcentual de ácidos resínicos libres en ambos materiales resinosos, tanto en los ligantes recién elaborados como en aquéllos extraídos de las pinturas, según el método descrito en un trabajo anterior [4]. De esta manera se buscó establecer la evolución de las reacciones de neutralización que tienen lugar durante la dispersión de los pigmentos.

El contenido de ácidos resínicos libres, expresado como por ciento en peso de ácido abiético sobre sólidos del ligante, fue calculado a partir de los respectivos índices de acidez (ASTM D 1639-76).

### **Inmersión en el medio natural (agua de mar)**

La bioactividad de las pinturas se evaluó mediante una experiencia que se llevó a cabo (26 meses de inmersión) en una balsa fondeada en la Base Naval Puerto Belgrano (38° 58' S, 62° 06' W), cuyas condiciones hidrológicas y biológicas fueron estudiadas previamente [12-14].

Para esta experiencia se emplearon paneles de acero doble decapado SAE 1010, nuevos, los que fueron arenados para obtener una superficie de rugosidad adecuada (Sa 3, Norma SIS 05 59 00-1967, 45 µm). Sobre los mismos se aplicó una pintura anticorrosiva de alta resistencia (espesor de película seca 200 µm) y luego se pintaron dos manos de las diferentes pinturas antiincrustantes (70-80 µm de película seca). Se dejó secar 24 horas entre manos y un lapso similar después de aplicada la última capa, luego de lo cual los mencionados paneles se colocaron en los correspondientes bastidores de la balsa. Cada muestra se preparó y ensayó por duplicado.

## **RESULTADOS**

### **Acidez libre de los ligantes**

En la Tabla IV se incluyen los valores de acidez libre de los ligantes experimentales; los resultados están expresados como contenido de ácido abiético (por ciento en peso). Se ha registrado, para cada muestra, el valor inicial y luego de 3 y 5 horas de dispersión del óxido cuproso ya sea en presencia o en ausencia del material resinoso (resinato de calcio o resina colofonia).

Los **ligantes a base de resinato de calcio**, luego de finalizada su preparación (disolución de dicho compuesto en la mezcla solvente y posterior incorporación del plastificante), presentaron un contenido de ácido abiético de 7,6, 10,9 y 4,8 % en peso (relación resinato de calcio/caucho clorado 1/1, 2/1 y 1/2, respectivamente). Dichos resultados son los esperados si se considera que el resinato de calcio tiene un contenido

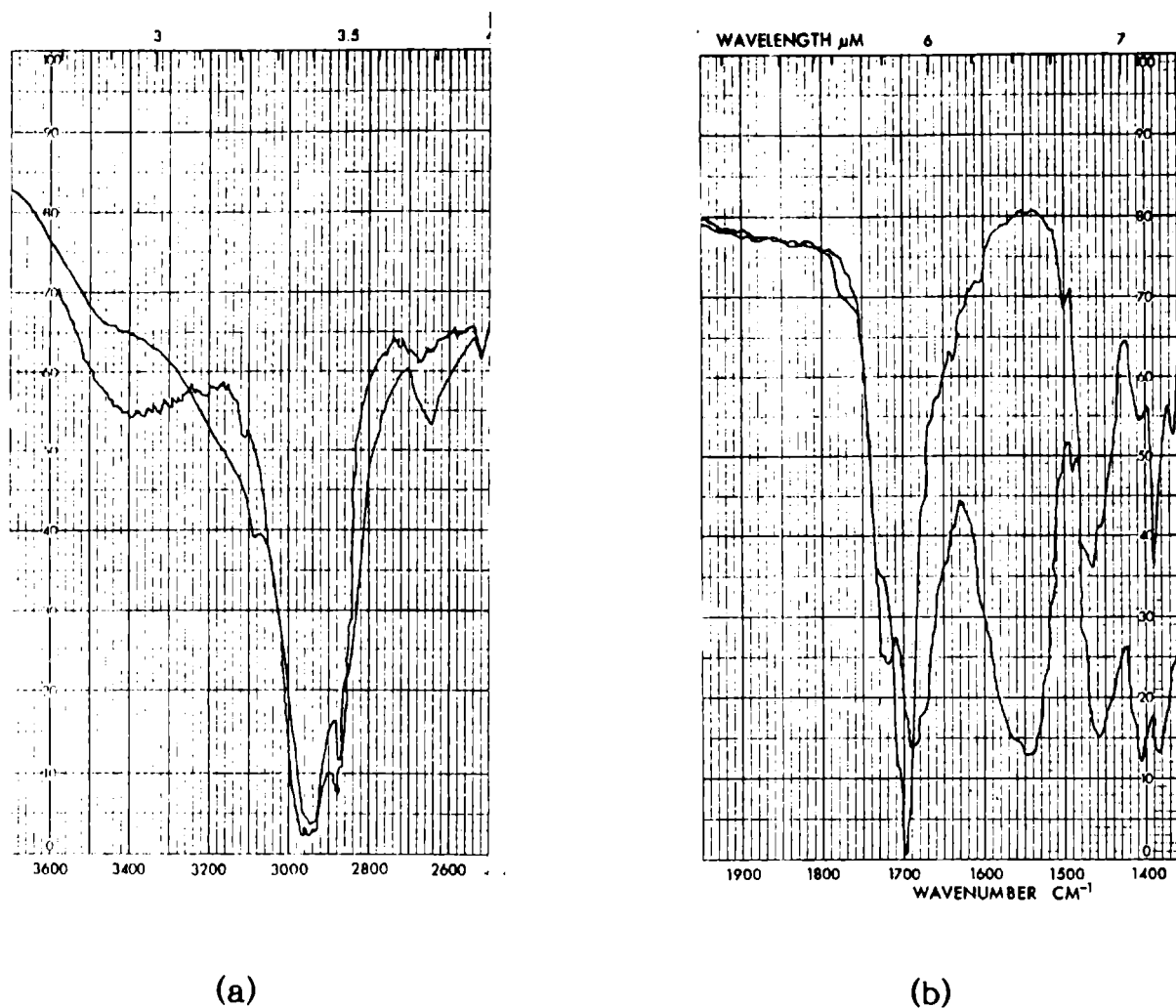


Fig. 1

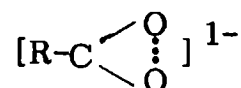
- a) En la zona de número de onda entre  $2800-3200\text{ cm}^{-1}$  se observa que el resinato de calcio presentó, con respecto a la resina colofonia, un adelgazamiento del rango de absorción atribuible al menor contenido de dímeros del ácido abiético.

En el número de onda  $3400\text{ cm}^{-1}$  apareció en la curva correspondiente al resinato de calcio el sobretono del pico presente a  $1720\text{ cm}^{-1}$ .

- b) En el número de onda  $1695\text{ cm}^{-1}$ , el resinato de calcio exhibió una menor absorción que la resina colofonia, ya que incluye en su composición un contenido más bajo de grupos carbonilo provenientes de la función ácida.

En el número de onda  $1720\text{ cm}^{-1}$ , sólo el resinato de calcio mostró un pico de absorción debido al grupo carbonilo del éster.

En el número de onda  $1540\text{ cm}^{-1}$ , se percibió sólo para el resinato de calcio un pico de absorción correspondiente al estiramiento del grupo



característico de las sales.

de 18,6 % de ácido abiético.

Cuando se dispersó el óxido cuproso (3 y 5 h) en presencia de resinato de calcio (muestras 1A a 4A) los valores oscilaron entre 14,0 y 14,7 % para el proceso de menor duración y entre 11,2 y 12,2 % cuando éste se extendió a 5 horas. Con los ligantes a base de resinato de calcio y caucho clorado, se registraron los siguientes valores: 6,6 y 6,3 % en la muestra 5A (relación resinato de calcio/caucho clorado 1/1), 9,2 y 8,4 % en la muestra 6A (relación 2/1) y 4,4 y 4,3 % en la muestra 7A (relación 1/2), los que en cada uno de los casos citados corresponden respectivamente a 3 y 5 horas de dispersión del tóxico. Algo similar ocurrió con las restantes muestras de la serie.

Cuando el óxido cuproso se dispersó en ausencia de material resinoso se constató que tanto en el caso de las muestras formuladas exclusivamente con resinato de calcio (1A a 4A) como cuando se emplearon los ligantes con caucho clorado en su composición no hubo prácticamente modificación de la acidez libre.

Cuando se trabajó con **ligantes a base de resina colofonia/caucho clorado** (relaciones 1/1, 2/1 y 1/2) se observó, inmediatamente después de preparados, una acidez libre alta (respectivamente 34,2, 48,4 y 21,5 % de ácido abiético). La determinación de la acidez libre en una muestra de la resina colofonia tipo WW empleada en este trabajo, permitió establecer un contenido de 17 % de material no saponificable.

En las determinaciones realizadas sobre los ligantes extraídos de las pinturas, luego de 3 y 5 horas de dispersión del óxido cuproso en presencia de la resina colofonia, se observó una muy significativa reducción de la acidez libre. En el caso de las muestras 5B a 7B se obtuvieron respectivamente los siguientes valores expresados como ácido abiético: 16,8, 23,0 y 11,0 % luego de 3 horas y 9,0, 11,9 y 6,2 % luego de 5 horas. Variaciones similares se determinaron en el caso de las muestras restantes de esta serie (8B a 16B).

También en este caso, cuando el óxido cuproso se dispersó en ausencia del material resinoso, no se observó una sensible disminución de la acidez libre de los ligantes extraídos de las pinturas.

### **Bioactividad de las pinturas antiincrustantes**

Los valores de fijación de "fouling" en los paneles de la balsa experimental luego de 11 y 26 meses de inmersión se presentan en las Tablas V y VI. La clave para la interpretación de las mismas se incluye al pie de la primera de las Tablas citadas. El valor 0 del panel sin fijación corresponde a 100 % de eficiencia; 0-1 a 90 % y 1 a 80 %. Este último se considera como límite de aceptación para una pintura antiincrustante, descartándose las muestras que presentan una mayor incrustación.

Los valores de fijación correspondientes a 26 meses se trataron estadísticamente con un diseño factorial del tipo  $2 \times 2 \times 2 \times 3 \times 4$  (96 muestras); cada muestra incluyó réplicas [15-17].

Los resultados del análisis estadístico, tanto en lo relativo al análisis simultáneo de todos los efectos como en el análisis por separado según

**TABLA IV.- CONTENIDO DE ACIDO ABIETICO, % EN PESO  
SOBRE LOS LIGANTES EXPERIMENTALES**

Pintura	Dispersión del Cu <sub>2</sub> O en presencia del material resinoso			Dispersión del Cu <sub>2</sub> O en ausencia del material resinoso		
	Inicial	3 h	5 h	Inicial	3 h	5 h
1A	18,6	14,7	12,2	18,6	18,4	18,6
2A	18,6	14,5	11,9	18,6	18,8	18,3
3A	18,6	14,3	11,6	18,6	18,5	18,1
4A	18,6	14,0	11,2	18,6	18,4	18,3
5A	7,6	6,6	6,3	7,6	7,3	7,2
6A	10,9	9,2	8,4	10,9	10,8	10,5
7A	4,8	4,4	4,3	4,8	4,8	4,7
8A	7,6	6,5	5,9	7,6	7,5	7,5
9A	10,9	9,1	8,2	10,9	10,9	10,7
10A	4,8	4,3	4,2	4,8	4,8	4,8
11A	7,6	6,4	5,9	7,6	7,7	7,6
12A	10,9	8,9	8,1	10,9	10,8	10,8
13A	4,8	4,2	4,1	4,8	4,5	4,7
14A	7,6	6,3	5,8	7,6	7,5	7,7
15A	10,9	8,8	7,4	10,9	10,9	10,7
16A	4,8	4,2	4,0	4,8	4,8	4,6
5B	34,2	16,8	9,0	34,2	34,5	34,0
6B	48,4	23,0	11,9	48,4	48,2	48,6
7B	21,5	11,0	6,2	21,5	21,7	21,3
8B	34,2	16,4	8,4	34,2	34,1	34,4
9B	48,4	22,8	11,6	48,4	48,2	48,4
10B	21,5	10,9	6,0	21,5	21,7	21,3
11B	34,2	16,4	8,5	34,2	34,0	34,2
12B	48,4	22,4	11,5	48,4	48,3	48,1
13B	21,5	10,8	5,8	21,5	21,7	21,2
14B	34,2	16,1	8,4	34,2	34,2	34,5
15B	48,4	22,1	10,5	48,4	48,3	48,4
16B	21,5	10,6	5,8	21,5	21,5	21,6

Muestras 1A a 16A, a base de resinato de calcio  
Muestras 5B a 16B, a base de resina colofonia

el material resinoso, se presentan globalmente en la Tabla VII. A través del mismo se intenta confirmar las hipótesis planteadas en la introducción, es decir se busca verificar si el empleo de resinato de calcio prolonga la vida útil de las pinturas, como consecuencia de la reducción registrada en las reacciones pigmento-ligante durante el proceso de elaboración.

Se observó una significativa influencia (prueba de Fisher positiva) de los efectos principales tipo material resinoso, relación material resinoso/caucho clorado, contenido de ligante, orden de incorporación de algunos componentes (material resinoso y óxido cuproso) y tiempo de dispersión del tóxico sobre la bioactividad.

Analizando los valores medios resultantes del tratamiento estadístico se deduce que **las pinturas antiincrustantes de mayor eficiencia, luego de 26 meses de inmersión, fueron las elaboradas con resinato de calcio**, con contenidos de ligante de 27,4, 31,9 ó 36,6 % (eficiencia similar), con una relación material resinoso/caucho clorado 2/1 en peso, y preparadas dispersando el tóxico durante 3 horas en ausencia del resinato de calcio.

El hecho que el tratamiento estadístico indicara que las pinturas más eficientes fueron las que incluían resinato de calcio en su composición con dispersión del tóxico durante 3 horas en ausencia de dicho compuesto, no resultó concordante con la poca significativa reducción observada en los valores de acidez libre (índice de un mínimo avance de las reacciones de neutralización) cuando el tóxico se dispersó durante 3 y 5 horas en presencia del resinato de calcio. Por ello **se efectuó un análisis estadístico empleando un diseño factorial por separado según el tipo de material resinoso.**

Esta segunda etapa del análisis permitió establecer, para las muestras que incluyeron resinato de calcio en su composición (1A a 16A), que las variables vinculadas a la tecnología de elaboración (orden de incorporación de dicho material y tiempo de dispersión) no presentaron ascendencia significativa sobre la bioactividad (prueba de Fisher negativa) y que en cambio las variables de composición (contenido de ligante y relación resinato de calcio/caucho clorado) influyeron en forma manifiesta sobre las propiedades biocidas.

Para las muestras a base de resinato de calcio los mejores resultados después de 26 meses de inmersión (ensayo en balsa en el área elegida para este estudio) correspondieron a valores de contenido de ligante de 27,4, 31,9 ó 36,6 % (similar eficiencia) y a la relación resinato de calcio/caucho clorado 2/1 (muestras 9A, 12A y 15A).

En lo referente a las **formulaciones con ligante a base de resina colofonia/caucho clorado**, el análisis estadístico permitió deducir que tanto los efectos vinculados a la elaboración como a la composición tienen una relación muy estrecha con la eficiencia tóxica observada en la balsa experimental.

Las muestras de mayor eficiencia, luego de 26 meses de inmersión, fueron las elaboradas con cualquiera de los tres niveles más altos de ligante considerados, y con la relación resina colofonia/caucho clorado 2/1. Cabe mencionar que con respecto a estas variables de formulación,

TABLA V.- FIJACION DE FOULING, MUESTRAS ELABORADAS CON RESINATO DE CALCIO (\*)

	1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8A	9A	10A	11A	12A	13A	14A	15A	16A
Dispersión del Cu <sub>2</sub> O en presencia de resinato de calcio:																
3 h de dispersión:																
11 meses de inmersión...	2	0-1	0	0	2	1	3	0	0	2	0	0	1-2	0	0	2-3
26 meses de inmersión...	2-3	0-1	0-1	0	3	1-2	3-4	0-1	0	3	0-1	0	3	0-1	0	3-4
5 h de dispersión:																
11 meses de inmersión...	1-2	0-1	0	0	2	1-2	3	0-1	0	2-3	0	0	2-3	0	0	2
26 meses de inmersión...	2-3	1	1	0	2-3	2	3-4	1	0	3	0-1	0	3-4	0-1	0	3
Dispersión del Cu <sub>2</sub> O en ausencia de resinato de calcio:																
3 h de dispersión:																
11 meses de inmersión...	1-2	0-1	0	0	1-2	1	2-3	0	0	2-3	0	0	2	0	0	2
26 meses de inmersión...	3	1	0-1	0	2	2	3	0-1	0	4	0-1	0	3	0-1	0	3
5 h de dispersión:																
11 meses de inmersión...	2	0	0	0	2	1	2-3	0-1	0	2-3	0	0	2-3	0	0	3
26 meses de inmersión...	3	0-1	0-1	0	2-3	2	3	1	0	3	1	0	3	1	0	3-4

\* Clave de la Tabla: 0, panel sin fijación; 0-1, muy poco; 1, poco; 2, escaso; 3, regular; 4 abundante; 5, panel totalmente incrustado (los valores consignados corresponden al promedio de las observaciones realizadas sobre dos paneles, frente y dorso).

TABLA VI- FIJACION DE FOULING, MUESTRAS ELABORADAS CON RESINA COLOFONIA (\*)

	5B	6B	7B	8B	9B	10B	11B	12B	13B	14B	15B	16B
Dispersión del Cu <sub>2</sub> O en presencia de resina colofonia:												
3 h de dispersión:												
11 meses de inmersión .....	1-2	0-1	3-4	0-1	0	1-2	0-1	0	1-2	0	0-1	3
26 meses de inmersión .....	3	1-2	4	1	0	3	1	0	2-3	0	1	3-4
5 h de dispersión:												
11 meses de inmersión .....	4-5	3	5	2-3	1-2	5	2	1-2	4-5	2	0-1	3-4
26 meses de inmersión .....	5	3-4	5	3-4	2-3	5	3-4	2-3	5	3	1-2	5
Dispersión del Cu <sub>2</sub> O en ausencia de resina colofonia:												
3 h de dispersión:												
11 meses de inmersión .....	2	0-1	2-3	0	0	1-2	0	0	2	0	0	1-2
26 meses de inmersión .....	2-3	1-2	3	0	0	2-3	0-1	0-1	2	0-1	0	2
5 h de dispersión:												
11 meses de inmersión .....	2-3	0-1	2-3	0	0	0-1	0	0	1-2	0	0	1
26 meses de inmersión .....	3	2	3	0-1	0	1-2	0-1	0	2-3	0-1	0-1	2

\*Clave de la Tabla: similar a la Tabla V.

**TABLA VII.- ANALISIS ESTADISTICO**

**1. Análisis simultáneo de todos los efectos**

Naturaleza del efecto	Tipo de efecto	Influencia sobre la bioactividad
Variables de composición	Tipo de material resinoso	significativa
	Relación material resinoso/caucho clorado	significativa
	Contenido de ligante	significativa
Variables de elaboración	Orden de incorporación del material resinoso	significativa
	Tiempo de dispersión	significativa

**2. Análisis por separado según el tipo de material resinoso**

Naturaleza del efecto	Tipo de efecto	Influencia sobre la bioactividad
<b>2.1 Resinato de calcio</b>		
Variables de composición	Relación resinato de calcio/caucho clorado	significativa
	Contenido de ligante	significativa
Variables de elaboración	Orden de incorporación del resinato de calcio	no significativa
	Tiempo de dispersión	no significativa
<b>2.2 Resina colofonia</b>		
Variables de composición	Relación resina colofonia/caucho clorado	significativa
	Contenido de ligante	significativa
Variables de elaboración	Orden de incorporación de la resina colofonia	significativa
	Tiempo de dispersión	significativa

la conclusión es similar a la obtenida en el caso de las muestras con resinato de calcio en el caso del análisis por separado del efecto del tipo de material resinoso y también cuando se analizaron todos los efectos simultáneamente.

Con respecto a las variables relacionadas con la tecnología de elaboración el mejor medio para la dispersión es aquél que no incluye la resina colofonia (no se observaron diferencias significativas en el caso del resinato de calcio), conjuntamente con el menor tiempo de dispersión del óxido cuproso (3 horas). Lo expuesto concuerda con lo establecido a través del análisis factorial que incluyó la totalidad de los efectos estudiados.

## CONCLUSIONES

1. Los resultados del análisis factorial por separado de las muestras basadas en **resinato de calcio**, al indicar que los efectos vinculados con la tecnología de elaboración no influyeron significativamente sobre la bioactividad, resultan congruentes con la poca significativa modificación del valor de acidez libre del ligante registrada cuando el óxido cuproso fue dispersado durante 3 ó 5 horas en ausencia o presencia de resinato de calcio. Esto confirma una de las hipótesis planteadas e indica que al no producirse reacciones pigmento-ligante no se modifica la composición y la bioactividad prevista por el formulador.

2. En el caso de las muestras a base de **resina colofonia**, los resultados del análisis factorial por separado concuerdan con lo esperado como consecuencia de las determinaciones de acidez libre en las diferentes etapas del proceso. Cuando la dispersión del óxido cuproso se efectuó en presencia de resina colofonia se observó una significativa disminución de la acidez libre del ligante (hecho que se acentuó en las muestras con mayor tiempo de dispersión), lo que señala una importante formación de resinatos metálicos (incluyendo resinato cúprico), de muy baja velocidad de disolución en el agua de mar; se modifica así la composición de las muestras y en consecuencia su efectividad.

En cambio, para las mismas formulaciones a base de resina colofonia pero donde la dispersión del óxido cuproso se desarrolló en ausencia de dicha resina soluble, los valores de acidez libre no presentaron una reducción tan significativa como la registrada en el caso anterior y en consecuencia la bioactividad no se vio sensiblemente afectada.

3. El **empleo de resinato de calcio** (3 ó 5 horas de dispersión del óxido cuproso, en presencia o ausencia de dicho material resinoso) en reemplazo de la resina colofonia (3 horas de dispersión del tóxico, en ausencia de la resina) condujo a pinturas de similar eficacia. Sin embargo, la utilización del resinato de calcio simplificó notablemente la tecnología de elaboración de las pinturas, ya que no requirió un control exhaustivo del tiempo de dispersión del óxido cuproso ni tampoco la solubilización por separado de la resina en la mezcla solvente y su posterior incorporación a la composición luego de finalizada la dispersión de los pigmentos.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Departamento Talleres Generales y al Laboratorio de la Base Naval Puerto Belgrano su colaboración en las experiencias en balsa; a la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CIC), Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Secretaría de Ciencia y Técnica (SECYT) y Servicio Naval de Investigación y Desarrollo (SENID) por el apoyo económico; y al Lic. R. Pérez Duprat por la confección e interpretación de los espectros en el infrarrojo.

## BIBLIOGRAFIA

- [ 1 ] Giúdice, C.A., del Amo, B., Rascio, V., Sánchez, R.- J. Coatings Technol., **55** (697), 23 (1983).
- [ 2 ] Rascio, V., Giúdice, C.A., Benítez, J.C., Presta, M.- J. Oil Col. Chem Assoc., **62** (8), 282 (1979).
- [ 3 ] Rascio, V., Giúdice, C.A., Benítez, J.C.- Proc. 8th Int. Congress on Metallic Corrosion, Mainz, West Germany, II, 1353 (1981).
- [ 4 ] Giúdice, C.A., del Amo, B., Rascio, V., Sindoni, O.- J. Coat. Technol., **58** (733), 45 (1986).
- [ 5 ] del Amo, B., Giúdice, C.A., Rascio, V., Sindoni, O.- J. Oil Col. Chem. Assoc., **69** (7), 78 (1986).
- [ 6 ] Heslop, R. B., Robinson, P.L.- Inorganic Chemistry. Elsevier Publishing Company, Amsterdam, Holanda (1962).
- [ 7 ] De la Court, F.H., De Vries, H.J.- J. Oil Col. Chem. Assoc., **56** (8), 388 (1973).
- [ 8 ] Partington, A., Dunn, P.F.- Paint Technology, **26** (6), 14 (1962).
- [ 9 ] Partington, A.- Paint Technology, **28** (3), 24 (1964).
- [ 10 ] Giúdice, C.A., Benítez, J.C.; Rascio, V., Presta, M.- J. Oil Col. Chem. Assoc., **63** (4), 153 (1980).
- [ 11 ] del Amo, B., Giúdice, C.A., Rascio, V.- J. Coatings Technol., **56** (719), 63 (1984).
- [ 12 ] Bastida, R., Spivak, E., L'Hoste, S., Adabbo, H.- Corrosión y Protección, **8** (8-9), 11 (1977).
- [ 13 ] Bastida, R., Spivak, E., L'Hoste, S. Adabbo, H.- Corrosión y Protección, **8** (8-9), 33 (1977).
- [ 14 ] Bastida, R., Lichstchein, V.- Corrosión y Protección, **10** (3-4), 7 (1979).
- [ 15 ] Li, J.C.R.- Statistical Inference. Edwards Brothers, Michigan, EE.UU. (1964).
- [ 16 ] Duckworth, W.E.- Statistical Techniques in Technological Research Mathuen & Co. Ltd., London (1968).
- [ 17 ] Box, G.E.P., Hunter, W.G., Stuart Hunter, J.- Statistics for Experimenters. John Wiley & Sons, Inc., New York, EE.UU. (1978).

**APLICACION DE LA TECNICA DE IMPULSO COULOSTATICO PARA  
LA EVALUACION DE SUSTRATOS METALICOS CON CUBIERTAS DE  
PINTURAS EN AGUA DE MAR ARTIFICIAL**

**A. R. Di Sarli\*, R. M. Aldasoro\*\*, G. F. Paús\*\* y J. J. Podestá\*\***

- \* Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas (CIDE-PINT), 52 entre 121 y 122, (1900) La Plata, Argentina.**
- \*\* Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Casilla de Correo 16, Suc. 4, (1900) La Plata, Argentina.**



## **SUMMARY\***

A technique of coulstatic impulse as an accelerated, non destructive and repetitive test to determine the anticorrosive properties of systems constituted by metal substrate/paint scheme/electrolytic solution was implemented together with an equivalent electric circuit which represents the interface studied.

The systems employed were several dummy cells and a steel sheet coated with two types of paints which was submerged in sea water. Experimental results obtained for both systems perturbed with similar and minimum electric charges were quite resembling and reproducibles. Besides, they were close fitted with the results arising from the calculus using the theoretical resolution of the equivalent electric circuit.

The technique promise of being able to differentiate, by means of a simple, rapid and non destructive electrochemical method, the corrosion protective properties of different organic coatings supported by a metallic substrate and in the contact with an aggressive electrolytic medium.

\* Di Sarli, A.R., Aldasoro, R.M., Paús, G.F., Podestá, J.J.- Application of the coulstatic impulse technique for the evaluation of metallic substrates with paint coatings in artificial sea water. CIDEPINT-Anales, 19 (1988).



## INTRODUCCION

El empleo de técnicas electroquímicas para el estudio del comportamiento de sustratos metálicos con cubiertas de tipo orgánico en contacto con diferentes medios agresivos ha merecido, en los últimos años, especial atención.

Las técnicas inicialmente usadas aplicaban señales de corriente continua con resultados muchas veces inciertos por el tipo de ensayo (destrutivo o no destructivo), de acuerdo a la perturbación del sistema [1]. Un estudio crítico de estas técnicas ha sido recientemente analizado por Walter [2].

En la última década, el desarrollo de la instrumentación adecuada para la medida de la impedancia como ensayo acelerado de sustratos metálicos con diferentes esquemas de pinturas permitió un mejor conocimiento de la degradación de las superficies recubiertas, la postulación de los mecanismos de los procesos de corrosión metálica a través de la membrana y de los cambios en las propiedades fisicoquímicas de esta última. Un completo resumen de la aplicación de esta técnica con corriente alterna en un amplio espectro de frecuencias y de las limitaciones en la interpretación de las modificaciones de los diagramas de Nyquist y de Bode con el tiempo de inmersión fue publicado por Walter [3].

El objetivo del presente trabajo fue implementar la técnica de impulso coulométrico [4-7] como ensayo acelerado, no destructivo y repetitivo para un sistema constituido por acero/esquema de pintura/agua de mar artificial; postular un modelo de circuito equivalente de la interfase cuya resolución analítica fue obtenida y finalmente, con los transitorios medidos por la inyección de carga en los sistemas real o de celda fantasma, se determinaron por computación los valores circuitales que fueron comparados con los obtenidos utilizando la técnica de impedancia faradaica.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Preparación de los electrodos

Se emplearon chapas de acero SAE 1020 de 20 x 8 x 0,2 cm, de la siguiente composición porcentual, en peso: C, 0,18; Si, 0,02; Mn, 0,58; S, 0,03; P, 0,03; siendo el resto Fe. La superficie fue arenada al grado SA 2½ (Norma SIS 05 59 00/1967). El perfil de rugosidad de la superficie fue determinado mediante un rugosímetro Hommel Tester P2-MZ y registrado gráficamente, obteniéndose un valor promedio de 24 µm.

Las chapas arenadas fueron desengrasadas con tolueno en fase vapor y luego recubiertas con pinturas intermedia y de terminación (Tabla I), aplicadas con un extendedor de acero inoxidable.

El espesor total del recubrimiento (c.a 30 µm) se obtuvo a través

TABLA I

## FORMULACION DE LAS PINTURAS (COMPOSICION QUIMICA g/100 g)

COMPONENTES	PINTURA INTERMEDIA	PINTURA TERMINACION
Barniz fenólico (80 % sólidos)	12,2	12,2
Caucho clorado (grado 20)	9,7	9,7
Parafina clorada (42 %)	4,1	4,1
Tolueno/Aromasol H (4/1)	25,0	25,0
Aluminio en polvo	24,5	—
Oxido de hierro rojo	24,5	—
Dióxido de titanio (rutilo)	—	24,5
Barita	—	24,5

de sucesivas aplicaciones, con períodos de secado de 24 horas entre cada capa.

Para evitar la contaminación de la cubierta, fundamentalmente por la acción del polvo atmosférico, las probetas se mantuvieron dentro de un desecador a temperatura ambiente.

El espesor de película seca se midió por medio de un dispositivo electromagnético, utilizando como referencia una superficie arenada desnuda y patrones de espesor conocido.

### **Celdas electroquímicas**

La celda de polarización estuvo formada por un tubo de PVC de 10 cm de longitud, 4,2 cm de diámetro interno y 4,4 cm de diámetro externo fijado a la superficie pintada por medio de un sellador epoxídico. El área geométrica de la celda fue 13,85 cm<sup>2</sup>.

Se utilizó como contraelectrodo una barra de grafito de 0,5 cm de diámetro externo colocada axialmente.

### **Electrolito**

Se empleó agua de mar artificial preparada según norma ASTM D-1141-65 (sin metales pesados) y con pH 8,2.

### **Medidas electroquímicas**

#### **a) Técnica coulóstática o de pulso de carga**

El método implica la inyección de una cantidad de carga ( $q$ ) conocida en el electrodo de trabajo para apartarlo de su potencial espontáneo y el registro de la curva de relajación del sobrepotencial  $\eta(t)$  para su análisis.

El circuito eléctrico utilizado se muestra en la Fig. 1. Para cargar el capacitor ( $C_1$ ) con un potencial conocido se usó la fuente de corriente continua (DCPS), manteniendo el relay (Re) en la posición 1. Antes de proporcionar la carga al electrodo de trabajo (WE), se canceló la diferencia de potencial entre WE y el contraelectrodo (CE) mediante el empleo de un potenciómetro compuesto por un resistor variable (VR) y una batería ( $B_1$ ); así se logró que el registro sea sólo el del sobrepotencial  $\eta(t)$ , cuando Re está en la posición 2.

Con el objeto de aumentar la sensibilidad del sistema de medida, aumentando la impedancia de entrada y reduciendo la perturbación ( $q$ ) al mínimo, se utilizó un amplificador con una ganancia = 22. El amplificador operacional (OA) fue seleccionado de un lote de nueve unidades con diferentes características, usándose finalmente un LF355H con un ancho de banda limitado por  $C_2$  a 400 Hz ( $R_2C_2 = 400$  microsegundos) y un ruido aleatorio de 25  $\mu$ V pico a pico.

La perturbación debida al ancho de banda puede ser corregida mediante la siguiente ecuación:

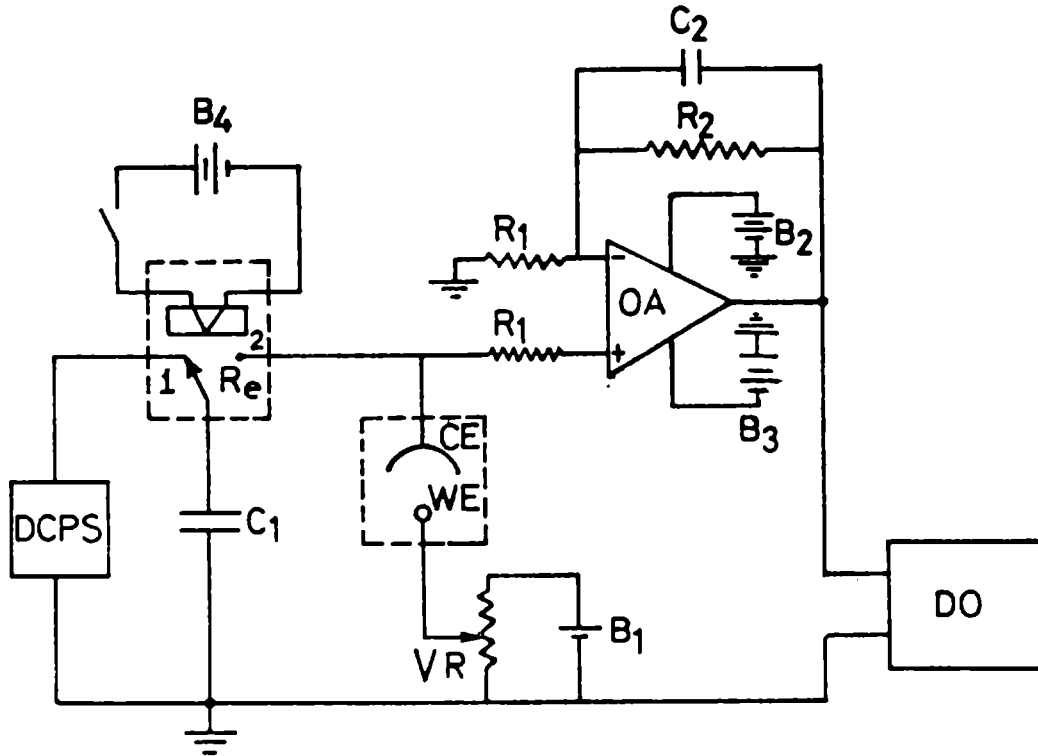


Fig. 1.- Circuito utilizado

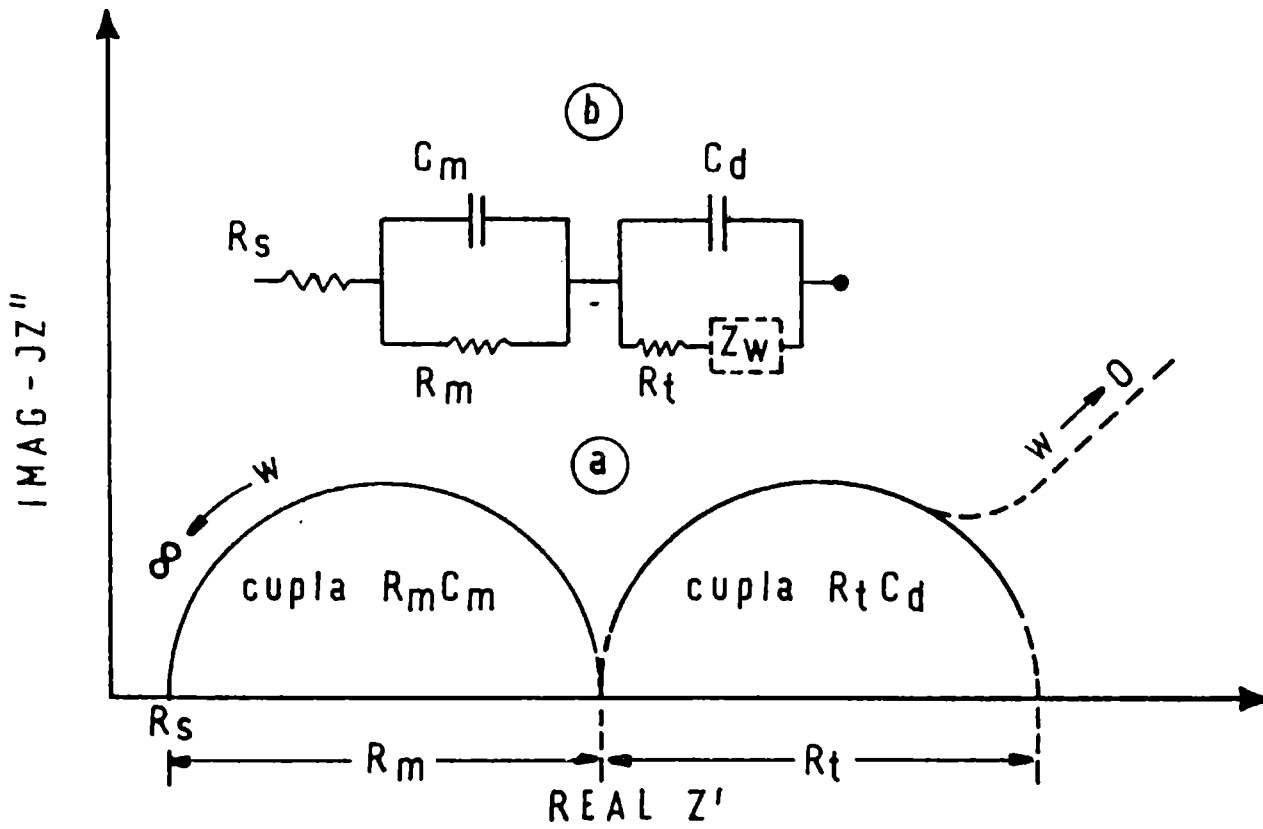


Fig. 2.- Representación esquemática del diagrama de Nyquist (a) y del modelo de circuito equivalente (b)

$$(RC) \text{ corregido} = \sqrt{(RC)^2 \exp - (R_2 - C_2)^2} \quad (1)$$

Para superar los problemas de ruidos y capacidades espurias, la celda a medir fue colocada en una caja con aislación eléctrica con conexiones de cable coaxil, tan corto como fue posible, entre la celda y los instrumentos de medida, para reducir la capacidad residual.

Las curvas sobrepotencial  $\eta(t)$  - tiempo (t) se registraron en un osciloscopio digital (DO) Explorer IIIA de Nicolet Instruments.

### b) Técnica de impedancia

El módulo de impedancia  $|Z|$  y el ángulo de fase ( $\phi$ ) fueron medidos, en el potencial de corrosión, en el intervalo de frecuencias 5 a  $5 \cdot 10^5$  Hz con un medidor del vector impedancia Hewlett Packard 4800A.

Los datos obtenidos con las técnicas a) y b) fueron procesados en una computadora Olivetti P6060, usando un juego de programas desarrollados en el laboratorio.

Todos los ensayos fueron realizados a temperatura ambiente.

## DESCRIPCION Y DISCUSION DE RESULTADOS

El modelo de circuito equivalente para la interfase metal/pintura/electrolito debe considerar, además de lo comúnmente usado para representar la interfase metal/electrolito, los parámetros propios de la cubierta orgánica.

Muchos son los modelos propuestos [8-20] de acuerdo a considerar la presencia de poros con penetración de electrolito, imperfecciones de la cubierta orgánica, zonas de la película con diferentes propiedades de humectación, curado imperfecto del polímero, etc.

El modelo elegido en este caso resulta de la respuesta de la celda real (acero/esquema de pintura/agua de mar artificial) con medidas de impedancia en función del tiempo de inmersión, en la cual los parámetros obtenidos respondían, en primera aproximación, a un sistema sin defectos en el recubrimiento [11-14].

En la Fig. 2 se representa esquemáticamente la respuesta de acuerdo al diagrama de Nyquist (a) y el modelo de circuito equivalente (b), donde se considera a la película como un dieléctrico real incluyendo a la impedancia de Warburg ( $Z_w$ ), la que no fue considerada en los cálculos analíticos ni en la celda fantasma, debido a que su aporte en el transitorio coulóstático de los sistemas reales estudiados fue un efecto de segundo orden a tiempos grandes y amplitudes pequeñas. La Fig. 3 muestra la dependencia lineal de  $\eta(t)$  vs  $\log t$ , la que correspondería a un proceso de tipo difusional [21].

En base al circuito equivalente seleccionado se armaron celdas fantasmas con diferentes valores de  $R_s$ ,  $R_m$ ,  $R_t$ ,  $C_m$  y  $C_d$  medidos con

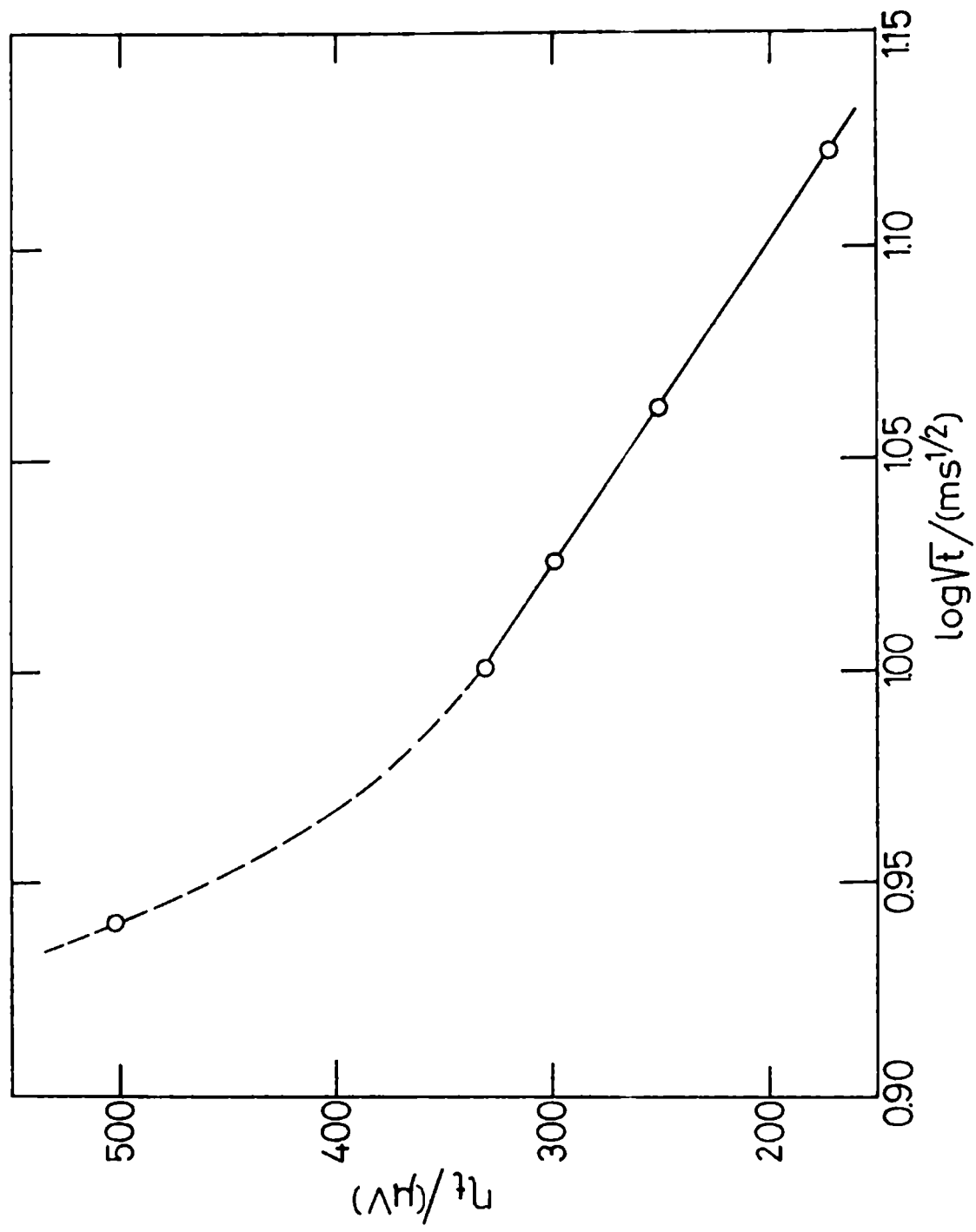


Figura 3.- Relación  $n(t)$  con  $\log \sqrt{t}$  en la celda real ( $q=0,78 \cdot 10^{-9}C$ )

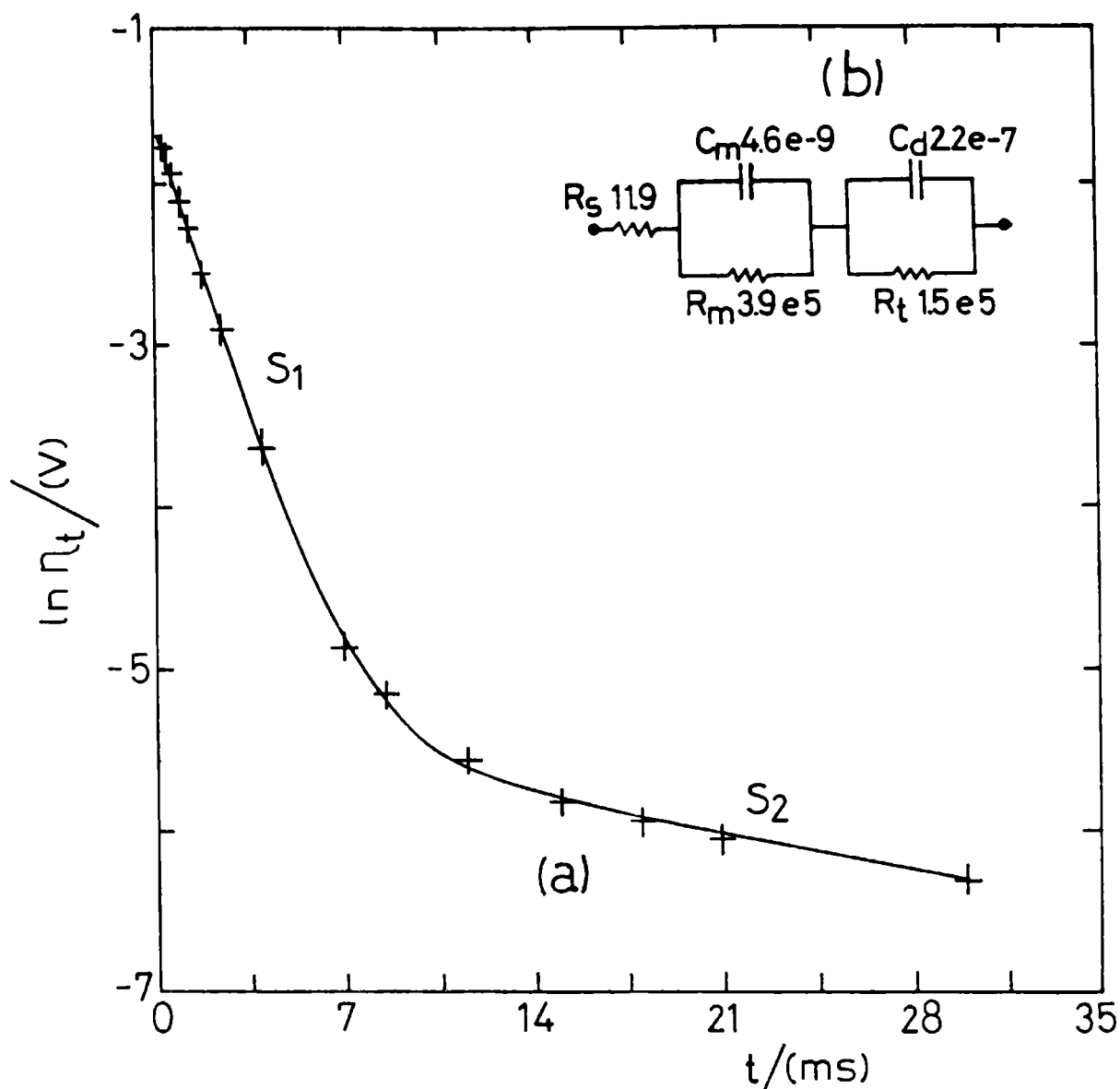


Fig. 4.- (a) Gráfico de  $\ln \eta(t)$  vs  $t$  de la celda fantasma con los valores indicados en (b) ( $q = 1,02 \cdot 10^{-9} C$ ) +: curva experimental; — curva teórica

un puente Muirhead con tolerancia del 0,5 % operando a 1 KHz en las medidas de capacidad y como puente de Wheatstone en las medidas de los resistores.

Los capacitores usados no sólo en las celdas fantasmas sino también en el coulóstato fueron de poliéster debido a la histéresis mínima que, comparado con otros materiales dieléctricos, presenta este material polimérico con la intención de reducir al mínimo la distorsión de la constante de tiempo de la descarga [6]. Los parámetros obtenidos de la relajación  $\eta(t)$  de cada sistema pasivo, sujeto a un determinado y conocido pulso de carga, fueron comparados con los calculados teóricamente empleando el tratamiento matemático del Apéndice I.

La Fig. 4 (a) muestra un gráfico típico ( $\ln \eta(t)$  vs  $t$ ), obtenido por computación para los valores de la celda fantasma indicados en 4 (b).

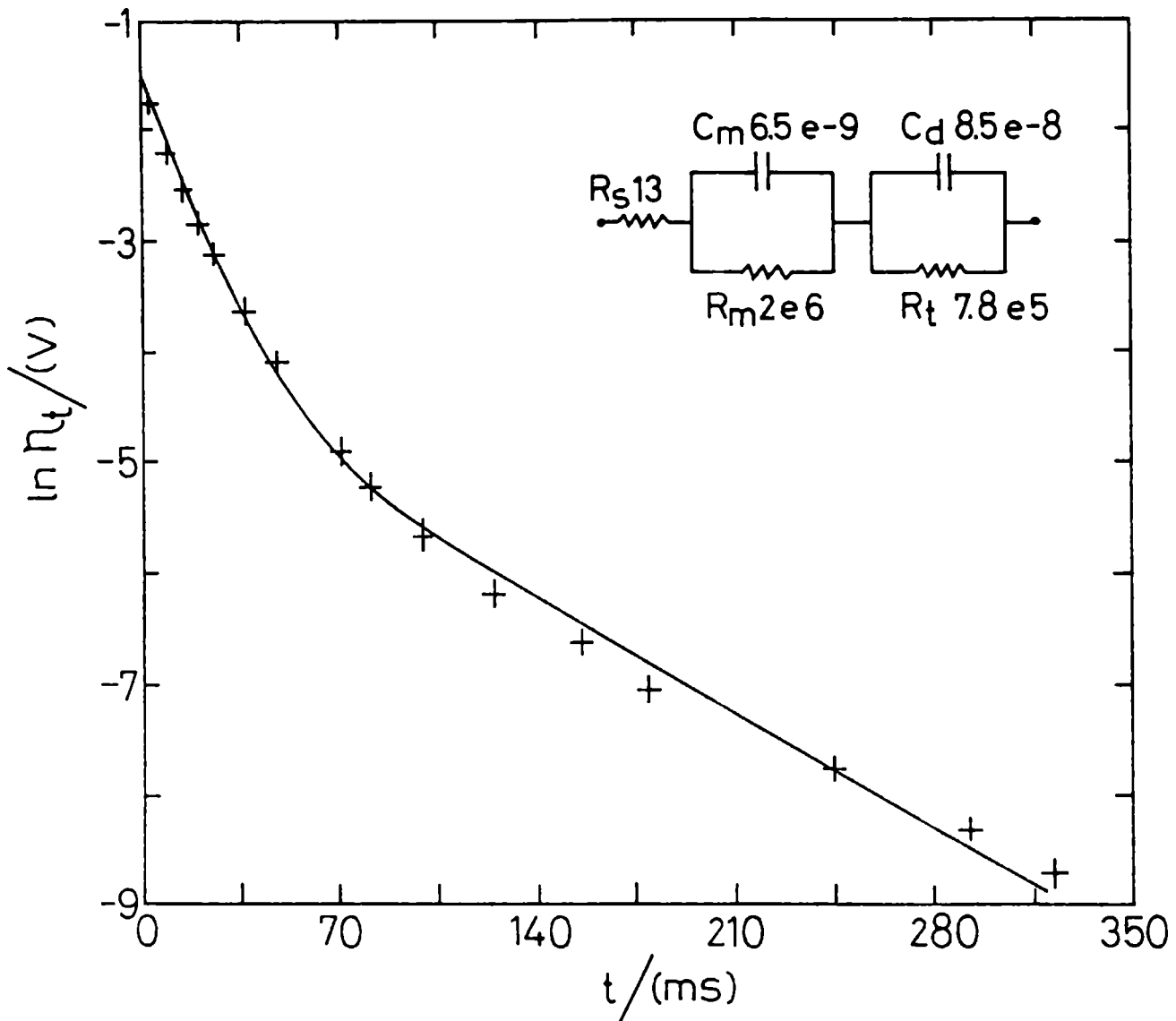


Fig. 5.- Gráfico de  $\ln \eta(t)$  vs  $t$  de la celda real ( $q = 1,02 \cdot 10^{-9} \text{ C}$ ); 80 días de inmersión a temperatura ambiente (los valores de los parámetros indicados en el circuito equivalente fueron obtenidos por el método de iteración). +: curva experimental; — curva teórica

En ella se observa la definición de dos pendientes ( $S_1$  y  $S_2$ ) las cuales, de acuerdo con la teoría del modelo de circuito equivalente adoptado, corresponden a:

$$S_1 \equiv (R_m C_m)^{-1} \quad \text{y} \quad S_2 = (R_t C_d)^{-1} \quad (2)$$

Mediante la extrapolación a  $t = 0$  se pueden obtener los valores de  $\eta_{0,m}$  y  $\eta_{n,F}$  (Apéndice II).

El gráfico de  $\ln \eta(t)$  vs  $t$  para un sistema real con 80 días de inmersión y la inyección de una carga ( $q = 1,02 \times 10^{-9} \text{ C}$ ), se muestra en las Figs. 5 y 6, junto con los parámetros calculados por los métodos

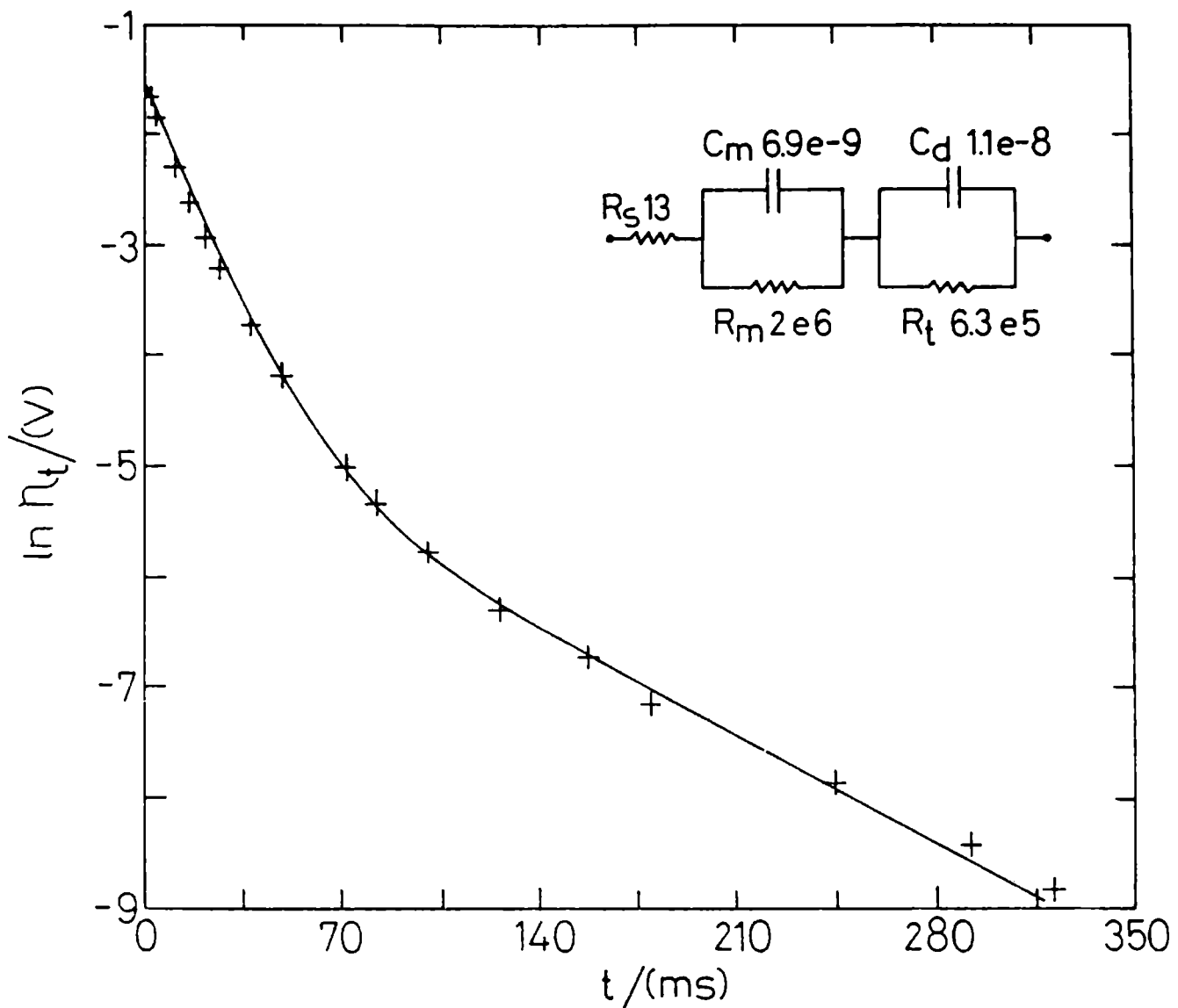


Figura 6.- Gráfico de  $\ln \eta(t)$  vs  $t$  de la celda real ( $q = 1,02 \cdot 10^{-9}C$ ; 80 días de inmersión a temperatura ambiente. Los valores de los parámetros indicados en el circuito equivalente fueron obtenidos por el método de las pendientes. +: curva experimental; — curva teórica

de iteración y pendientes, respectivamente (Apéndices II y III).

Es importante mencionar que en la celda fantasma, los valores experimentales del  $\ln \eta(t)$  a tiempos largos se apartan de la típica ley exponencial de una descarga RC, siendo atribuido este efecto a la absorción dieléctrica característica de los dieléctricos plásticos [22-24].

La Tabla II muestra los valores de la velocidad de corrosión instantánea calculados con  $R_t$  (Apéndice IV), los cuales concuerdan con los medidos usando técnicas con corriente alterna [25]. Los valores de  $R_m$  y  $C_m$ , obtenidos con las medidas de impedancia, fueron  $R_m = 1,43 \times 10^6 \Omega$  y  $C_m = 9 \times 10^{-9} F$ , muy similares a los mostrados en las Figs. 5 y 6, resultantes de la técnica coulóstática.

TABLA II

Valores de la velocidad de corrosión instantánea ( $A \text{ cm}^{-2}$ ) del metal recubierto; 80 días de inmersión y temperatura ambiente, Apéndice IV).

CALCULADA POR	i <sub>corr.app</sub>		i <sub>corr.loc</sub>	
	( $A \text{ cm}^{-2}$ )	$\text{mmy}^{-1}$	( $A \text{ cm}^{-2}$ )	$\text{mmy}^{-1}$
Iteración (APENDICE II)	$1,2 \times 10^{-9}$	$3,9 \times 10^{-6}$	$5,1 \times 10^{-5}$	0,17
Pendientes (APENDICE III)	$1,5 \times 10^{-9}$	$4,9 \times 10^{-6}$	$6,0 \times 10^{-5}$	0,20

## CONCLUSIONES

- El método coulométrico es una técnica de relajación fácilmente aplicable a sistemas con alta impedancia tales como los metales recubiertos con pinturas.

- Las medidas pueden ser realizadas en lapsos mucho más cortos que con la técnica de impedancia.

- La ventaja del método es que la variación del sobrepotencial se mide aplicando una corriente mínima entre los electrodos de trabajo y auxiliar. Esta perturbación mínima del sistema permite la realización de ensayos repetidos para establecer la confiabilidad de los resultados.

- La instrumentación de las medidas resulta muy simple.

- Las propiedades fisicoquímicas de las membranas y la velocidad de corrosión instantánea del sustrato metálico pueden ser fácilmente evaluadas a partir de los valores de  $R_m$ ,  $C_m$ ,  $R_t$  y  $C_d$  determinados por este método.

- Se continúan en la actualidad estas experiencias con otros sistemas recubiertos y sumergidos en diversos medios agresivos. Dichas experiencias contemplan el empleo de varios circuitos equivalentes.

## Agradecimientos

Este proyecto fue apoyado financieramente por el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas y por la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires. Los autores agradecen en particular al Sr. Jorge F. Meda por su aporte en la realización de programas para alta, baja y modificación de datos, así como la tarea relativa a la elección de algoritmos de ajuste, todo lo cual permitió el cálculo de los parámetros del modelo.

## BIBLIOGRAFIA

- [ 1 ] Wolstenholme, J.- **Corros. Sci.** **13**, 521 (1973).
- [ 2 ] Walter G. W.- **Corros. Sci.**, **26**, 39.(1986).
- [ 3 ] Walter G. W.- **Corros. Sci.**, **26**, 681 (1986).
- [ 4 ] Berzins, T., Delahay P.- **J. Am. Chem. Soc.**, **77** , 6448 (1955).
- [ 5 ] Delahay P.- **J. Phys. Chem.** **66**, 2204 (1962).
- [ 6 ] Delahay, P., Aramata A.- **J. Phys. Chem.**, **66**, 2208 (1962).
- [ 7 ] Reinmuth W. H.- **Anal. Chem.**, **34**, 1272, (1962).
- [ 8 ] Mikhailovskii, Yu. N., Leonov, V. V., Tomashov N. D.- **Korr. Met. and Spanov.** British Lending Library Translation, 202 (1965).
- [ 9 ] Beaunier, L., Epelboin, I, Lestrade, J. C., Takenouti H.- **Surface Technol.**, **4** , 237, (1976).
- [10] Scantlebury, J. C., Ho K. N.- **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, **62**, 89 (1979).
- [11] Walter, G. W.- **J. Electroanal. Chem.**, **118**, 259 (1981).

- [12] Piens, M., Verbist, R.- **Corrosion Control by Organic Coatings**, (Ed. H. Leidheiser, Jr.), NACE, Houston, p. 32 (1981).
- [13] Mansfeld, F., Kendig, M. W., Tsai, S.- **Corrosion**, **38**, 378 (1982).
- [14] Kendig, M. W., Mansfeld, F., Tsai, S.- **Corros. Sci.**, **23**, 317 (1983).
- [15] Woemwell, F., Brasher, D. M.- **J. Iron Steel Inst.**, **164**, 141 (1950).
- [16] Kendig, M. W., Leidheiser, H. Jr.- **J. Electrochem. Soc.**, **123**, 982 (1976).
- [17] Szauer, T.- **Progr. Org. Coatings**, **10**, 171 (1982).
- [18] Rammelt, U., Reinhardt, G., Rammelt, K.- **J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.**, **180**, 327 (1984).
- [19] Narain, S., Bonanos, N., Hocking, M.G.- **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, **66**, 49 (1983).
- [20] Potente, H., Stoll, F.- **Farbe U. Lack**, **81**, 701 (1975).
- [21] Bockris, J. O'M., Reddy, A. K.- **Modern Electrochemistry**, Vol. 2, Macdonald, London (1970).
- [22] Bogoroditskii, N. P., Pasynkov, V. V.- **Properties of Electronic Materials**, Boston Tech. Publishers Inc., Bristol, England (1967).
- [23] Beguin, U., Gauman, T.- **Helv. Chim. Acta**, **41**, 1951 (1958).
- [24] Van Beek, L. H. K.- **Prog. Dielectr.**, **7**, 69 (1967).
- [25] Hubrecht, J., Vereecken J.- **Proc. 9th Intern. Congr. on Metallic Corrosion**, **3**, 85 (1984). Toronto, Canadá.
- [26] Stern, M., Geary, A.L.- **J. Electrochem. Soc.**, **104**, 56, 390 y 545 (1957).
- [27] Mansfeld, F.- **Advances in Corrosion Science and Technology**, Vol. 6 (Ed. R. Staehle and M. Fontana), Plenum Press, New York (1976).

#### NOMENCLATURA (LISTA DE SIMBOLOS)

$A_f$	área de contacto directo entre el metal y el electrolito en la falla del recubrimiento ( $\text{cm}^2$ ).
$A_{pp}$	área aparente ( $\text{cm}^2$ ).
B	constante de la resistencia de polarización de Stern-Geary (0,013 V).
ba	pendiente de Tafel anódica (V/década).
bc	pendiente de Tafel catódica (V/década).
$C_d$	capacidad de la doble capa metálica (F).
$C_{dc}$	valor normal de la capacidad de la doble capa en la interfase metal/electrolito ( $20 \times 10^{-6} \text{ Fcm}^{-2}$ ).
$C_m$	capacidad dieléctrica del recubrimiento orgánico (F).
$C_1$	capacidad del capacitor de carga (F).
f	frecuencia (Hz).
$i_{\text{corr.loc}}$	densidad de corriente de corrosión metálica en las fallas

	del recubrimiento ( $Acm^{-2}$ ).
$i_{corr.app}$	densidad de corriente de corrosión aparente ( $Acm^{-2}$ ).
$j$	número imaginario $j = \sqrt{-1}$ .
$q$	carga inyectada (C).
$R_m$	resistencia iónica de la película orgánica ( $\Omega$ ).
$R_s$	resistencia electrolítica ( $\Omega$ ).
$R_t$	resistencia de transferencia de carga del metal ( $\Omega$ ).
$S_1$	$(R_m C_m)^{-1}$ ( $s^{-1}$ ).
$S_2$	$(R_t C_d)^{-1}$ ( $s^{-1}$ ).
$t$	tiempo (s).
$V_o$	potencial de carga de $C_1$ (V).
$\omega$	frecuencia angular ( $\omega = 2\pi f$ ) ( $rad s^{-1}$ ).
$Z$	impedancia ( $\Omega$ ).
$Z'$	componente resistiva de la impedancia $Z$ ( $\Omega$ ).
$Z''$	componente reactiva de la impedancia $Z$ ( $\Omega$ ).
$Z_w$	impedancia difusional de Warburg ( $\Omega$ ).
$\phi$	ángulo de fase (grados).
$\eta(t)$	sobrepotencial al tiempo $t$ (V).
$\eta(t)_m$	línea recta de la relación $\ln \eta(t)$ vs $t$ a tiempos cortos.
$\eta(t)_F$	línea recta de la relación $\ln \eta(t)$ vs $t$ a tiempos largos.
$\eta_{o,m}$	intersección de $\eta(t)_m$ con el eje de ordenadas a $t_i = 0$ .
$\eta_{o,F}$	intersección de $\eta(t)_F$ con el eje de ordenada a $t_j = 0$ .

## APENDICE I. Resolución matemática del circuito equivalente.

Para el circuito equivalente mostrado en la Fig.I la aplicación

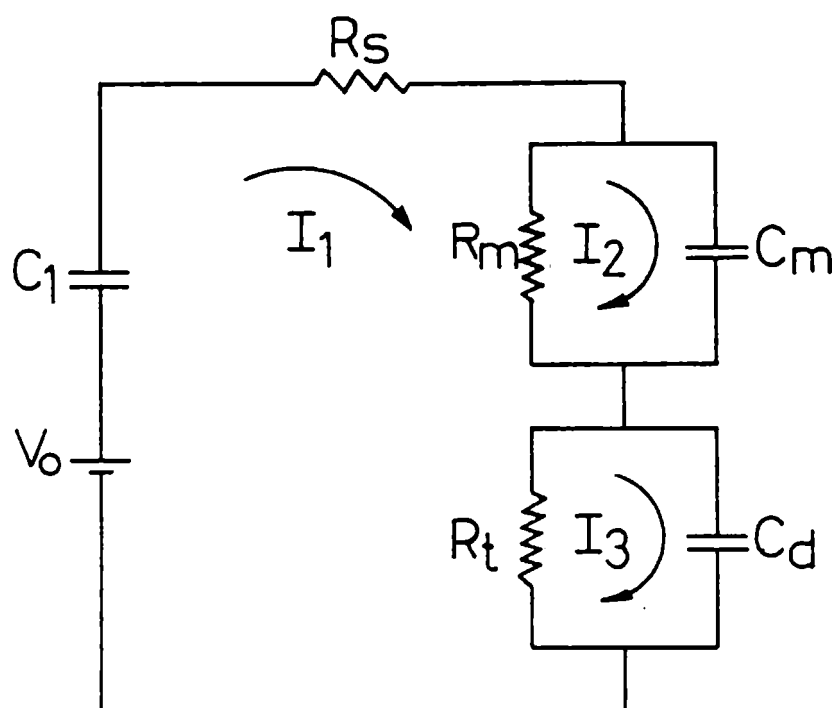


Fig. 1.- Modelo del circuito eléctrico

de la segunda ley de Kirchhoff conduce a las siguientes ecuaciones:

$$V_0 = \frac{Q_0}{C_1} = I_1 \left( R_s + R_m + R_t + \frac{1}{pC_1} \right) - I_2 R_m - I_3 R_t \quad (1)$$

$$0 = -I_1 R_m + I_2 \left( R_m + \frac{1}{pC_m} \right) \quad (2)$$

$$0 = -I_1 R_t + I_3 \left( R_t + \frac{1}{pC_d} \right) \quad (3)$$

Resolviendo este sistema de ecuaciones por el método de los determinantes, se deducen las expresiones de  $I_1(p)$ ,  $I_2(p)$  e  $I_3(p)$  cuya forma general es:

$$I_1(p) = \frac{\text{Polinomio de 2º grado en P}}{XP^3 + YP^2 + ZP + W} \quad (4)$$

donde:

$$X = R_s R_m R_t$$

$$Y = \frac{R_s R_t}{C_m} + \frac{R_m R_t}{C_m} + \frac{R_m R_t}{C_1} + \frac{R_s R_m}{C_d} + \frac{R_m R_t}{C_d}$$

$$Z = \frac{R_t}{C_1 C_m} + \frac{R_s}{C_d C_m} + \frac{R_m}{C_d C_m} + \frac{R_t}{C_d C_m} + \frac{R_m}{C_1 C_d}$$

$$W = \frac{1}{C_1 C_d C_m}$$

Las tres raíces reales de la ecuación (4) se calculan mediante el método de Newton-Raphson.

Por otro lado, el teorema de expansión de Heaviside establece que siendo  $P(s)$  y  $Q(s)$  polinomios donde  $P(s)$  tiene un grado menor que  $Q(s)$  y suponiendo que  $Q(s)$  tiene  $n$  ceros distintos  $A_k$ ,  $k = 1, 2, \dots, n$ , luego:

$$\mathcal{L}^{-1} \left[ \frac{P(s)}{Q(s)} \right] = \sum^n \frac{P(A_k)}{Q'(A_k)} \exp(-A_k \cdot t) \quad (5)$$

Aplicando este teorema a las expresiones de  $I_1(p)$ ,  $I_2(p)$  e  $I_3(p)$ , se obtuvieron las siguientes ecuaciones:

$$I_1(t) = \frac{P_1^2 (V_o R_m R_t) + P_1 \left( \frac{V_o R_m}{C_d} + \frac{V_o R_t}{C_m} \right) + \frac{V_o}{C_m C_d}}{3 P_1^2 X + 2 P_1 Y + Z} \exp(P_1 t) +$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{P_2^2 (V_0 R_m R_t) + P_2 \left( \frac{V_0 R_m}{C_d} + \frac{V_0 R_t}{C_m} \right) + \frac{V_0}{C_m C_d}}{3 P_2^2 X + 2 P_2 Y + Z} \exp(P_2 t) + \\
& + \frac{P_3^2 (V_0 R_m R_t) + P_3 \left( \frac{V_0 R_m}{C_d} + \frac{V_0 R_t}{C_m} \right) + \frac{V_0}{C_m C_d}}{3 P_3^2 X + 2 P_3 Y + Z} \exp(P_3 t) \quad (6)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
I_2(t) = & \frac{P_1^2 (V_0 R_m R_t) + P_1 \left( \frac{V_0 R_m}{C_d} \right)}{3 P_1^2 X + 2 P_1 Y + Z} \exp(P_1 t) + \\
& + \frac{P_2^2 (V_0 R_m R_t) + P_2 \left( \frac{V_0 R_m}{C_d} \right)}{3 P_2^2 X + 2 P_2 Y + Z} \exp(P_2 t) + \\
& + \frac{P_3^2 (V_0 R_m R_t) + P_3 \left( \frac{V_0 R_m}{C_d} \right)}{3 P_3^2 X + 2 P_3 Y + Z} \exp(P_3 t) \quad (7)
\end{aligned}$$

$$I_3(t) = \frac{P_1^2 (V_0 R_m R_t) + P_1 \left( \frac{V_0 R_t}{C_m} \right)}{3 P_1^2 X + 2 P_1 Y + Z} \exp(P_1 t) +$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{P_2^2 (V_0 R_m R_t) + P_2 \left( \frac{V_0 R_t}{C_m} \right)}{3 P_2^2 X + 2 P_2 Y + Z} \exp (P_2 t) + \\
& + \frac{P_3^2 (V_0 R_m R_t) + P_3 \left( \frac{V_0 R_t}{C_m} \right)}{3 P_3^2 X + 2 P_3 Y + Z} \exp (P_3 t) \quad (8)
\end{aligned}$$

Finalmente, la respuesta del sobrepotencial a la señal de excitación aplicada es:

$$\eta (t) = I_1(t) R_s + (I_1(t) - I_2(t)) R_m + (I_1(t) - I_3(t)) R_t \quad (9)$$

APENDICE II

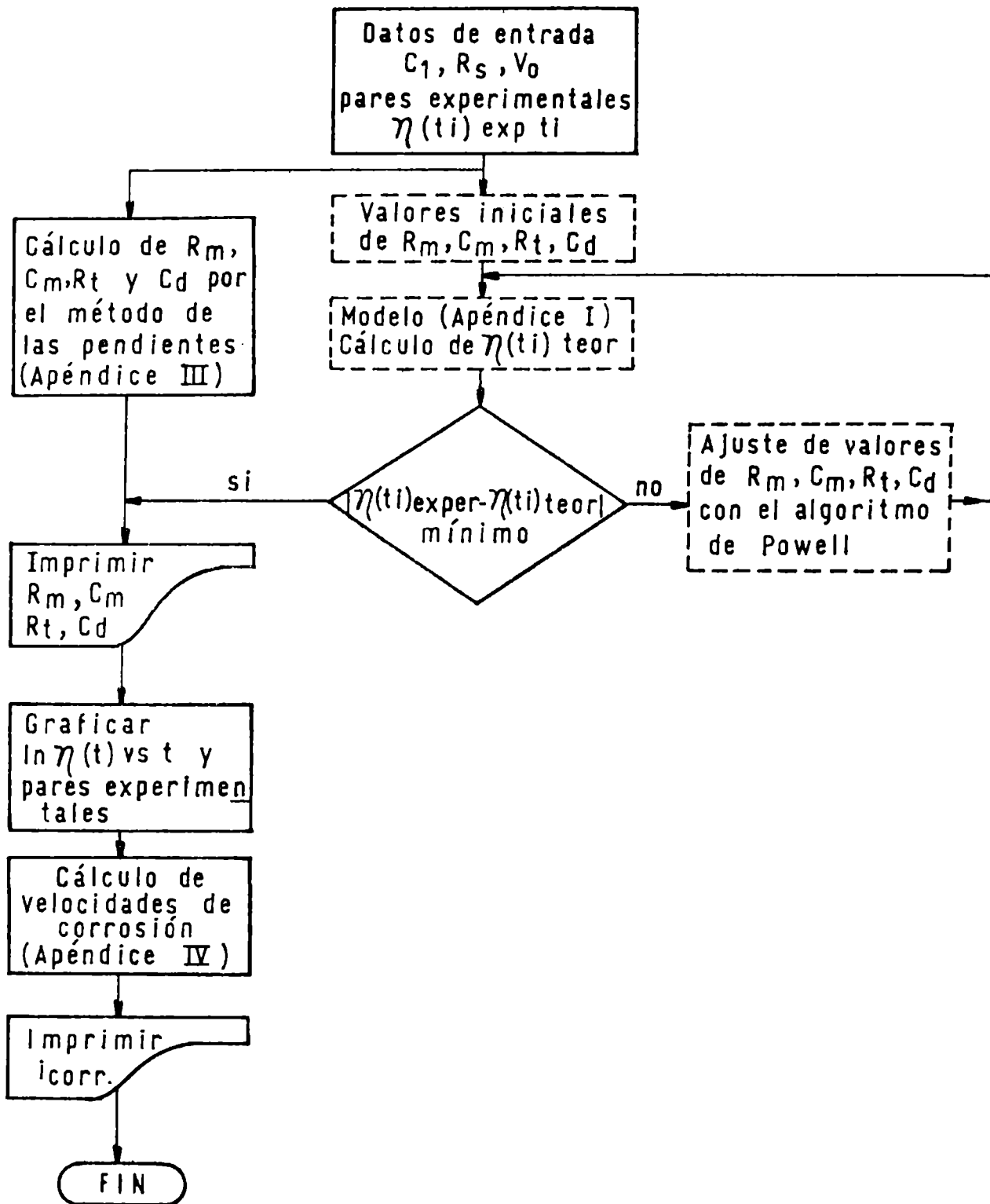


Fig. II.- Diagrama de bloques simplificado para el cálculo por computadora de los parámetros eléctricos ( $R_m$  y  $C_m$ ) y electroquímicos ( $R_t$ ,  $C_d$ ,  $i_{corr}$ )

### APENDICE III. Método de las pendientes.

De la curva experimental ( $\ln \eta(t)$  vs  $t$ ) deben elegirse los  $i$  primeros y los  $j$  finales puntos capaces de ser ajustados a las líneas rectas  $\eta(t)_m$  y  $\eta(t)_F$  respectivamente, por medio del método de los cuadrados mínimos.

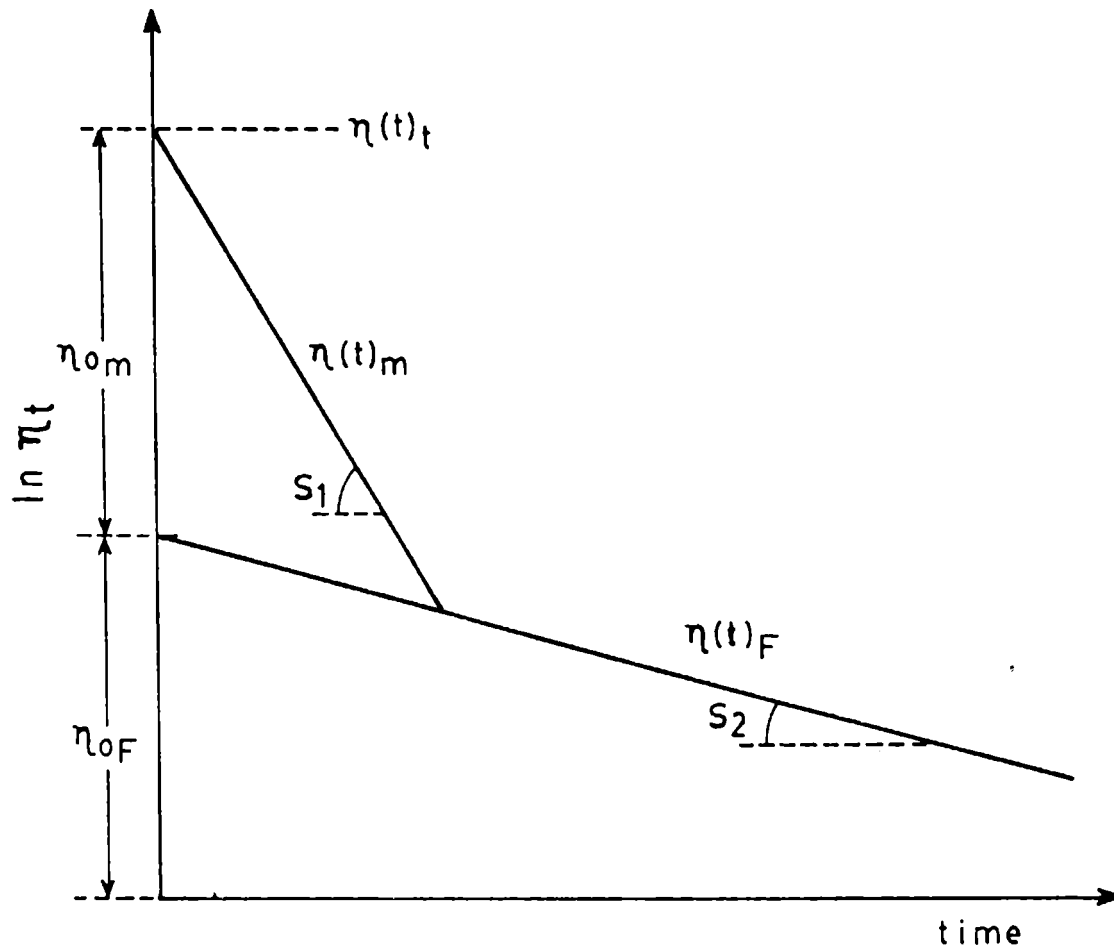


Fig. III.- Representación esquemática de la curva de relajación de la celda real luego de la inyección de una carga  $q$

Las ecuaciones que describen ambas rectas son:

$$\eta(t)_m = S_1 t_i + \eta_{o,m} \quad (1)$$

$$\eta(t)_F = S_2 t_j + \eta_{o,F} \quad (2)$$

donde:

$S_1 = (R_m C_m)^{-1}$  = pendiente de la recta que ajusta la curva de relajación a tiempos cortos. Está definida por la inversa de la constante de tiempo del recubrimiento polimérico.

$\eta_{o,m}$  = intersección de  $\eta(t)_m$  con el eje de ordenadas a  $t_j = 0$ .

$S_2 = (R_t C_d)^{-1}$  = pendiente de la recta que ajusta la curva de relajación a tiempos más largos que  $\eta(t)_m$ . Está definida por la inversa de la constante de tiempo del proceso faradaico.

$\eta_{o,F}$  = intersección de la recta  $\eta(t)_F$  con el eje de ordenadas a  $t_j = 0$ .

Una vez que  $\eta(t)_m$  y  $\eta(t)_F$  han sido ajustadas, los parámetros  $C_m$ ,  $R_m$ ,  $C_d$  y  $R_t$  pueden ser calculados teniendo en cuenta que sólo una fracción de la señal de excitación aplicada es usada para la perturbación de la membrana y que además, el valor de la constante de tiempo de la membrana es afectado por el correspondiente al proceso faradaico.

En función de lo mencionado en el párrafo anterior, es necesario utilizar las siguientes ecuaciones:

$$\eta_{o,m} = \eta(t)_t - \eta_{o,F} \quad (3)$$

$$S_3 = S_1 - S_2 \quad (4)$$

$$C_m = (C_1 V_o) / \eta_{o,m} \quad (5)$$

$$R_m = 1 / (C_m S_3) \quad (6)$$

$$C_d = (C_1 V_o) / \eta_{o,F} \quad (7)$$

$$R_t = 1 / (C_d S_2) \quad (8)$$

#### APENDICE IV. Cálculo de la velocidad de corrosión

La ecuación de Stern-Geary [26] utilizada para estimar las velocidades de corrosión de sustratos metálicos recubiertos y sumergidos en un medio acuoso, tiene la siguiente forma:

$$I_{\text{corr.app}} = \frac{1}{R_t} \frac{1}{A_{\text{app}}} \frac{b_a b_c}{2,3 (b_a + b_c)} = \frac{1}{R_t} \frac{1}{A_{\text{app}}} B \quad (1)$$

$$I_{\text{corr.loc}} = \frac{1}{R_t} \frac{1}{A_{\text{loc}}} \frac{b_a b_c}{2,3 (b_a + b_c)} = \frac{1}{R_t} \frac{1}{A_{\text{loc}}} B \quad (2)$$

donde el valor de B fue seleccionado de la literatura [27].

Se define:

$$A_{\text{loc}} = \frac{C_m}{C_{dc}} \quad (3)$$

y

$$\text{velocidad de corrosión (mmy}^{-1}\text{)} = \frac{3,27 \times 10^{-3} (i_{\text{corr}}) \text{ P.Eq}}{d}$$

donde:

P.Eq = peso equivalente del metal que se corroe.

d = densidad del metal que se corroe ( $\text{g cm}^{-3}$ ).



**ALGUNAS EXPERIENCIAS RELATIVAS A LA EVALUACION DE  
PROPIEDADES PROTECTORAS DE ESQUEMAS DE PINTURAS  
MEDIANTE TECNICAS ELECTROQUIMICAS**

**A. R. Di Sarli\* y C. A. Giúdice\*\***

- \* CIDEPINT y Comisión de Investigaciones de la Provincia de Buenos Aires (CIC).
- \*\* Miembro de la Carrera del Investigador Científico del CONICET y Responsable del Area Planta Piloto del CIDEPINT.



## SUMMARY\*

The electrical properties of coated metallic substrates have been used to study the corrosion protecting capacity of schemes constituted by anticorrosive, sealer and top paints, considering chemical composition, film thickness, number and type of paint coats as variables. Naval steel plates as substrates and artificial sea water as electrolyte were employed, working at laboratory temperature ( $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$ ).

At increasing immersion times, corrosion potential measurements were made to evaluate the trend of corrosion processes that could take place upon the metal surface. Impedance measurements to detect any alteration in the coating protecting properties through changes in the ionic resistance and dielectric capacitance values were also carried out.

Discussion of the results obtained allowed to draw some conclusions about the relevant influence of the paint layers number, for a considered film thickness, when the product only protected by a barrier effect and when an anticorrosive paint was applied as primer. In this last case the number of coats and film thickness had lower influence upon protecting capacity.

The electrochemical methods employed showed a reasonable correlation with field tests made in previous experiences (experimental rafts and ships bottoms).

\* Di Sarli, A. and Giúdice, C.A.- Some experiences related to the evaluation of protecting properties of paint schemes by means of electrochemical techniques. CIDEPINT-Anales, 45(1988).



## INTRODUCCION

Un recubrimiento orgánico protege al sustrato de la acción del agua, oxígeno, sustancias ionizadas, etc., en gran parte debido al **efecto barrera** (relacionado fundamentalmente con la naturaleza química del material polimérico y con el espesor de película), lo que es complementado, en algunos casos, por una **acción pasivante** ejercida por el pigmento de la pintura de base, asociado a un ligante de características adecuadas. Sin embargo, con el transcurso del tiempo y como consecuencia del envejecimiento y degradación naturales de estas cubiertas, sus propiedades protectoras se van modificando, especialmente en el caso de estructuras enterradas o sumergidas en medios con diferente grado de agresividad. El contacto continuo película/medio favorece la difusión de las sustancias agresivas indicadas anteriormente hacia la interfase metal/recubrimiento, limitando aceleradamente la vida útil del mismo como consecuencia de interacciones físicas, químicas y/o electroquímicas, especialmente en los casos en que la cubierta no ha sido correctamente formulada.

Haagen y Funke [1] establecieron que las películas de pintura portadoras de grupos ionogénicos que se cargan negativamente en contacto con el electrolito son altamente impermeables a aniones tales como cloruro y sulfato, demostrando además que la contaminación de la superficie metálica sobre la que se ha aplicado el recubrimiento protector es un factor importante en los procesos de corrosión.

Por su parte, Kittelberger y Elm [2] encontraron que, en algunos casos, la permeabilidad de los recubrimientos a los iones cloruro era del mismo orden de magnitud que la correspondiente al oxígeno. Para poder explicar el mecanismo de permeación de iones, varios autores [3-6] coinciden en que esa capacidad es debida a alguna estructura de tipo electrolítico. Es decir, el proceso difusional tiene lugar a través de poros virtuales o caminos de alta constante dieléctrica, formados por la distorsión de la red polimérica al ingresar iones que, provenientes del medio, son capaces de generar un intercambio iónico con los grupos de carga fija del recubrimiento. Presumiblemente, al seguir ingresando iones también podría producirse un aumento del tamaño de tales poros hasta que llegan a ser suficientemente grandes como para permitir el pasaje de iones hidratados.

Malik y Aggarwal [7] manifestaron que, cuanto más lento es el cambio en la capacidad de intercambio iónico con el tiempo, mayor es el efecto protector contra la corrosión. Estos autores también demostraron que un pigmento con alta conductividad provoca una disminución de la capacidad de intercambio iónico mucho más acentuada que uno con baja conductividad y que el cambio de dicha capacidad con el tiempo depende tanto de la naturaleza del ligante como de la del pigmento presente.

En el agua de mar, cationes como el sodio migran a través de la película y tienden a permanecer en solución en la capa interfacial rica en agua. Como tales cationes están hidratados, transportan agua

hasta dicha capa, pudiendo así disminuir la adhesión de la cubierta al sustrato. En esas condiciones, el recubrimiento no sólo dejará de cumplir con el propósito de restringir el flujo de iones ferrosos y oxhidrilos formados en la interfase película/sustrato, sino que también el oxígeno podrá difundir a lo largo de dicha interfase con mayor facilidad. Este aumento de la conductividad interfacial, acompañado por la despolarización de la reacción catódica, puede activar nuevas celdas de corrosión locales.

Mediante su fracción soluble, los pigmentos anticorrosivos son capaces, en determinadas condiciones, de retardar la acción de estas celdas locales al provocar la formación, directamente sobre ellas, de óxidos de hierro insolubles. Este proceso, que es una forma de pasivación, sólo puede ocurrir por la acción de la fracción disuelta del pigmento. Para que tal acción tenga lugar, el ligante también debe satisfacer ciertos requisitos importantes, como por ejemplo, hincharse en contacto con el agua y permitir así que el pigmento disuelto difunda hasta la superficie metálica. Esta condición se cumple en forma óptima cuando el pigmento está próximo a la concentración crítica de pigmento en volumen (CPVC), justificándose así que los "primers" anticorrosivos tengan normalmente una alta concentración de pigmento en volumen (PVC).

En los casos en que el pigmento anticorrosivo no puede desarrollar su acción protectora por ese mecanismo y sin embargo se observa que el recubrimiento protege aceptablemente contra la corrosión, esto último se deberá al efecto barrera. Este tipo de protección es particularmente importante en presencia de iones cloruro y sulfato ya que la acción pasivante de los pigmentos anticorrosivos, de los inhibidores de la corrosión y de un medio alcalino se ve significativamente perjudicada o completamente anulada por formación de iones complejos de hierro solubles, los cuales pueden difundir y ser convertidos en óxidos insolubles lejos de su lugar de origen, impidiéndose así la reparación de la capa pasivante.

Las posibilidades de optimizar el efecto barrera de los recubrimientos orgánicos se centran fundamentalmente en lograr menor permeabilidad al agua, oxígeno e iones y obtener una buena y durable adhesión al soporte metálico, especialmente en el caso de exposiciones prolongadas al agua, electrolitos o alta humedad ambiente.

Se puede lograr disminuir en forma significativa la permeabilidad al agua de un recubrimiento polimérico de la siguiente manera:

a) Diseñando un adecuado esquema de pinturas, adaptado a cada situación de servicio, donde los diferentes productos empleados tengan una acción específica.

b) Utilizando pigmentos adecuados, asociados con ligantes cuyas propiedades estén estrechamente relacionadas con el modo de acción de aquéllos.

c) Fijando una correcta relación pigmento/ligante.

d) Aplicando un espesor de película, seleccionado en función de las características de los productos a utilizar y de las condiciones de agresividad del medio.

e) Seleccionando un correcto método de aplicación y permitiendo un secado adecuado.

Según Bacon [6], la predicción de las propiedades de un recubrimiento protector a partir de su comportamiento resistivo durante la inmersión siempre ha tenido buena correlación con la capacidad protectora determinada visualmente después de prolongadas exposiciones en ensayos de laboratorio. Los buenos recubrimientos están caracterizados por una alta resistencia, que fluctúa alrededor de un valor medio y que provee información útil para la selección del ligante a emplear en la formulación, la correcta relación pigmento/ligante y el espesor adecuado de la película.

Es importante señalar que el efecto del sustrato metálico no puede ser despreciado. Tomashov y colaboradores [8] aislaron el efecto del sustrato metálico usando platino como tal y encontraron que la naturaleza electroquímica del metal era uno de los factores determinantes del deterioro inicial de la película aislante. Miller [9] demostró que un determinado material polimérico podía proteger bien un metal y no resultar igualmente efectivo con otro. La reactividad del sustrato metálico y el tipo de productos formados por corrosión tienen una gran influencia sobre la vida de un recubrimiento protector.

Igualmente se debe remarcar que para un determinado metal base, la diferente rugosidad de la superficie también influye significativamente, por la relación que existe entre ese parámetro, la adhesión de la película y el espesor a aplicar.

Una revisión de la literatura muestra que se han hecho sustanciales progresos en la evaluación de cubiertas orgánicas por técnicas electroquímicas desde los postulados de Wolstenholme [10] en 1973.

Así, en 1979 Leidheiser [11] publica una extensa discusión de los resultados obtenidos con recubrimientos poliméricos usando técnicas eléctricas y electroquímicas (capacidad dieléctrica, potencial de corrosión, curvas de polarización) y menciona los espectros de impedancia obtenidos por Menges y Schneider [12] con aceros recubiertos, sumergidos en soluciones de ácido nítrico y por Kendig y Leidheiser [13] en cloruro de sodio. En esos espectros se muestra, para tiempos de inmersión crecientes, un evidente aumento de la capacidad dieléctrica del recubrimiento, desarrollo de una mayor porosidad y, en algunos casos, corrosión en la interfase metal/recubrimiento.

Posteriormente, en numerosos trabajos se estableció que la mayoría de los espectros de impedancia pueden ser explicados en base a un modelo general de circuito eléctrico equivalente, cuya respuesta de frecuencia es capaz de poner de manifiesto los diferentes procesos fisicoquímicos que ocurren en la interfase metal/recubrimiento orgánico, discriminándolos en base a sus constantes de tiempo características [14-24].

Además de las medidas de impedancia, una segunda propiedad eléctrica de los sustratos metálicos recubiertos con películas poliméricas que provee información útil respecto al mecanismo de corrosión es el potencial de corrosión, ya que el potencial del sustrato que se corroe está determinado por la importancia relativa de las velocidades de los

**TABLA I. COMPOSICION DE LAS PINTURAS ENSAYADAS (g/100 g).**

---

**PINTURA ANTICORROSIVA**

Tetroxicromato de cinc .....	10,3
Ferrite rojo artificial .....	12,2
Barita (sulfato de bario) .....	9,5
Barniz fenólico (sólidos) .....	12,7
Caucho clorado 20 cP .....	12,7
Parafina clorada 42 % .....	5,4
Castor oil .....	0,9
Disolventes y diluyentes .....	36,3

**PINTURA INTERMEDIA**

Ferrite rojo artificial .....	15,0
Barita (sulfato de bario) .....	9,6
Aluminio en pasta (standard 25) .....	10,0
Estearato de aluminio .....	2,0
Barniz fenólico (sólidos) .....	17,6
Caucho clorado 20 cP .....	8,8
Parafina clorada 42 % .....	3,2
Aceite de pino .....	0,5
Disolventes y diluyentes .....	33,3

**PINTURA DE TERMINACION**

Dióxido de titanio (variedad rutilo) .....	15,0
Barita (sulfato de bario) .....	7,0
Negro de humo .....	3,0
Estearato de aluminio .....	2,0
Barniz fenólico (sólidos) .....	24,0
Caucho clorado 20 cP .....	12,0
Aceite de pino .....	0,5
Disolventes y diluyentes .....	36,5

---

procesos anódicos y catódicos. Los cambios de esta variable, medidos en el tiempo, suministran importante información respecto de la etapa determinante de la velocidad de corrosión.

El propósito de este trabajo es estudiar la acción protectora de esquemas constituidos por pinturas anticorrosiva, intermedia y de terminación, considerando como variables la composición química, el espesor de película, el número y el tipo de capas, utilizando como sustrato chapas de acero naval y como electrolito agua de mar artificial. Se efectuaron medidas del potencial de corrosión, empleando como referencia un electrodo de calomel saturado, y del vector impedancia en función del tiempo de inmersión.

## **PARTE EXPERIMENTAL**

### **Preparación de las probetas**

Se emplearon chapas de acero SAE 1020 de 20 x 8 x 0,2 cm (de composición porcentual, en peso: C, 0,28; Si, 0,02; Mn, 0,58; S, 0,03; P, 0,03; resto Fe). La superficie fue arenada al grado Sa 2½ - 3, según la norma SIS 05 59 00/67.

Las chapas arenadas se desengrasaron con tolueno en fase vapor y se recubrieron con las pinturas cuyas formulaciones se indican en la Tabla I, utilizando un extendedor de acero inoxidable.

El tiempo de secado de cada capa fue de 24 horas, dejando transcurrir también 24 horas antes de la iniciación de las experiencias. Durante esta etapa, y a fin de evitar la incorporación de materiales contaminantes sobre las superficies pintadas (particularmente polvo atmosférico) durante el secado las probetas se colocaron en un desecador, con temperatura controlada ( $20 \pm 2^\circ\text{C}$ ).

El espesor de película seca se midió con corrientes de Foucault utilizando como referencia una superficie arenada desnuda y patrones de espesor controlado.

### **Celdas electroquímicas**

Sobre cada chapa, distanciados entre sí por 1 - 1,5 cm, se fijaron dos tubos cilíndricos de acrílico transparente de 10 cm de longitud y 4,2 cm de diámetro, utilizando un adhesivo epoxídico.

El área geométrica de cada celda fue 13,85 cm<sup>2</sup>.

Se empleó como electrodo auxiliar una barra de grafito de área geométrica ca. 20 cm<sup>2</sup> y como referencia un electrodo de calomel saturado (ECS).

### **Electrolito**

Se usó agua de mar artificial, preparada según la norma ASTM-D-1141-65 con un pH 8,2, es decir, similar al del agua de mar no

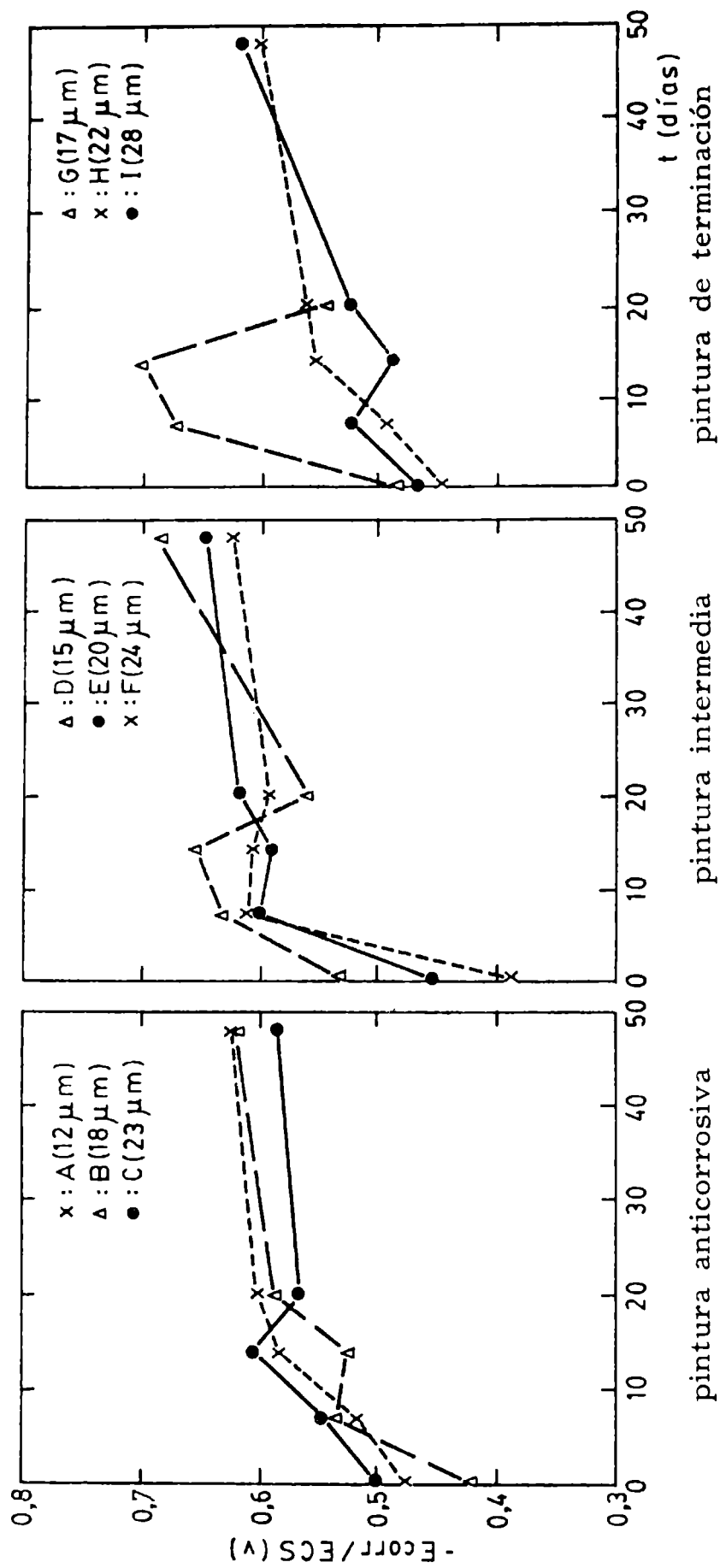


Figura 1.- Evolución del potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ) en función del tiempo de inmersión ( $t$ ) para las diferentes pinturas, electrolito agua de mar artificial

contaminada.

### Medidas electroquímicas

En las celdas de cada chapa y a diferentes tiempos de inmersión se realizaron las medidas del potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ) con un multímetro digital KAISE SK-6200. El módulo de impedancia  $|Z|$  y el ángulo de fase ( $\phi$ ) fueron medidos, en el potencial de corrosión, a frecuencias entre 5 y  $5 \times 10^5$  Hz, usando un medidor del vector impedancia Hewlett Packard 4800 A. La temperatura del agua de mar artificial se mantuvo entre  $20 \pm 2^\circ\text{C}$  a lo largo de todo el ensayo.

El almacenamiento, tratamiento de datos, cálculo y graficación de variables y parámetros, se llevó a cabo mediante una computadora Olivetti P6060.

## RESULTADOS

### Comportamiento individual de cada pintura

A pesar que en la práctica las pinturas ensayadas se utilizan formando parte de un esquema, se creyó interesante evaluar además el comportamiento protector de las mismas cuando son aplicadas individual y directamente sobre el sustrato metálico.

La Fig. 1 muestra los resultados obtenidos con las medidas del **potencial de corrosión** en función del tiempo de inmersión. Tanto con la **pintura anticorrosiva** (Fig. 1A), como en la **intermedia** (Fig. 1B) o la de **terminación** (Fig. 1C) se observa, durante los primeros 20 días de inmersión, el desplazamiento casi continuo del  $E_{corr}$  del acero recubierto hacia valores más anódicos, cualquiera sea el espesor de película o el número de capas con que se alcanzó dicho espesor. Transcurrido este período, el  $E_{corr}$  varía muy poco en el caso de las pinturas anticorrosiva e intermedia y algo más significativamente en las de terminación G e I.

Después de realizar las **medidas de impedancia** sobre cada una de las chapas pintadas, los datos obtenidos en el dominio de la frecuencia fueron introducidos en la computadora, ajustados mediante algoritmos matemáticos y graficados en diagramas de Bode y Nyquist para calcular el valor de los parámetros **resistencia iónica** ( $R_m$ ) y **capacidad dieléctrica** ( $C_m$ ) correspondientes a cada recubrimiento, para un tiempo de inmersión determinado.

La evolución de  $R_m$  (Fig. 2A, B y C) y  $C_m$  (Fig. 3A, B y C) señala que, aunque con ligeras diferencias, en las tres pinturas utilizadas tuvo lugar un rápido y continuo deterioro de sus propiedades protectoras durante los primeros 20 días de inmersión, llegando a la pérdida total de las mismas en el caso de la muestra G (Fig. 2C y 3C). Pasado este período, los valores de  $R_m$  de la pintura anticorrosiva (Fig. 2A) tienden a estabilizarse en una cinética de decrecimiento mucho más lenta que la correspondiente

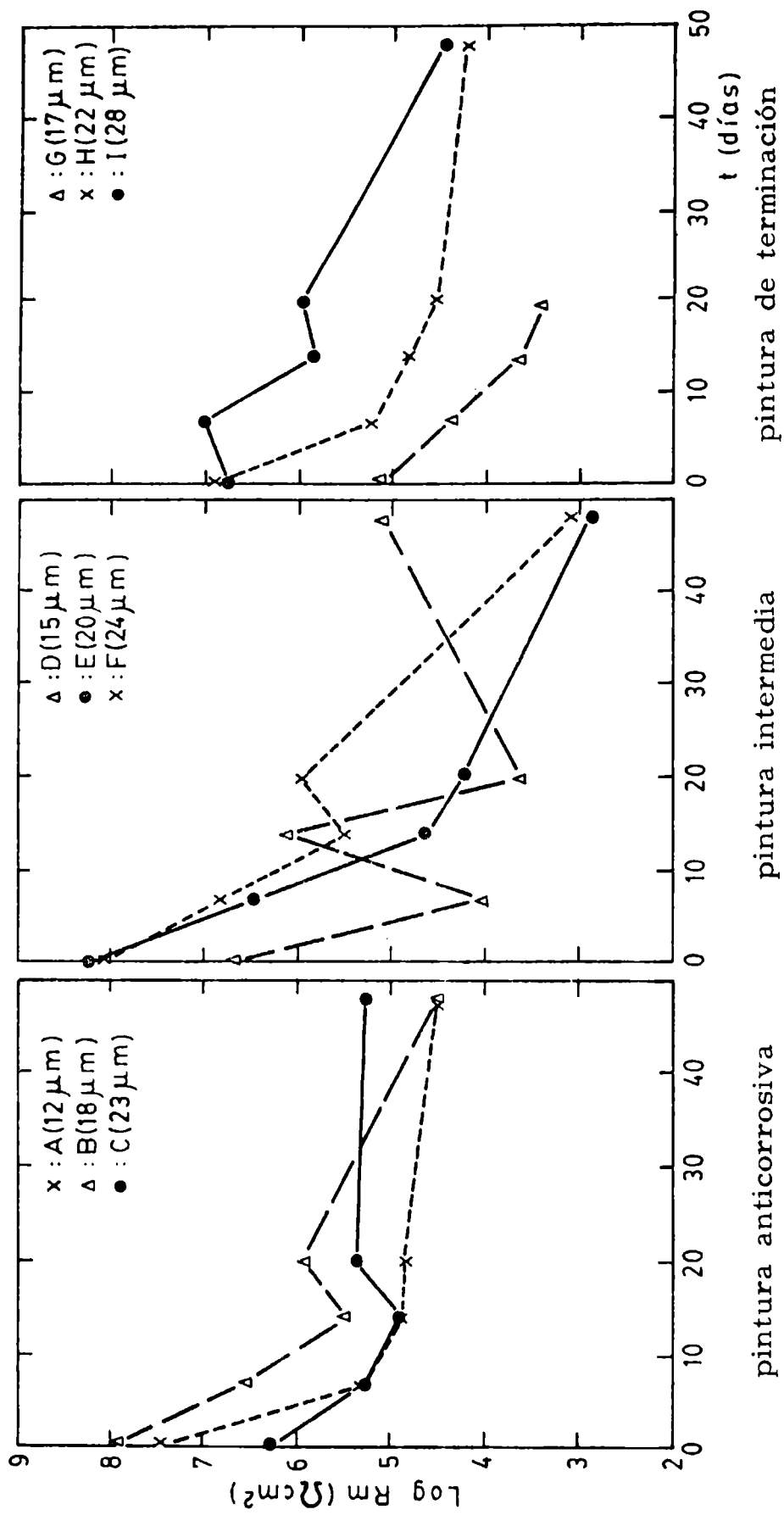


Figura 2.- Logaritmo de la resistencia iónica ( $R_m$ ) en función del tiempo de inmersión ( $t$ ) para las diferentes pinturas, electrolito agua de mar artificial

a las pinturas intermedia y de terminación (Fig. 2B y C, respectivamente).

Con respecto a los valores de  $C_m$ , los resultados que muestra la Fig. 3 indican que, aunque con ascensos y descensos más bruscos en el caso de la pintura intermedia (Fig. 3B), el comportamiento general está dentro de lo esperado, es decir, un aumento inicial de la capacidad seguido por algunas fluctuaciones y finalmente (dependiendo del estado del recubrimiento) puede ocurrir que  $C_m$  aumente continuamente hasta alcanzar el valor normal de una doble capa eléctrica (muestra G, Fig. 3C) o bien permanezca oscilando dentro de un intervalo de uno o dos órdenes de magnitud.

### Esquema con dos pinturas

En cada una de las Figs. 4, 5 y 6 puede verse la dependencia con el tiempo de inmersión de los parámetros que son de interés en este estudio. En ellas, la parte A corresponde a los valores del potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ); la B a los de resistencia iónica ( $R_m$ ) y la C a los de capacidad dieléctrica ( $C_m$ ); las medidas fueron realizadas para los esquemas constituidos por pintura anticorrosiva/intermedia (AC/I, Fig. 4), anticorrosiva/terminación (AC/T, Fig. 5) e intermedia/terminación (I/T, Fig. 6). Los espesores finales se alcanzaron con el número de capas que se indica en la parte A de cada figura.

En la Fig. 4 (AC/I) es muy clara la correspondencia entre los valores de  $E_{corr}$ ,  $R_m$  y  $C_m$ . Desde el comienzo de la exposición, los esquemas con menores espesores tienen más bajo efecto protector, con potenciales más activos en varios cientos de milivoltios, resistencias iónicas uno o dos órdenes de magnitud menores y capacidades uno o dos órdenes de magnitud mayores. Se observa además que la eficacia de la protección del esquema, evaluada en función de los valores de  $R_m$  y  $C_m$ , está también de acuerdo con que, a pesar de los bajos espesores usados, **para un mismo espesor, a mayor número de capas mejor protección**. Esta correspondencia se mantuvo hasta la finalización del ensayo.

En la Fig.5 (AC/T) puede observarse una neta diferencia en el comportamiento de los esquemas de mayor espesor con respecto a los de menor espesor. Normalmente las grandes variaciones, en función del tiempo de exposición, son sufridas por los sistemas de menor espesor, con desplazamientos del  $E_{corr}$  de hasta 0,4 V/ECS en sentido anódico (Fig.5A), dentro de los primeros 10 días o decrecimiento de los valores de  $R_m$  desde  $7 \times 10^8$  a  $7 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$  a lo largo de 50 días (Fig.5B), acompañados por incrementos de la capacidad de  $6 \times 10^{-11}$  a  $8 \times 10^{-7} \text{Fcm}^{-2}$  en el mismo lapso (Fig.5C). Por el contrario, para las muestras de mayor espesor, representadas en los mismos gráficos e independientemente del número de capas aplicadas, los tres parámetros mencionados han permanecido prácticamente inalterados y señalan la eficacia protectora del esquema.

Para la combinación I/T (Fig.6A, B y C) se ve que en este tipo de esquema influyen tanto el espesor de la película final como el número de capas del sistema. En términos absolutos el mejor comportamiento protector se obtuvo para el esquema con 130  $\mu\text{m}$  de espesor alcanzado

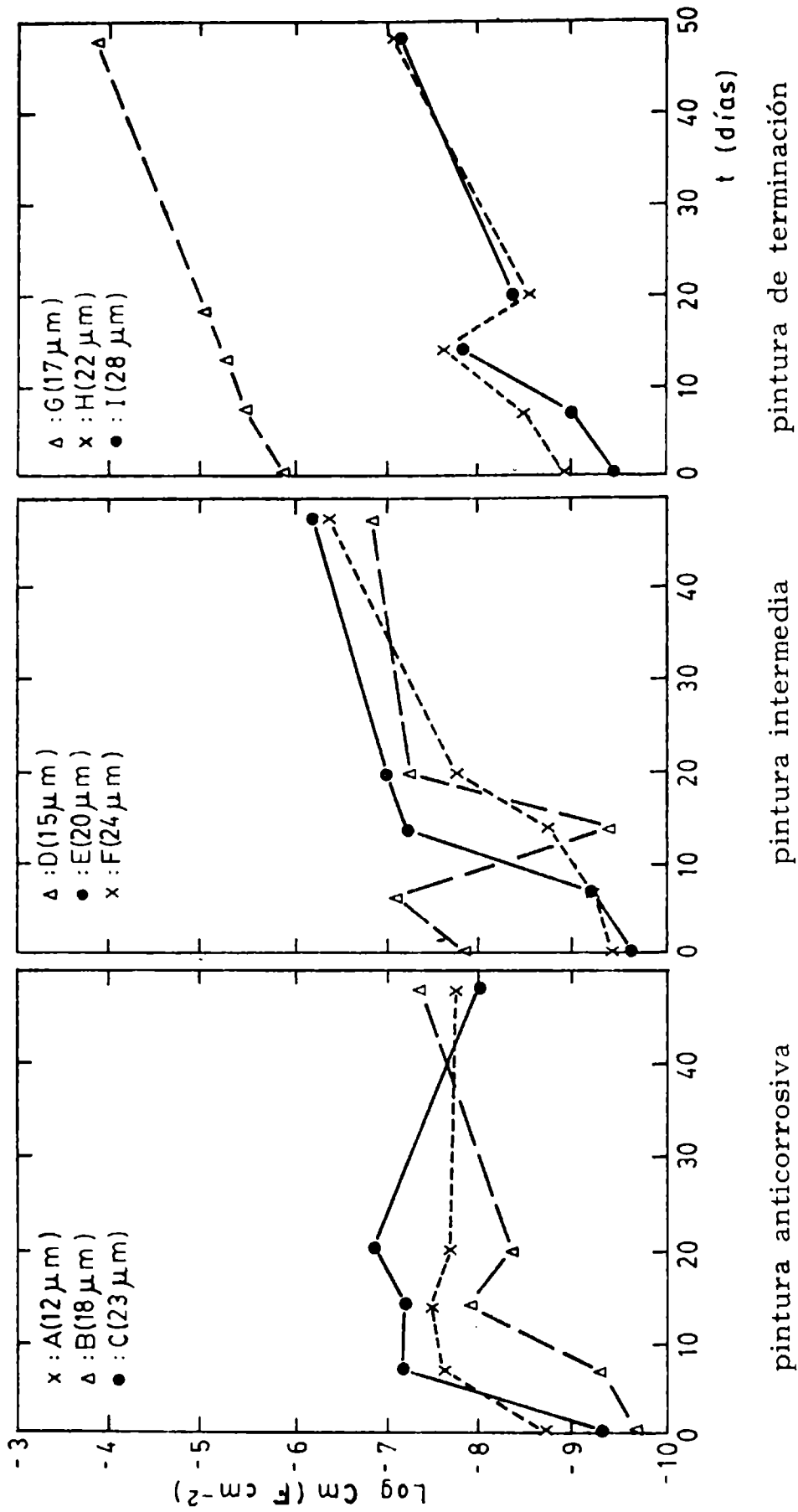


Figura 3.- Logaritmo de la capacidad dieléctrica ( $C_m$ ) en función del tiempo de inmersión ( $t$ ) para las diferentes pinturas, electrolito agua de mar artificial

con 6 capas, pero también el esquema con 105  $\mu\text{m}$  y 5 capas mantuvo sus propiedades protectoras dentro de valores aceptables a lo largo del ensayo. Esto no sucedió ni con el esquema de 80  $\mu\text{m}$  en tres capas ni, por supuesto, con los de menor espesor (alcanzados con 3 capas). Estos resultados ponen de manifiesto la importancia atribuida al hecho de preferir la obtención de un determinado espesor mediante la aplicación de varias capas y no de una sola.

Con esta combinación de pinturas, se ha observado también que las mayores fluctuaciones tuvieron lugar en los esquemas de espesor más bajo, aunque la muestra con 80  $\mu\text{m}$  conservó, a pesar de su escaso efecto barrera, una significativa estabilidad durante la exposición.

### Esquema con tres pinturas

La Fig. 7A ilustra la dependencia del potencial de corrosión con el tiempo de inmersión para el sistema metal/película orgánica/electrolito con el esquema de pintado completo, y con espesores que se alcanzaron con una o con dos capas de cada pintura.

El potencial de corrosión de las dos muestras con mayor espesor, 90  $\mu\text{m}$  en 3 capas y 109  $\mu\text{m}$  en 6 capas, permaneció por encima de -0,1 V/ECS durante los 95 días de inmersión; a los mismos valores llegó el sistema con 75  $\mu\text{m}$  de espesor de película en los primeros 40 días, para luego desplazarse rápidamente en sentido negativo, aunque manteniéndose siempre más noble que los potenciales correspondientes a las otras dos muestras con menor espesor.

En correspondencia con esta evolución, los valores de  $R_m$  para las dos muestras con espesor más alto se mantuvieron prácticamente constantes en aproximadamente  $5 \times 10^9 \Omega \text{cm}^2$  mientras que para las tres restantes decrecieron gradualmente con el tiempo de exposición. Puede verse en la Fig. 7B que la velocidad de tal decrecimiento guarda una estrecha relación con el-espesor del recubrimiento, porque la mayor pendiente (mayor velocidad de degradación) corresponde al esquema de menor espesor.

El mismo tipo de correspondencia puede observarse en la evolución de  $C_m$  (Fig. 7C). Así, los resultados obtenidos para los esquemas con mayor espesor muestran que este parámetro se mantuvo constante en  $1 \times 10^{-10} \text{Fcm}^{-2}$  durante todo el ensayo. Para las de menor espesor,  $C_m$  aumentó con una cinética coherente con la expresada para  $R_m$  y finalmente la de espesor intermedio mostró dos "plateaux" perfectamente definidos y separados entre sí por aproximadamente un orden de magnitud, siendo el valor inicial de  $C_m = 5 \times 10^{-11} \text{Fcm}^{-2}$  y el final, a partir de los 28 días,  $6 \times 10^{-10} \text{Fcm}^{-2}$ .

### DISCUSION

La naturaleza heterogénea de las propiedades eléctricas de las películas poliméricas se representa físicamente como un conjunto también heterogéneo de "caminos" electrolíticamente conductores. Así, en algunas

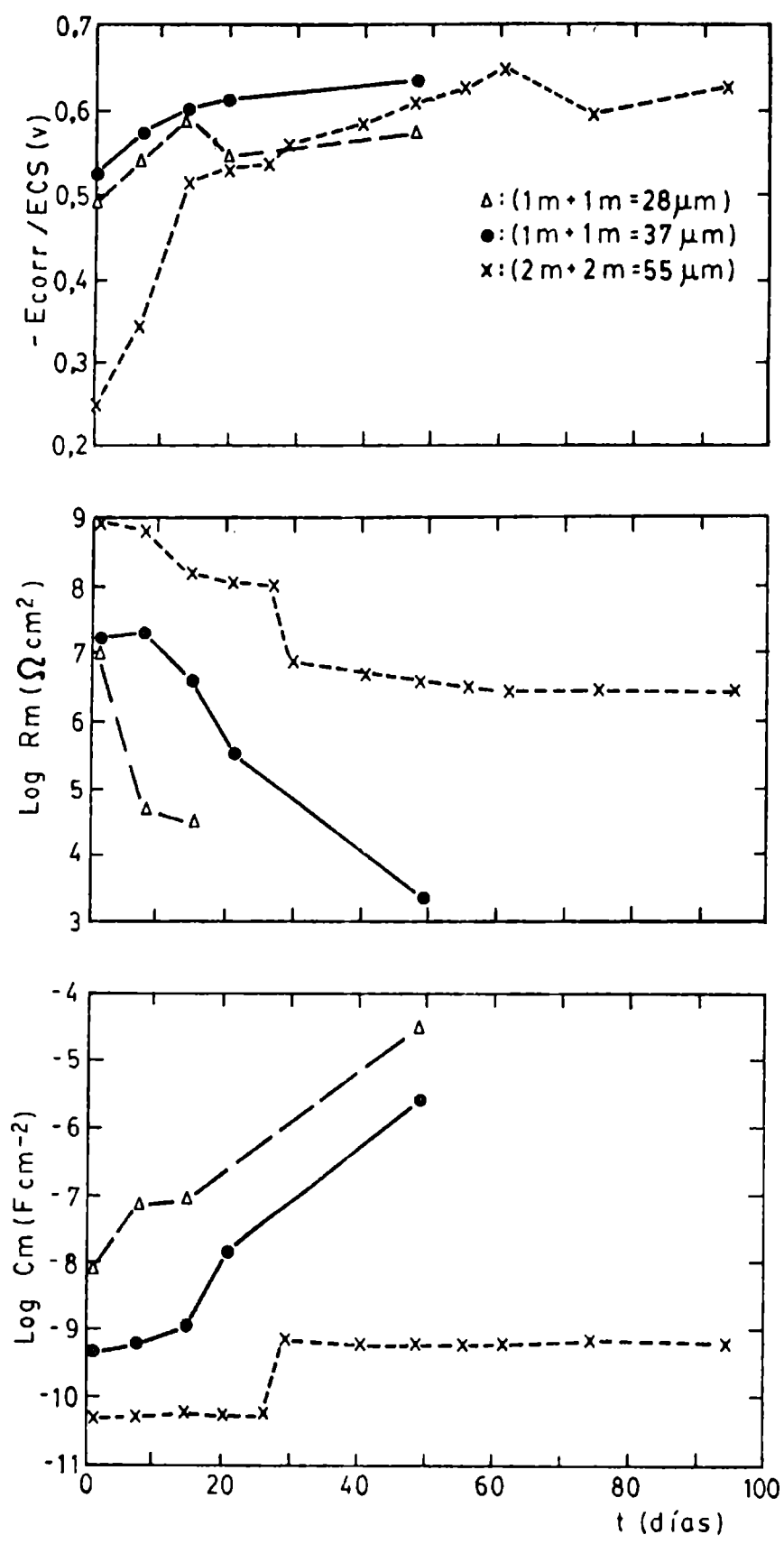


Fig. 4.- Dependencia del E<sub>corr</sub>, log R<sub>m</sub> y log C<sub>m</sub> con el tiempo de inmersión (t), sistema acero naval /pintura anticorrosiva/ pintura intermedia/agua de mar artificial

**áreas localizadas, el recubrimiento no se comporta como un dieléctrico sino que exhibe conductividad electrolítica** debido a la disolución del electrolito en el interior de los defectos estructurales del polímero o bien como consecuencia de su penetración a través de los poros.

En otras regiones localizadas, **el recubrimiento posee las propiedades de un material dieléctrico relativamente inerte**. Toda la región interfacial, formada por el metal/óxido del metal/recubrimiento, da lugar a la existencia de numerosos y complejos procesos difíciles de interpretar, ya que tras la permeación de agua, oxígeno e iones son posibles reacciones tanto químicas como electroquímicas de adsorción y/o faradaicas.

Al sumergir probetas de hierro o acero protegidas, el agua absorbida por el recubrimiento puede disolver algunos de los pigmentos del "reservorio" de la cubierta. El anión cromato ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) proveniente de la disolución del tetroxicromato de cinc, no sólo juega un papel importante en la conductividad del recubrimiento al reducir su resistencia iónica, sino que también puede tener una acción anticorrosiva sobre el sustrato [25-28]. Es conocido además el hecho que una alta resistencia iónica o una lenta difusión de las sustancias pasivantes pueden mantener o acelerar el estado activo, aún si hay una considerable cantidad de pigmento en el recubrimiento. Esto hace difícil determinar si hay o no pasivación [25-26], principalmente ante la presencia de aniones que, como el cloruro, son capaces de romper la capa pasivante, lo que sólo puede ser contrarrestado aumentando la concentración mínima de pigmento requerida para obtener dicha capa [25, 28, 29].

Para asegurar una acción inhibitoria suficientemente prolongada se seleccionó, para la pigmentación de la pintura anticorrosiva, el tetroxicromato de cinc, teniendo en cuenta su baja solubilidad y considerando que se trataba de formulaciones para contacto permanente con un electrolito. Esta baja solubilidad del pigmento, sumada a un insuficiente espesor del recubrimiento y a una alta concentración de cloruro en el agua de mar artificial empleada en estos ensayos, permite suponer que la concentración de iones cromato en la interfase metal/recubrimiento no ha sido suficiente para producir pasivación, ya que la concentración límite de cloruro fue excedida inmediatamente después de la inmersión, causando las conocidas consecuencias sobre el potencial, la impedancia y el aspecto superficial. Lo expuesto hace pensar que el aumento de la densidad de poros y del área de contacto metal/electrolito en la base de los poros, en función del tiempo, es lo que se ve reflejado en el decrecimiento de  $R_m$ , el aumento de  $C_m$  y el desarrollo masivo de productos de corrosión.

De la misma manera, **cuando se ensayan separadamente** las pinturas pigmentadas con aluminio y ferrite rojo (intermedia) y de terminación a base de dióxido de titanio, los resultados obtenidos demuestran que ninguna de ellas protegió adecuadamente a la superficie metálica. Esto se atribuye a que el bajo espesor de las películas aplicadas no generó un efecto barrera suficientemente elevado (única forma de protección en estos casos) como para aislar al sustrato del medio agresivo. También en este sistema, la evolución de los valores medidos del  $E_{corr}$ ,

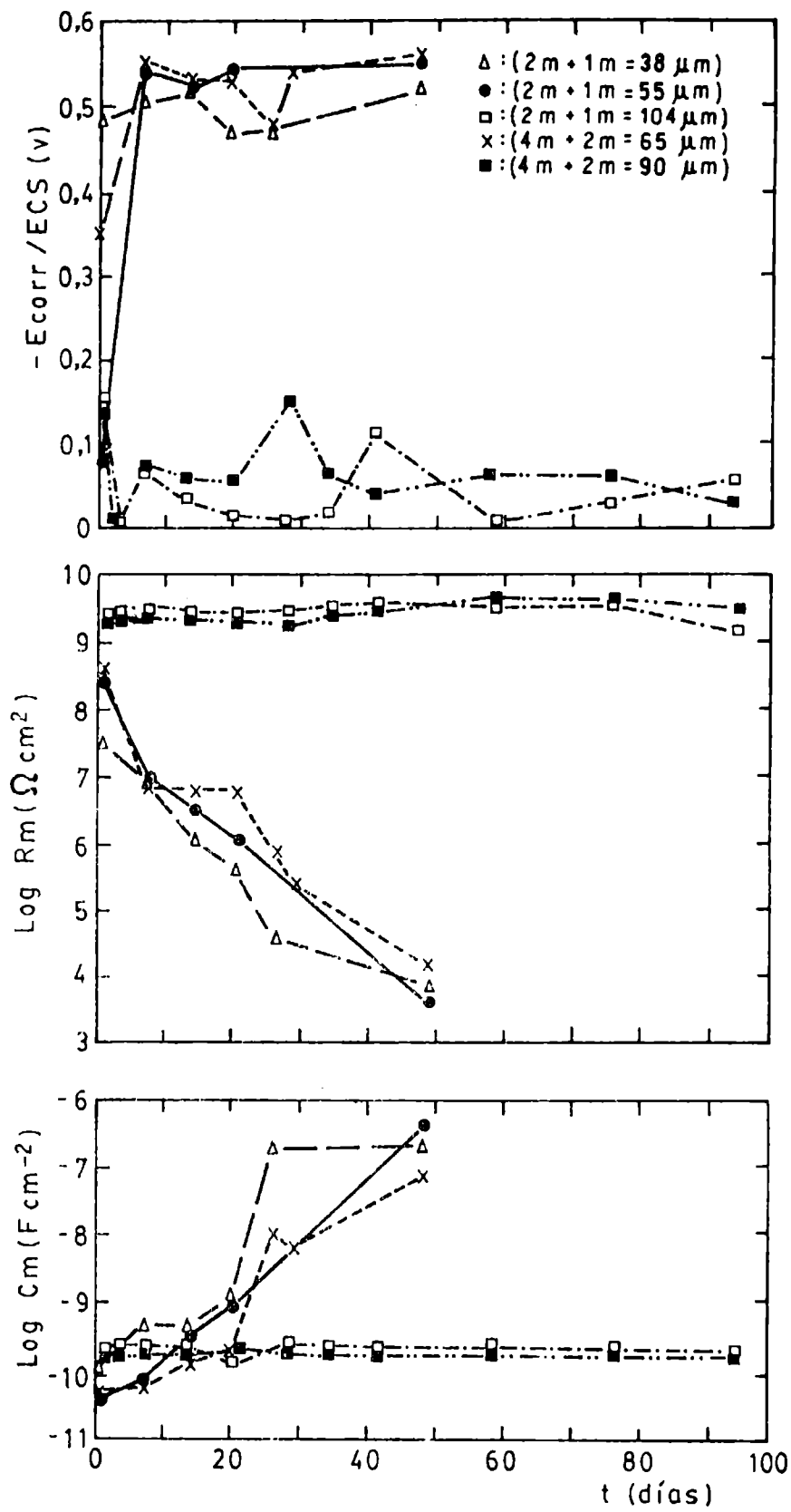


Fig. 5.- Dependencia del  $E_{corr}$ ,  $\log R_m$  y  $\log C_m$  con el tiempo de inmersión ( $t$ ), sistema acero naval/pintura anticorrosiva/pintura de terminación/agua de mar artificial

Rm y Cm permitió realizar un seguimiento del gradual deterioro del sistema metal/cubierta orgánica, y compararlo con lo observado visualmente en forma periódica. La concordancia entre ambos resultados no hace más que confirmar las causas de la pérdida de la capacidad protectora del recubrimiento. Dentro de los primeros 7 días de inmersión se comprobó la aparición, en forma puntual, de productos de corrosión color anaranjado. Posteriormente, la degradación de los tres recubrimientos fue muy rápida y estuvo acompañada por la formación de una capa de esos productos sobre toda la superficie.

En las Figs. 4 y 5 se muestran los resultados obtenidos para esquemas con el mismo tipo de fondo anticorrosivo, el cual ha sido recubierto con la pintura intermedia o con la de terminación. De los mismos se deduce la mayor importancia del efecto barrera aportado por la mezcla de pigmentos aluminio/ferrite rojo, cuando se lo compara con el correspondiente al dióxido de titanio en recubrimientos de espesor equivalente. Mientras la capacidad protectora aportada por la combinación AC/T, con espesores menores o iguales que  $65 \mu\text{m}$  se degradó continuamente durante la exposición, la AC/I con  $55 \mu\text{m}$  evitó el ataque del sustrato por un medio tan agresivo como el agua de mar artificial, con un alto contenido de iones cloruro y sulfato. Para conseguir una combinación AC/T muy eficiente, fue necesario aplicar una película de espesor total mucho mayor. En este último caso, se cumplió lo establecido por Standish y Leidheiser respecto a que no siempre los valores de Cm aumentan [30] ni los de Rm disminuyen [31] al aumentar el tiempo de contacto. No se detectó ningún poro, fisura o ampolla en las películas de pintura ni se observó corrosión debajo de las mismas. El alto valor de Rm ( $>10^9 \Omega \text{ cm}^2$ , en la Fig. 5B) y su persistencia a lo largo del período de exposición confirmó que no existió contacto entre la solución y el sustrato metálico.

En la Fig. 5C puede verse que los valores de capacidad son mucho más bajos que los típicos de una doble capa eléctrica y por lo tanto no pueden deberse a reacciones de corrosión en la interfase metal/pintura. Estos valores son, sin embargo, típicos de películas de barnices o pinturas [32].

Es importante remarcar que un espesor de  $104 \mu\text{m}$  alcanzado con tres capas mostró, en los casos estudiados, la misma eficiencia protectora que otro de  $109 \mu\text{m}$  obtenido con 6 capas.

En la combinación de pinturas I/T, Fig. 6, donde la protección del sustrato se ejerce exclusivamente por efecto barrera y, por lo tanto, el espesor del mismo es una variable fundamental, se observa que las variaciones del potencial de corrosión están asociadas a las variaciones de la impedancia (Fig. 6B y C). Las diferencias de comportamiento halladas entre muestras correspondientes a un mismo sustrato, recubiertas con el mismo tipo de pinturas que fueron aplicadas en igual número de capas y con distintos espesores, se atribuyen a que sobre los diferentes paneles se estaban desarrollando los mismos procesos fundamentales pero sobre áreas distintas en cada caso, puesto que las contribuciones capacitivas y resistivas varían en forma directa e inversa con el área, respectivamente.

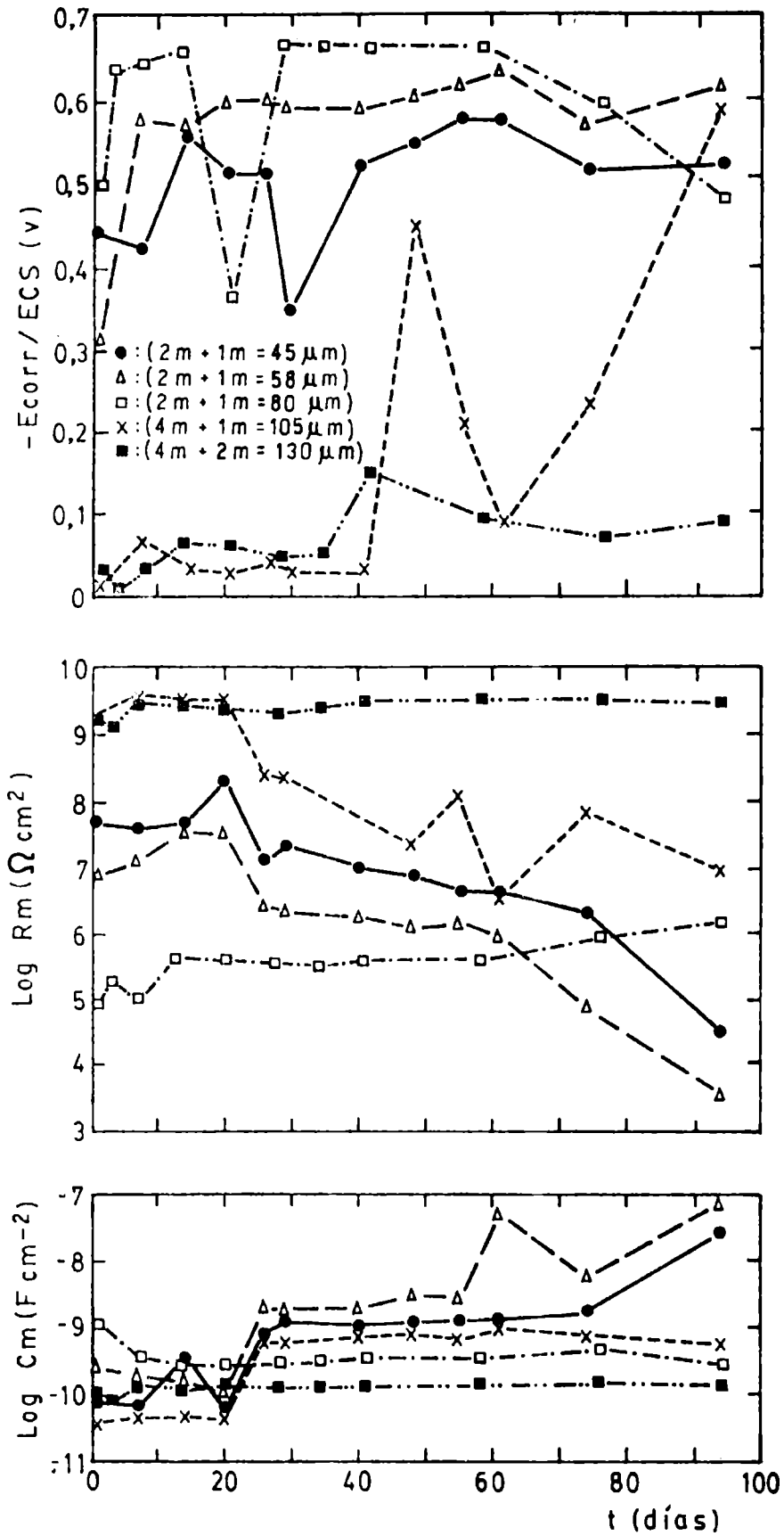


Fig. 6.- Dependencia del  $E_{corr}$ ,  $\log R_m$  y  $\log C_m$  con el tiempo de inmersión ( $t$ ), sistema acero naval, pintura intermedia/pintura de terminación/agua de mar artificial

En esta clase de protección, resulta un factor importante el número de capas de pintura del esquema. Es muy clara la diferencia entre las respuestas, frente al mismo medio agresivo, de dos paneles en los cuales los espesores, relativamente altos de la cubierta orgánica, se alcanzaron con 3 y 6 capas. Este último esquema, con un espesor algo mayor, mantuvo una protección muy elevada a lo largo de todo el ensayo mientras que en el primero (tres capas), tal propiedad fue varios órdenes de magnitud menor, lo cual no puede ser explicado sólo en base a la influencia de su menor espesor de película.

La Fig. 7 demuestra que con el esquema completo (AC/I/T) se logró excelente capacidad protectora con espesores de 75, 90 y 109  $\mu\text{m}$ , alcanzados con 6, 3 y 6 capas, respectivamente, durante el tiempo de inmersión considerado.

De la comparación con los resultados discutidos anteriormente, surge que para obtener una protección equivalente, los espesores de película de las combinaciones de dos pinturas debieron ser: AC/T (104  $\mu\text{m}$ , 3 capas y 90  $\mu\text{m}$ , 6 capas) e I/T (130  $\mu\text{m}$ , 3 capas). Esto implica que utilizando el esquema completo, con un espesor total del orden de 75  $\mu\text{m}$ , obtenido mediante la aplicación de dos capas de poco espesor de cada pintura, y en las condiciones planteadas, es posible conseguir una elevada protección anticorrosiva. Se atribuye este hecho a la fuerte influencia del mecanismo descrito por el modelo de los efectos barrera y aislación, ejercidos por los pigmentos electroquímicamente inertes empleados en las pinturas intermedia y de terminación, acompañados por la acción anticorrosiva del pigmento incorporado a la pintura de fondo.

De acuerdo con este mecanismo y dentro del lapso experimental considerado, la superficie metálica queda efectivamente aislada del contacto con el medio corrosivo. Este hecho se caracteriza por elevados valores de  $R_m$  al comienzo del ensayo y con un período de mantenimiento de los mismos estrechamente relacionado con la inercia química de los pigmentos empleados y con su capacidad para dificultar la difusión de las especies agresivas hasta la interfase metal/película de pintura. En etapas posteriores, la velocidad de decrecimiento de  $R_m$  es una medida de la facilidad con que el recubrimiento es penetrado por el electrolito y, por ende, de la posibilidad que el pigmento anticorrosivo disuelto sea capaz de bloquear, efectivamente, los procesos electroquímicos en la fracción de superficie metálica donde ha tenido lugar el contacto directo con el medio circundante. Para que ésto ocurra es necesario que la concentración de iones tales como cloruro y/o sulfato no supere un umbral crítico.

## CONCLUSIONES

1. Los métodos electroquímicos utilizados en este trabajo (medidas del potencial de corrosión y del vector impedancia a tiempos de inmersión crecientes) han permitido evaluar características protectoras contra la corrosión de esquemas completos (pintura anticorrosiva/pintura intermedia/pintura de terminación) y comparar los valores obtenidos con los correspondientes a cada una de las pinturas citadas, ensayadas

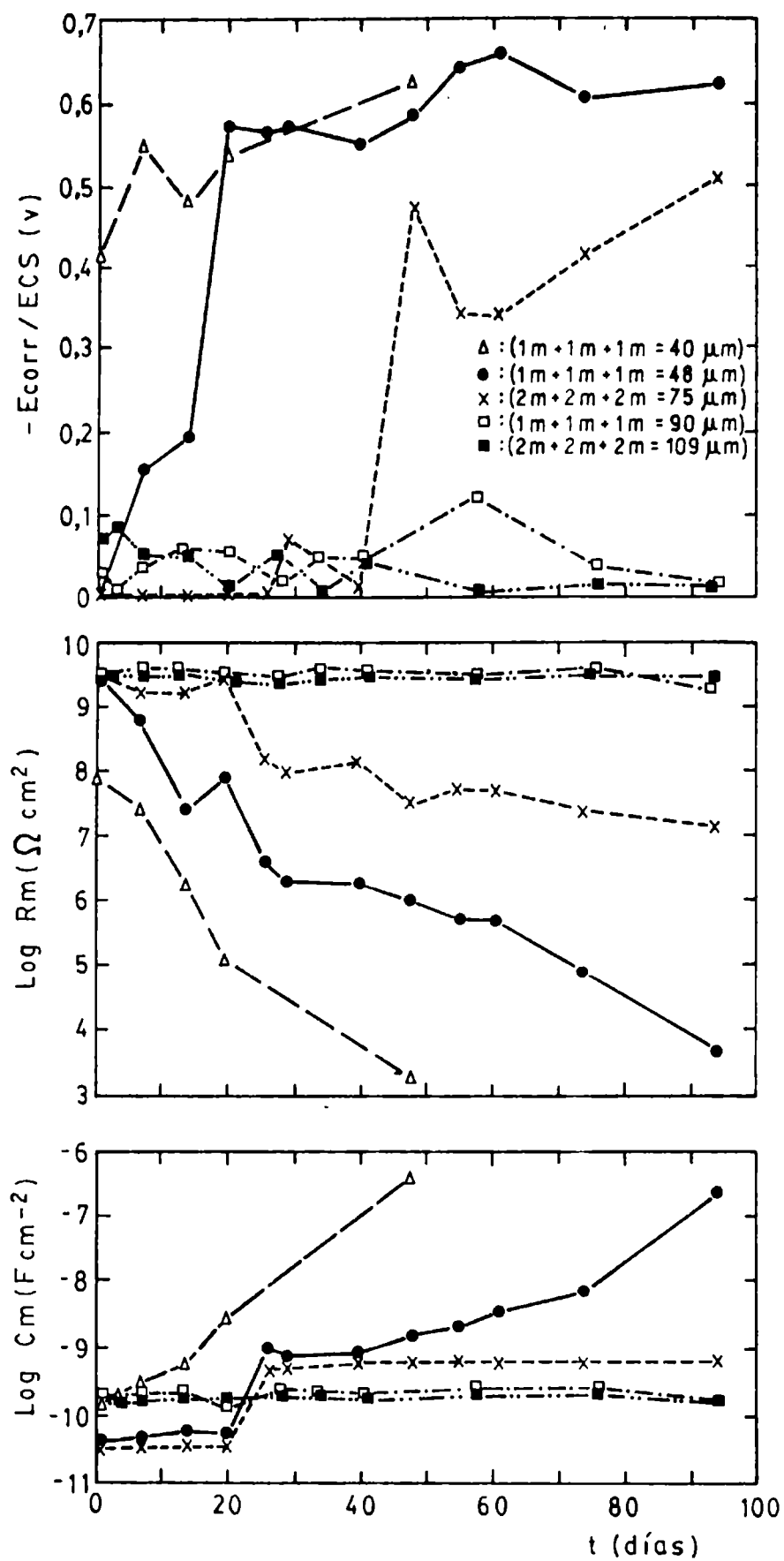


Fig. 7.- Dependencia del  $E_{corr}$ ,  $\text{Log } R_m$  y  $\text{Log } C_m$  con el tiempo de inmersión ( $t$ ), sistema acero naval/pintura anticorrosiva/pintura intermedia/pintura de terminación/agua de mar artificial

separadamente.

2. Se ha comprobado que el espesor de película total debe ser relacionado con el número de capas, ya que al aumentar el número de éstas, se incrementa el efecto protector para un mismo espesor de película.

3. Cuando la formulación de la pintura aplicada directamente sobre el metal incluye un pigmento inhibidor, el número de capas de pintura (y en consecuencia el espesor) tiene menos influencia que cuando la cubierta funciona sólo por efecto barrera. En este último caso se estableció que la porosidad de la película se traduce en un rápido ataque del sustrato, con aparición de puntos de corrosión.

4. Se ha observado una razonable concordancia entre los resultados de los ensayos electroquímicos considerados en este trabajo y aquéllos obtenidos en experiencias anteriores realizadas en balsas experimentales o en la carena de embarcaciones.

#### BIBLIOGRAFIA

- [1] Haagen H., Funke, W.- **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, 58, 359 (1975).
- [2] Kittelberger, W.W., Elm, A.C.- **Ind. Eng. Chem.**, 44, 326 (1952).
- [3] Mayne, J.E.O.- **Trans. Inst. Met. Finishing**, 29, 146 (1953).
- [4] Cherry, B.W., Mayne, J.E.O.- **Official Digest**, 33, 435, 469 (1961).
- [5] Mayne, J.E.O.- **Research**, 6, 278 (1952).
- [6] Bacon, C., Smith, J.J., Ragg, F.M.- **Ind. Eng. Chem.**, 12, 111 (1966).
- [7] Malik, W.U., Aggarwal, D.- **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, 57, 131 (1974).
- [8] Tomashov, M.D., Mikhailovskii, Y.M., Leonov, V.V.- **Corrosion**, 20, 218t (1964).
- [9] Miller, R.N.- **Mater. Prot.**, 7, 11, 35 (1968).
- [10] Wolstenholme, J.- **Corros. Sci.**, 13, 521 (1973).
- [11] Leidheiser, H., Jr.- **Corrosion Control by Organic Coatings**, Science Press, Princeton, p.143 (1979).
- [12] Menges, G., Schneider, W.- **Kunststofftechnik**, 12, 265, 316, 343 (1973).
- [13] Kendig, M.W. Leidheiser, H., Jr.- **J. Electrochem. Soc.**, 123, 982 (1976).
- [14] Beaunier, L., Epelboin, I., Lestrade, J.C., Takenouti, H.- **Surf. Techn.**, 4, 237 (1976).
- [15] Szauer, T.- **Prog. Org. Coatings**, 10, 157 (1982).
- [16] Reinhardt, G., Scheller, D., Hahn, K.- **Plaste und Kautschuk**, 22, 56 (1975).
- [17] Scantlebury, J.D., Sussex, G.A.M.- **Corrosion Control by Organic Coatings**, Ed. Leidheiser, H., Jr., NACE, p.51 (1981).
- [18] Potente, H., Braches, E.- **Adhesion**, 11, 34 (1979).
- [19] Piens, M., Verbist, M.- **Proc. Conf. on Corrosion Control by Organic**

**Coatings, Lehig (1980).**

- [20] Mansfeld, F., Kendig, M.W., Tsai, S.- **Corrosion, 38, 478 (1982).**
- [21] Mansfeld, F., Kendig, M.W., Tsai, S.- **Corrosion, 38, 570 (1982).**
- [22] Mansfeld, F., Kendig, M.W.- **34th Meeting Int. Soc. Electrochem., Erlangen, West Germany, paper 605, sept. (1983).**
- [23] Schwiderke, E.E., Di Sarli, A.R.- **Prog. Org. Coatings, 14, 297 (1986).**
- [24] Schwiderke, E.E., Di Sarli, A.R.- A publicar.
- [25] Rapports d'activité du Laboratoire I.V.P. biennale 1975-1977, p.20, Internal Report of I.V.P., Belgium.
- [26] Piens, M.- **J. Coatings Technol.,51, 66 (1979).**
- [27] Patton, T.C. Ed.- **Pigment Handbook, Vol. 1, pp. 848-857, J. Wiley and Sons, New York (1973).**
- [28] Szklarska-Smialowska, Z.- **Passivity of Metals, R. P. Frankenthal and Kruger, J., Editors, pp. 443-462. The Electrochem. Soc. Corrosion Monographs Series, Princeton, New Jersey (1978).**
- [29] Vetter, K.J.- **Electrochemical Kinetics, pp. 754-759, Academic Press, New York (1967).**
- [30] Standish, J.V., Leidheiser, H., Jr.- **Proc. Conf. on Corrosion Control by Organic Coatings, Lehig (1980).**
- [31] Walter, G.W.- **J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem., 118, 259 (1981).**

**DETERMINACION RAPIDA DE SULFATO  
POR CONDUCTIMETRIA EN AGUAS, SUELOS Y CEMENTOS**

**V. F. Vetere\* y R. Romagnoli**

**\* Responsable del Area Estudios Electroquímicos Aplicados a Problemas de Corrosión y Anticorrosión del CIDEPINT.**



## **SUMMARY\***

Sulfate ion determination is one of the most commonly performed in the chemical laboratory when different materials of practical interest as waters, soils, cements, raw materials, etc., are analyzed.

Sulfate ion has been determined either by gravimetric or volumetric techniques. Several reagents were employed: barium salts, lead salts, etc. Sulfate ion may be also determined by ion exchange methods, potentiometry, high frequencies titrations, etc.

The conductimetric titration to determine sulfate ion is not a new technique, but it was developed only for pure salts in distilled water; this method could not be applied to very heterogeneous materials, due to the high conductivity of the starting samples.

The purpose of this paper is to apply the conductimetric method to the quantitative analysis of sulfate ion in waters, soils and cements. The corresponding methodology is described for each case. Conductimetric titration is six times faster than the traditional gravimetry and has similar accuracy.

Ammonium carbonate is the reagent employed to achieve low conductivity starting samples in the case of soils and cements. This salt also brings sulfate in solution. The extraction of sulfate compounds with ammonium carbonate is very efficient, complete and it avoids the obtention of acid extracts.

The use of modern measurement apparatus in the field of conductimetry and the employment of such a substance like ammonium carbonate, enable the chemist to extend the conductimetric titration to complex matrices. This saves a lot of time in chemical analysis.

\* Vetere, V. & Romagnoli, R.- A conductimetric method for the evaluation of sulfate in waters, soils and cements. CIDEPINT-Anales, 69 (1988).



## INTRODUCCION.

La determinación de sulfato es una de las más comúnmente realizadas en los análisis de rutina de los diversos materiales de interés práctico (aguas, suelos, cementos, materias primas en general, etc.).

Normalmente el anión sulfato correspondiente a distintos cationes se determina gravimétricamente, precipitándolo con una solución de cloruro de bario en medio ácido [1]. Además de la técnica mencionada existen otras que han sido descritas por Kolthoff y colaboradores [2]. Entre los métodos titrimétricos figura el que titula sulfato con una solución de cloruro de bario utilizando como indicador solución de tetrahidroquinona, la cual forma una sal roja con el bario. En este método se utilizan alcoholes (etanol o isopropanol) para disminuir la solubilidad del precipitado. La titulación se hace a pH 8,3 y todos los cationes que forman precipitados a ese pH se eliminan por filtración de los insolubles que producen. El rango de utilidad es de 100 a 1000 ppm. La dificultad fundamental de este procedimiento estriba en el hecho de que es difícil identificar claramente el punto final. Para obviar esto se han intentado varias alternativas, en lo que a indicador se refiere. Se ha propuesto el uso de rojo de alizarina-S, interfiriendo en este caso los cationes que forman complejos coloreados con el indicador ( $Al^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Be^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ , etc.); también se usó la sal disódica del ácido o-(2-hidroxi-3,6-disulfo-1-naftilazo) bencenoarsónico con los mismos inconvenientes que en el caso anterior.

Como reactivo titulante se ha ensayado el cromato de bario, valorándose por iodometría indirecta el iodo liberado; sin embargo el método no ha resultado satisfactorio. Se ha probado con relativo éxito el perclorato de bario; en sistemas que contienen muchas sales disueltas y en especial cuando la concentración de sulfato en agua es baja, los resultados que se obtienen no son buenos [2].

Han sido estudiadas también las valoraciones por retorno con E.D.T.A., precipitando previamente sulfato con exceso de solución de cloruro de bario de título conocido. En este caso es necesario valorar la dureza de las muestras con E.D.T.A., pero se debe señalar que interfieren todos los cationes que puedan ser complejados con dicho reactivo; el viraje del indicador (negro de eriocromo) no es demasiado nítido. En lugar de E.D.T.A. puede utilizarse la sal trisódica del ácido dietilentriaminopentacético (DPTA) [2].

Usando nitrato de plomo se puede valorar sulfato precipitándolo como sulfato de plomo y utilizando ioduro de potasio o eosina como indicador. El inconveniente en este caso reside en que el precipitado de sulfato de plomo es bastante soluble y fácilmente contaminable; por ello es dudoso que ofrezca ventajas sobre el sulfato de bario [2].

Amperométricamente, se han valorado soluciones del orden de  $10^{-3}$  M, en medio etanólico (30 %), con nitrato de plomo. Interfieren los iones calcio y cloruro en concentraciones superiores a 0,1 M, entre

otros [2].

El anión sulfato también puede determinarse por polarografía indirecta, midiendo la reducción de la corriente de difusión del bario causada por la precipitación del sulfato de bario. Para cantidades pequeñas de sulfato (15-150  $\gamma$ ), se reduce el sulfato a ácido sulfhídrico y se lo precipita como sulfuro de cadmio, que es redissuelto en ácido clorhídrico, siendo el cadmio determinado polarográficamente. La precisión es  $\pm 5\%$  [2].

Existen otras técnicas por intercambio iónico, potenciometría, titulaciones a alta frecuencia, etc.

Se encontró algún antecedente sobre la determinación de sulfato en aguas por una técnica distinta de la gravimétrica, utilizando una resina de intercambio y que involucra dos pasajes de la muestra por la columna de resina y tres titulaciones ácido-base [3]. Algo similar ocurre con los suelos [4], en donde es necesario conocer previamente el contenido de cloruro. Para los cementos se aplica la resina de intercambio para separar al sulfato del resto de los productos que resultan del ataque ácido de la muestra de cemento [5] y luego se determina sulfato gravimétricamente. Esto se realiza en el procedimiento propuesto en este trabajo con el empleo del carbonato de amonio.

El método conductimétrico para la determinación de sulfato no es nuevo y ha sido desarrollado por Dutoit [6] y Kolthoff y Kameda [7], pero sólo se estudiaron soluciones de una sal pura en agua destilada; este tipo de técnica es de escaso valor para el laboratorio de análisis químico cuando las muestras contienen otros componentes.

El propósito de este trabajo es aplicar el método conductimétrico para determinar sulfato en diferentes tipos de materiales de interés tecnológico. En este caso particular se aplica a aguas (de mezclado para hormigones y morteros de cemento portland, en contacto con estructuras de hormigón, potables, etc.), suelos y cemento portland. Para este fin no puede ser aplicada ninguna de las técnicas citadas brevemente en los párrafos anteriores.

El inconveniente que hay que solucionar en la aplicación de este método es que las muestras de las cuales se parte no tengan una conductividad demasiado elevada. En el caso de muestras de agua se han ensayado soluciones sintéticas con una relación de concentraciones iónicas sulfato:cloruro 1:10, con buenos resultados; cabe señalar que en la naturaleza el ion cloruro es el que se encuentra más comúnmente y que además, en general, aparece en menor proporción que la que se considera para las soluciones sintéticas. El hecho de haber podido valorar sulfato en agua de mar es una prueba de la bondad de este método para estos casos.

En el caso de suelos y cementos portland se opta por precipitar los cationes que interfieren con carbonato de amonio, lográndose también, con el empleo de este reactivo la solubilización de los sulfatos que sólo son solubles en medio ácido. El exceso de sal de amonio se elimina por ebullición, prosiguiéndose después con una filtración para obtener una solución de baja conductividad inicial, que se puede valorar luego

conductimétricamente con solución de cloruro de bario.

Este método es seis veces más rápido que los gramétricos tradicionales, dado que insume como máximo, 30 minutos.

## PARTE EXPERIMENTAL

Para realizar la valoración conductimétrica de sulfato en los diferentes materiales se prepararon dos soluciones de cloruro de bario 0,02 y 0,03 M respectivamente, cuyo título se obtuvo por análisis gravimétrico y por valoración complejométrica con EDTA (resultó ser 0,020 y 0,030 M, respectivamente). Todas las otras soluciones para efectuar las valoraciones conductimétricas se prepararon por dilución de aquéllas.

Las soluciones sintéticas de sulfato se prepararon por dilución de una solución madre de sulfato de sodio que contenía 400 ppm de ion sulfato. Esta solución se preparó a partir de sulfato de sodio anhidro secado en estufa a 60°C, para asegurar la deshidratación completa de la droga y la eliminación de los hidratos de esta sal.

En todos los casos fueron usados para la preparación de las soluciones reactivos pro-análisis y agua destilada.

Como electrodos se emplearon dos varillas de acero inoxidable de tipo austenítico AISI 316 L de 0,32 cm de diámetro. Estas varillas se insertaron a presión en una barra de teflón de 2 cm de diámetro; la barra de teflón tenía una rosca para introducirla en los orificios laterales de la celda.

Es importante hacer notar que es preferible utilizar electrodos de platino en lugar de electrodos de acero inoxidable, por ser menor el tiempo de respuesta inicial; sin embargo si se carece de los primeros, los de acero inoxidable constituyen un buen sustituto.

La celda de titulación se construyó con acrílico y se muestra esquemáticamente en la Figura 1. No es necesario determinar la constante de la celda por tratarse de medidas relativas [8].

El aparato para medida de resistencias utilizado es un puente conductimétrico digital marca GEN-RAD 1657 RLC DIGIBRIDGE.

Las titulaciones se hicieron en medio ácido acético y las técnicas de titulación se describen en cada caso, según el material que se trate. Todos los ensayos se realizaron por triplicado.

Cuando se construyeron los gráficos para establecer el punto equivalente de la titulación se optó por representar la resistencia de la solución en lugar de la conductividad o de la conductividad específica, siendo cualquiera de los tres procedimientos igualmente válidos para los fines perseguidos [9]. Todos los valores de resistencia se corrigen por dilución utilizando el factor  $V_i/V_i+V_a$  donde  $V_i$  es el volumen inicial y  $V_a$  el volumen de solución de cloruro de bario agregado.

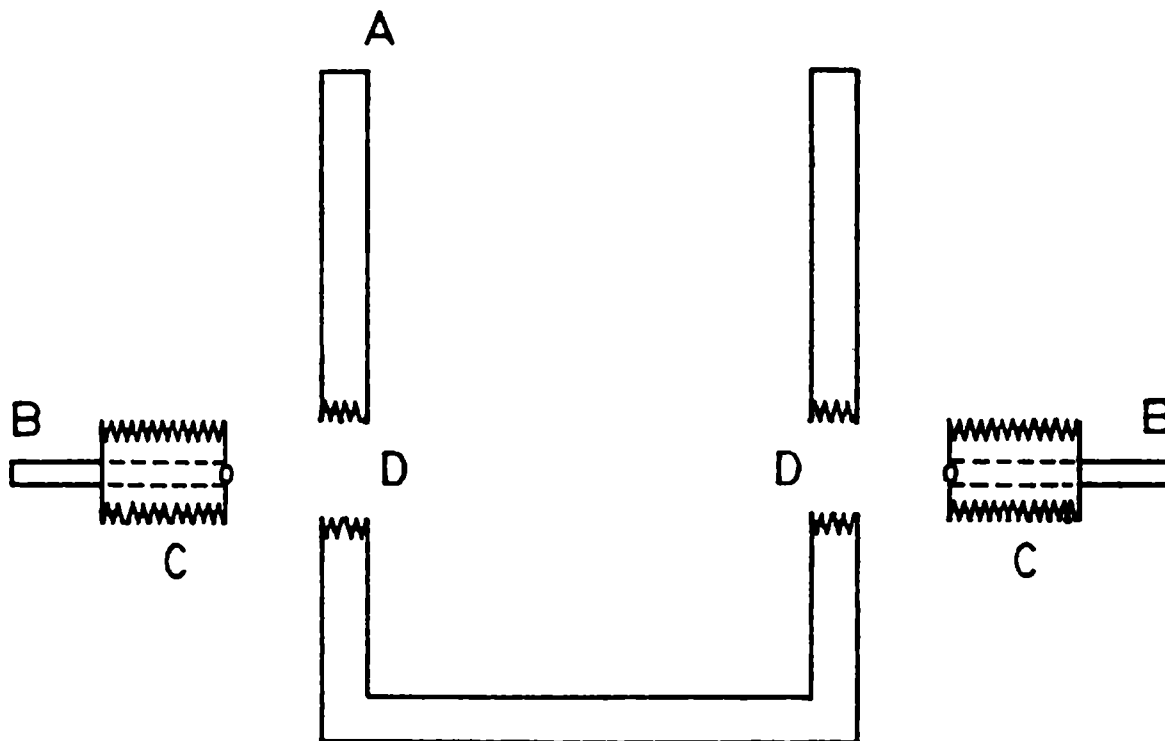


Fig. 1.- Esquema de la celda: (A) celda de acrílico; (B) electrodo de acero inoxidable; (C) barra de teflón roscada; (D) orificio con rosca.

### Soluciones sintéticas

A los efectos de comprobar la posibilidad de valorar conductimétricamente sulfato se prepararon soluciones sintéticas conteniendo diferentes cantidades de ion sulfato soluble (50, 100 y 200 ppm). Las soluciones se obtuvieron por dilución de una solución madre de sulfato sódico que contiene 400 ppm de ion sulfato. Normalmente las aguas, además de sulfato, contienen principalmente cloruro, además de otras sales en menor proporción. La presencia de cloruro (o de otros iones) es inconveniente pues aumenta la conductividad inicial de la muestra, lo cual reduce la diferencia de pendiente en la curva de valoración conductimétrica. Para probar la bondad del método se hace necesario ensayar no sólo soluciones que contengan ion sulfato sino también soluciones con cloruro agregado, además de la cantidad establecida de ion sulfato. Para ello se prepararon también soluciones con concentraciones de ion sulfato idénticas a las anteriores, pero agregando a cada solución la cantidad de cloruro necesaria para mantener una relación de concentraciones iónicas sulfato:cloruro 1:10.

## Técnica de valoración

Para valorar las soluciones sintéticas mencionadas se tomó una alícuota de 100 ml de la solución en cuestión y se la colocó en la celda de titulación; seguidamente se agregaron 3 gotas de solución de heliantina 0,1 %.

Se agitó el sistema por medio de un buzo y un agitador magnético. Luego se agregó solución de ácido acético 1+1 hasta viraje del indicador (generalmente son suficientes dos o tres gotas); finalmente se conectaron los electrodos al aparato de medida y se continuó la agitación por espacio de un minuto, se suspendió la misma y se esperó 15 segundos para hacer la lectura que corresponde a volumen cero de reactivo agregado. Efectuada esta primera lectura se agregó desde una bureta la solución de cloruro de bario de molaridad adecuada, de a 1 ml por vez, gota a gota y agitando.

Finalizado el agregado se continuó la agitación en la celda por espacio de 15 segundos, lapso al cabo del cual se suspendió otra vez la agitación para efectuar la lectura correspondiente luego de transcurrido un período igual de tiempo. Las molaridades de las soluciones de cloruro de bario utilizadas se detallan en la Tabla I.

**Tabla I**  
**Molaridad de las soluciones de BaCl<sub>2</sub> utilizadas**

ppm, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Molaridad de la solución de BaCl <sub>2</sub>
50	5.10 <sup>-3</sup>
100	0,01
200	0,02

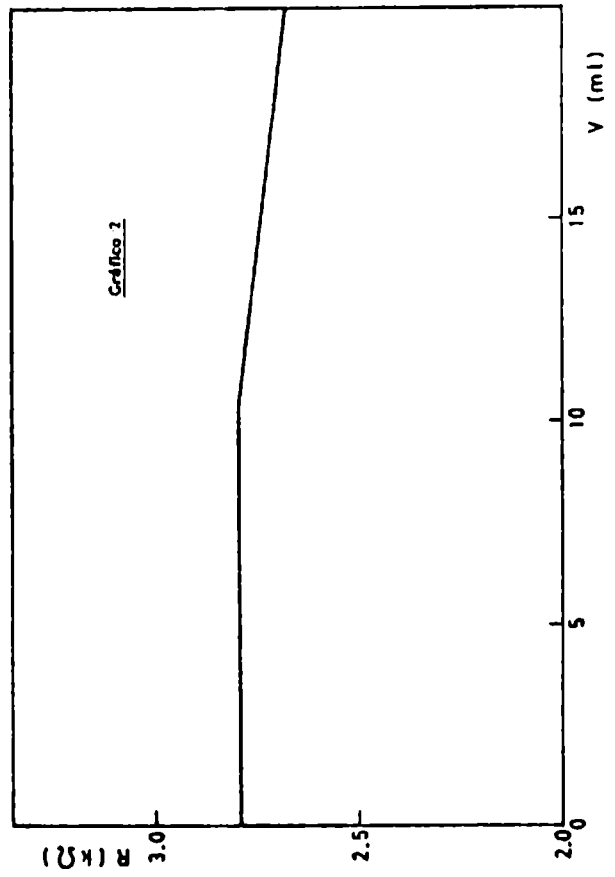
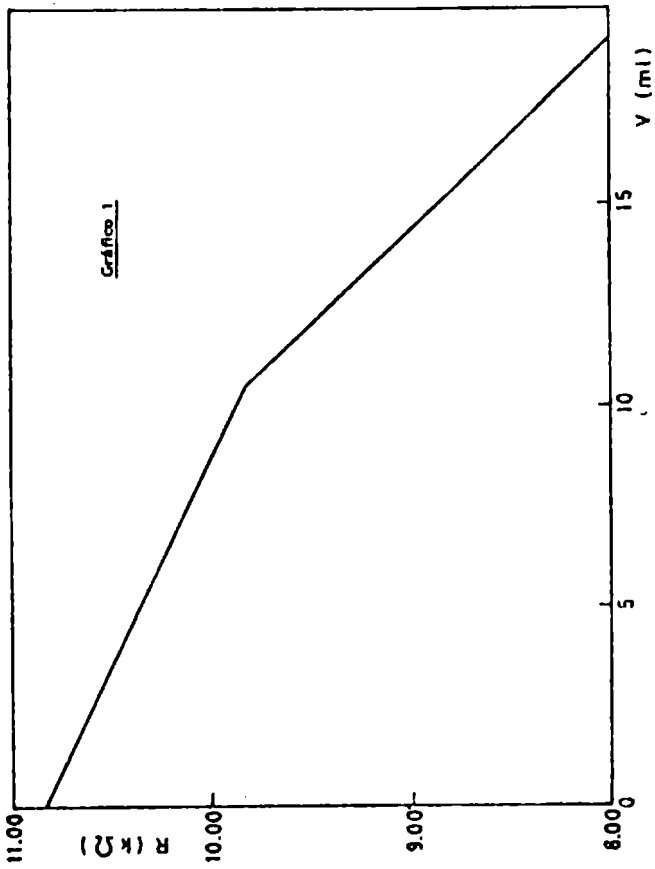
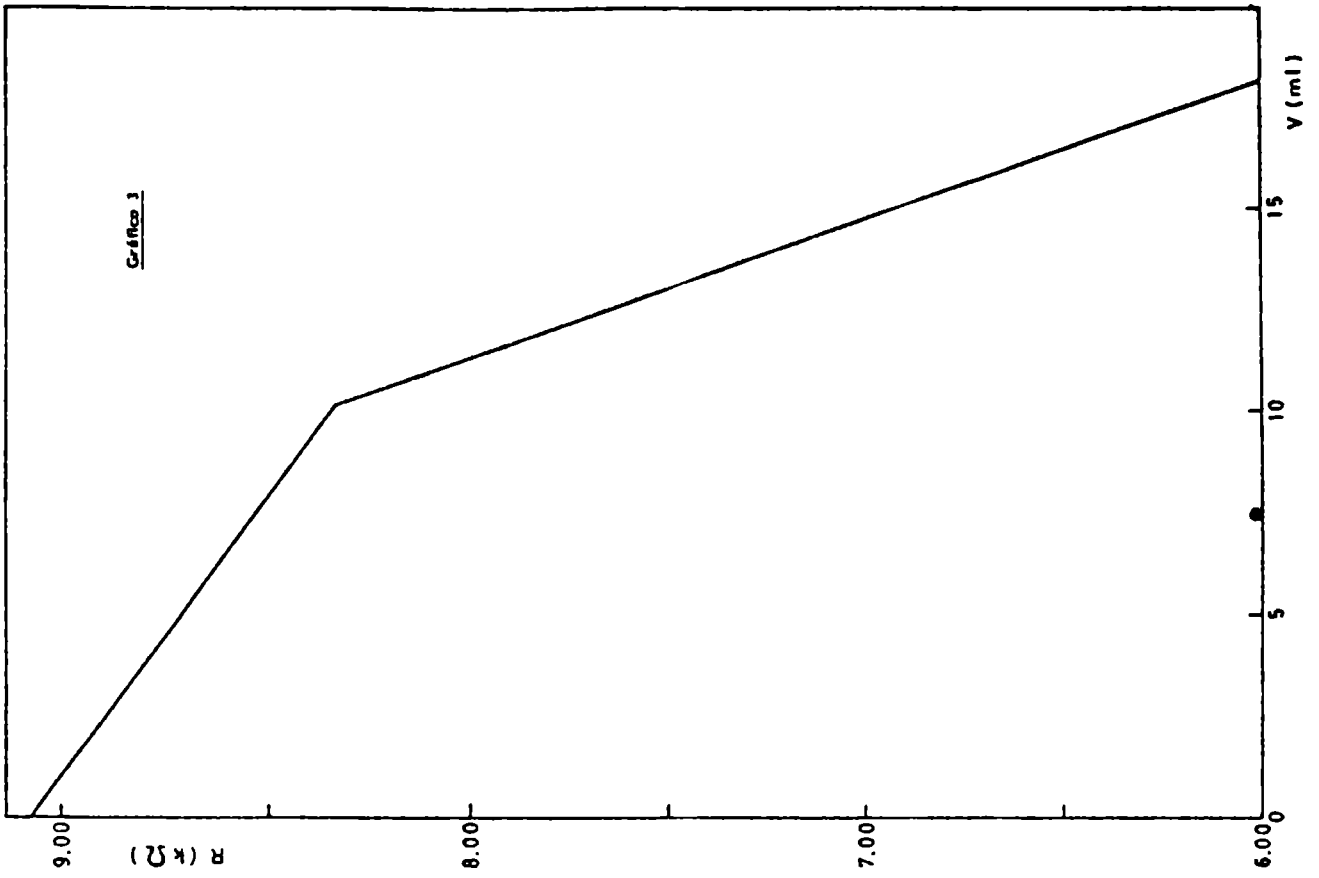
En la Tabla II se registran los resultados obtenidos para cada una de las soluciones, así como también los gráficos que corresponden a cada titulación.

### **Estudio de la variación de la resistencia en función del tiempo**

La precipitación de sulfato de bario en soluciones diluidas resulta un tanto dificultosa de realizar debido a la existencia de un período de inducción de aproximadamente 15 minutos o más. La cuestión que es

Tabla II.- Valoración de las soluciones sintéticas

ppm $\text{SO}_4^{2-}$	ppm $\text{Cl}^{-}$	ppm $\text{SO}_4^{2-}$ (gravimetría)	VPE	ppm $\text{SO}_4^{2-}$ (conductimetría)	Gráfico
50,0	0	49,0	10,55	50,6	1
50,0	500	51,0	10,50	50,4	2
100	0	99,0	10,30	98,9	3
100	1000	101,0	10,70	103,0	4
200	0	201,0	10,40	200,0	5
200	2000	199,0	10,45	201,0	6



necesario resolver ahora es si en este caso de las valoraciones conductimétricas los períodos de inducción son tan largos como en la gravimetría clásica. Para ello se estudió la variación de la resistencia medida en función del tiempo para cuatro soluciones: 50 ppm de ion sulfato (Tabla III), 50 ppm de ion sulfato + 500 ppm de ion cloruro (Tabla IV), 200 ppm de ion sulfato (Tabla V) y 200 ppm de ion sulfato + 2000 ppm de ion cloruro (Tabla VI). En cada solución se registraron los resultados para cinco volúmenes de reactivo titulante agregado y se midieron las resistencias de las soluciones resultantes en función del tiempo, durante 30 minutos. Los resultados se indican en las tablas mencionadas.

De acuerdo con dichos valores se puede observar que la variación de la resistencia con el tiempo es pequeña y en general menor que 4 %, esto indicaría que las medidas se realizan prácticamente en condiciones de equilibrio. Lo indicado mostraría que si bien puede no formarse instantáneamente la micela del precipitado de sulfato de bario, lo que sí seguramente se forma de manera inmediata es el par iónico  $Ba^{2+}SO_4^{2-}$  que no conduce la corriente eléctrica. Por otro lado los períodos de inducción son largos en el análisis gravimétrico de soluciones diluidas de sulfato en donde se agrega masivamente el reactivo necesario para la precipitación. En este caso el reactivo se incorpora en pequeñas porciones de a 1 ml por vez, agitando continuamente la solución; la precipitación se efectuó en forma gradual a lo largo del tiempo.

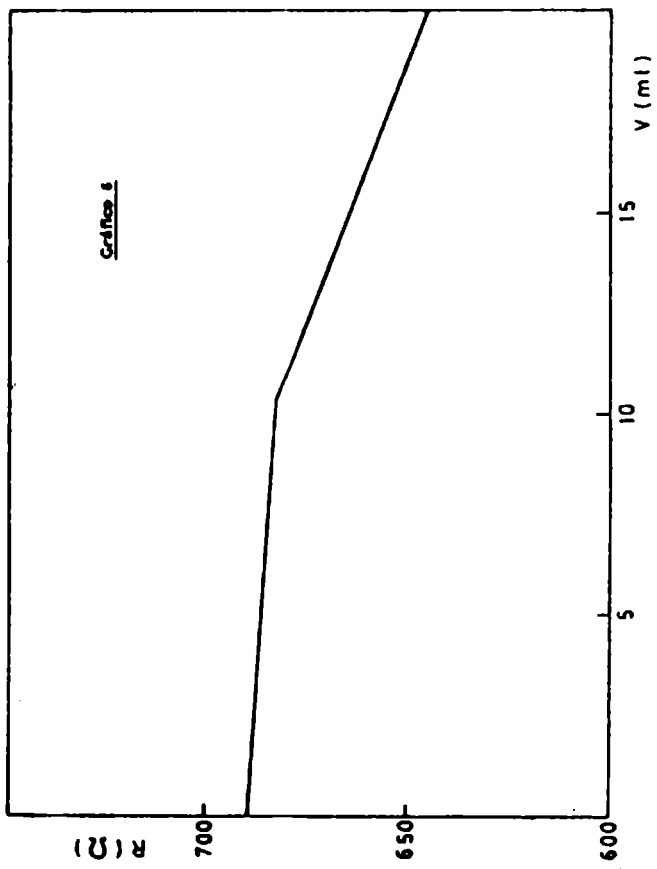
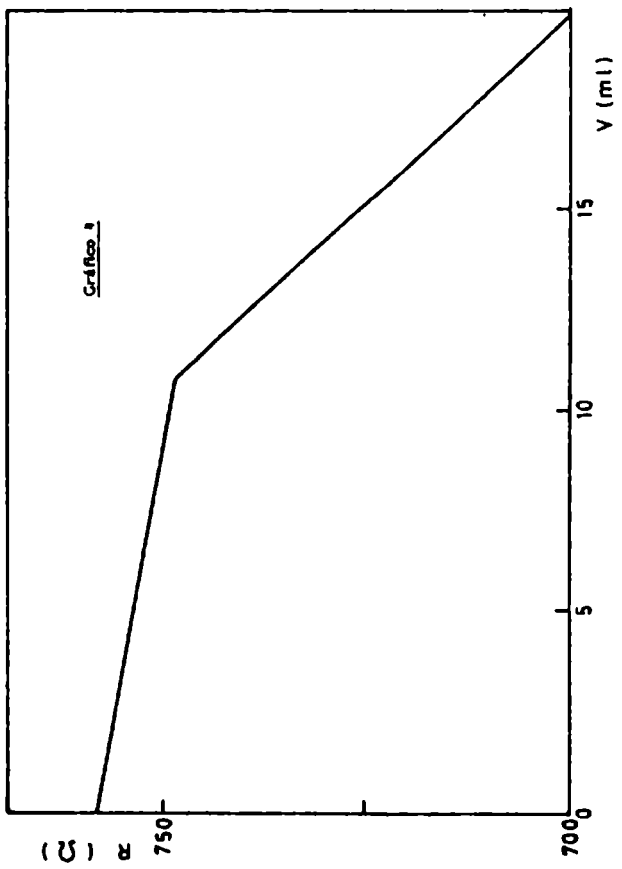
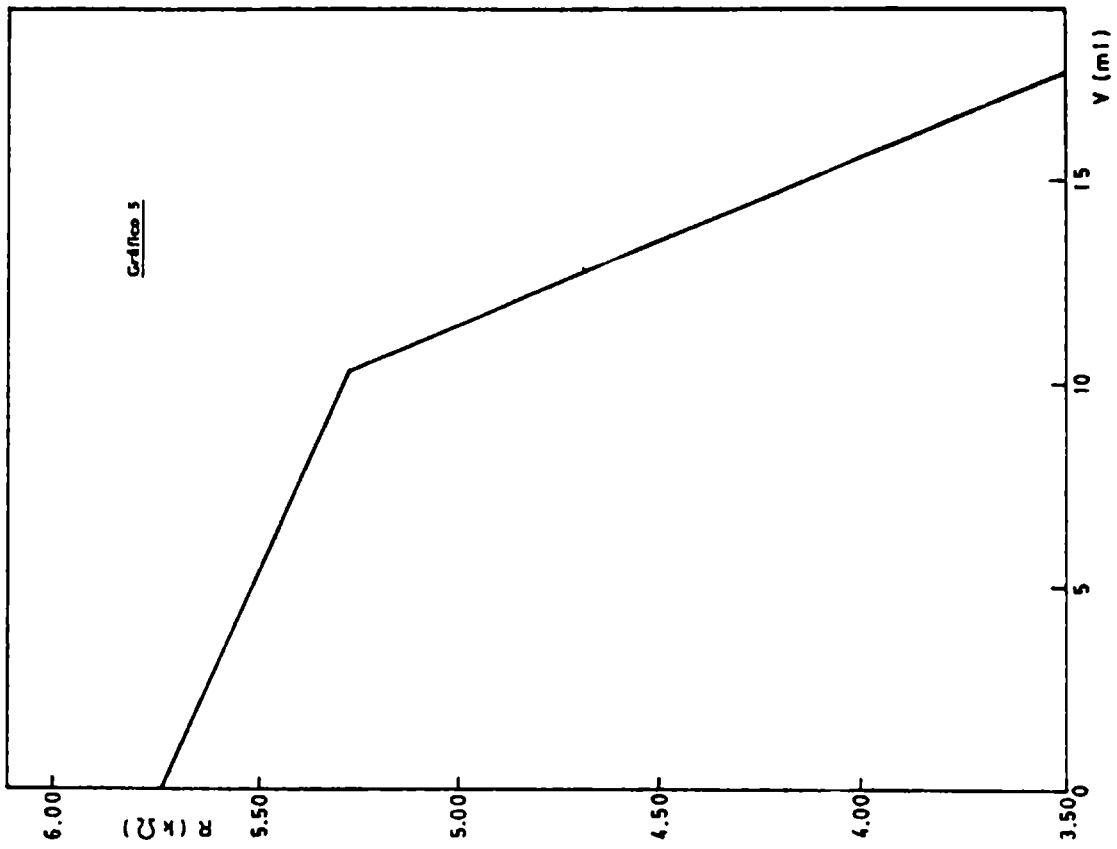
Cabe señalar que las diferencias en las conductividades de partida en soluciones sintéticas de idéntica composición se deben a variaciones en el volumen de ácido acético, reactivo con el cual se ha acidificado la muestra.

## ANALISIS DE AGUAS

De los resultados obtenidos resulta claro que esta técnica es apropiada para valorar conductimétricamente sulfato en aguas, ya sea en aguas de mezclado para hormigones y morteros de cemento portland, aguas de contacto con estructuras de hormigón, aguas potables, etc., todas situaciones muy frecuentes en la tarea del laboratorio de Química Analítica.

En el presente trabajo se tomaron dos casos extremos para el análisis de aguas, desde el punto de vista conductimétrico: **agua potable**, de bajo contenido de sales solubles y **agua de mar**, altamente mineralizada. La primera de dichas muestras se obtuvo en la ciudad de La Plata; el agua de mar proviene del puerto de Mar del Plata.

La técnica de valoración en este caso es similar a la que se utilizó para las soluciones sintéticas. El volumen de agua corriente utilizado fue de 100 ml y la molaridad de la solución de cloruro de bario 0,01 M. Para determinar sulfato en agua de mar se toman 10 ml y se diluyen a un volumen final de 100 con agua destilada, utilizándose como reactivo titulante la solución de cloruro de bario 0,03 M. Paralelamente a estas valoraciones conductimétricas de sulfato se realizaron determinaciones gravimétricas sobre las muestras ensayadas. Los resultados finales se



**Tabla III.- Resistencia ( $k\Omega$ ) de la solución de 50 ppm de ion sulfato**

$t$ (m)		0	0,25	0,50	1	2	4	8	10	15	30
vol (ml)											
0	10,9	10,9	10,9	10,9	10,9	10,9	10,9	10,8	10,8	10,8	10,9
2	10,7	10,7	10,8	10,8	10,8	10,8	10,9	10,9	10,8	11,0	11,1
4	10,5	10,6	10,6	10,7	10,7	10,7	10,7	10,8	10,6	10,7	10,7
8	10,1	10,2	10,2	10,3	10,3	10,3	10,3	10,3	10,4	10,4	10,4
16	8,7	8,7	8,7	8,7	8,7	8,7	8,6	8,6	8,7	8,8	8,8

**Tabla IV.- Resistencia ( $k\Omega$ ) de la solución de 50 ppm de ion sulfato + 500 ppm de ion cloruro**

$t$ (m)		0	0,25	0,50	1	2	4	8	10	15	30
vol (ml)											
0	2,98	2,98	2,98	2,98	2,98	2,99	2,99	2,98	2,98	2,98	2,98
2	2,94	2,94	2,92	2,92	2,92	2,94	2,93	2,94	2,94	2,93	2,93
4	2,88	2,89	2,89	2,90	2,90	2,90	2,91	2,92	2,92	2,92	2,92
8	2,85	2,86	2,86	2,87	2,88	2,88	2,88	2,89	2,89	2,90	2,88
16	2,72	2,72	2,72	2,72	2,72	2,73	2,73	2,74	2,74	2,74	2,75

**Tabla V.- Resistencia ( $k\Omega$ ) de la solución de 200 ppm de ion sulfato**

$\frac{t(m)}{vol(ml)}$	0	0,25	0,50	1	2	4	8	10	15	30
0	5,68	5,71	5,71	5,71	5,72	5,71	5,72	5,72	5,71	5,71
2	5,57	5,63	5,64	5,64	5,65	5,65	5,65	5,64	5,66	5,66
4	5,51	5,54	5,54	5,54	5,55	5,54	5,54	5,55	5,55	5,56
8	5,36	5,40	5,41	5,40	5,40	5,41	5,42	5,43	5,42	5,43
16	3,94	3,95	3,95	3,95	3,95	3,95	3,95	3,96	3,95	3,96

**Tabla VI.- Resistencia ( $\Omega$ ) de la solución de 200 ppm de ion sulfato + 2000 ppm de ion cloruro**

$\frac{t(m)}{vol(ml)}$	0	0,25	0,50	1	2	4	8	10	15	30
0	679	680	681	680	680	680	681	681	681	681
2	678	678	679	680	679	679	681	680	680	681
4	676	675	677	676	678	675	677	678	678	677
8	674	673	672	674	673	673	673	674	673	673
16	650	650	651	651	651	651	652	652	652	652

pueden apreciar en la Tabla VII, en la cual figuran además los números que identifican los gráficos que corresponden a cada titulación conductimétrica.

**Tabla VII**

**Valores comparativos de ion sulfato obtenidos por gravimetría y conductimetría para dos muestras de agua**

Muestra	ppm SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (Gravimetría)	V <sub>PE</sub>	ppm SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (Conductimetría)	Gráfico
Agua corriente	114	11,80	113	7
Agua de mar	2596	9,00	2592	8

La expresión que permite el cálculo de la concentración de ion sulfato es:

$$\text{ppm SO}_4^{2-} = V_{PE} M_{\text{BaCl}_2} \frac{1000}{a} 96$$

donde:

V<sub>PE</sub> : volumen de titulante en el punto de equivalencia

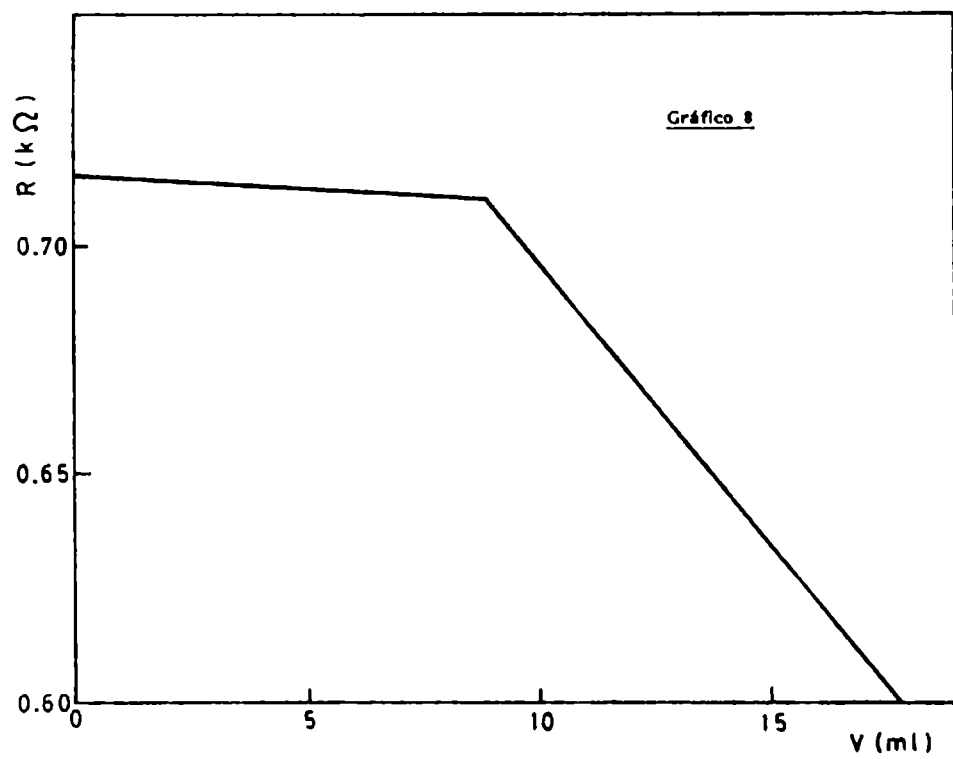
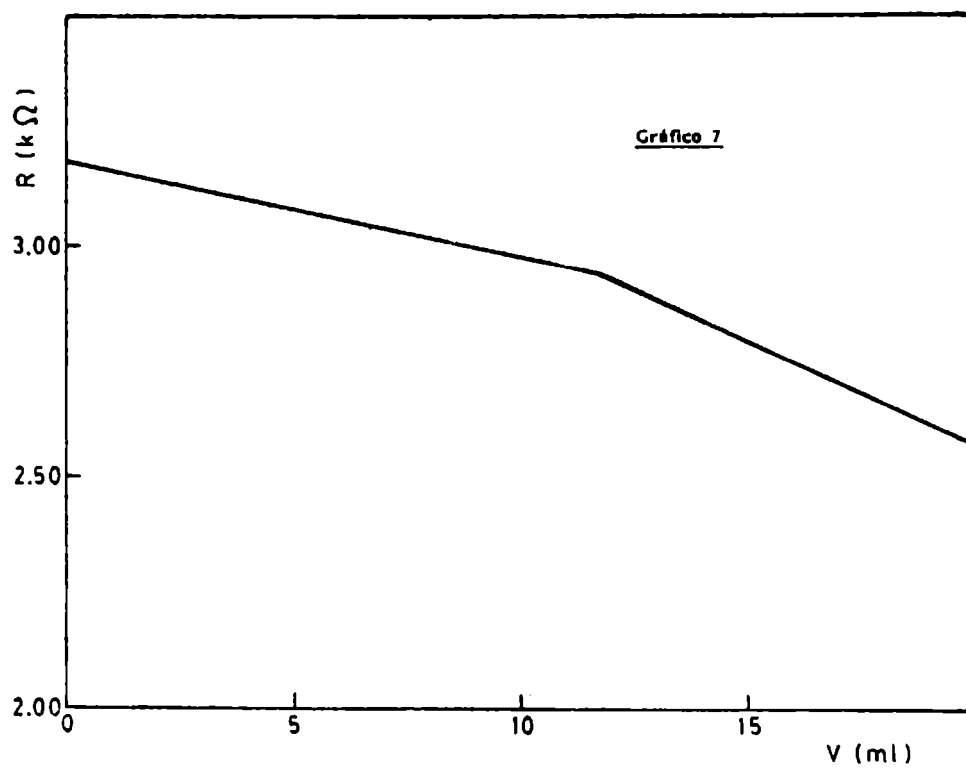
M<sub>BaCl<sub>2</sub></sub> : molaridad de la solución de BaCl<sub>2</sub>

a : alícuota.

### ANÁLISIS DE SUELOS

Para realizar la determinación conductimétrica de sulfato en suelos se eligieron tres muestras de suelos con diferente concentración de sulfato. En cada una de ellas se determinó el contenido de sulfato por gravimetría, para lo cual se preparó para cada muestra un extracto ácido (relación suelo:ácido 1:25), utilizando para ello una solución de ácido clorhídrico 1:5. Los resultados obtenidos por gravimetría se compararon con los resultados de la valoración conductimétrica.

En este análisis se recurre, como en el caso de los cementos, al tratamiento de la muestra de suelo con carbonato de amonio para favorecer la solubilización de sulfatos insolubles, como el de calcio, precipitando



así carbonato de calcio que tiene un  $K_{ps}$  menor que el del sulfato de calcio, como se indica a continuación [10]:

$$K_{psCaCO_3} = 1,7 \cdot 10^{-8}$$

$$K_{psCaSO_4} = 2,3 \cdot 10^{-4}$$

Junto con el carbonato de calcio precipitaron los carbonatos de metales pesados. Lo que se observó en las muestras de suelo tratadas con carbonato de amonio es la presencia de una suspensión coloidal de arcillas, razón por la cual se recurrió a la centrifugación en lugar de la filtración por papel, lo que retarda el análisis.

### Técnica de análisis

Se pesaron a la décima de mg 5 g de muestra tamizada (malla 30), que se colocaron luego en un vaso de precipitado de 250 ml. Se agregaron al vaso 50 ml de agua destilada y 3 g de carbonato de amonio. Se calentó el vaso hasta alcanzar la temperatura de ebullición y se prolongó el calentamiento hasta que cesó el desprendimiento de amoníaco. Se retiró el vaso de la fuente de calor y se lo dejó enfriar; una vez frío se trasvasó el contenido a un tubo de centrífuga y se procedió a centrifugar, separando luego el líquido sobrenadante por decantación. Este líquido se recogió en la celda de titulación. El sólido remanente en el tubo de la centrífuga se lavó tres veces con agua destilada, se centrifugó y se decantó el sobrenadante. Las aguas de lavado se incorporaron a la celda de titulación. Se ajustó el volumen final del líquido en la celda de titulación a 100 ml, con agua destilada. Se conectaron los electrodos al aparato de medida, se agitó durante un minuto la solución por medio de un buzo y de un agitador magnético, luego se cortó la agitación y se efectuó la lectura correspondiente a volumen cero de reactivo. Después se tituló utilizando una solución de cloruro de bario 0,015 M, agregando dicha solución al ritmo indicado anteriormente.

En la Tabla VIII se presentan los resultados obtenidos para tres muestras de suelo y se indican los números que identifican a los gráficos correspondientes a las tres valoraciones conductimétricas. Se llama la atención sobre la forma particular de la curva en el caso de la muestra que no contiene sulfato, en la cual la conductividad aumenta continuamente por el agregado de cloruro de bario.

El porcentaje de sulfato en el suelo se calcula por la siguiente expresión:

$$\% SO_4 = V_{PE} \cdot M_{BaCl_2} \frac{100}{P_m} \quad 0,096$$

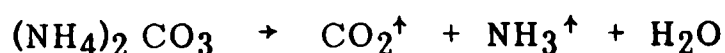
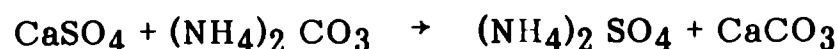
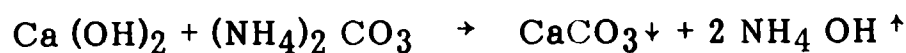
**Tabla VIII**  
**Valores comparativos de ion sulfato obtenidos por gravimetría y conductimetría para tres muestras de suelo**

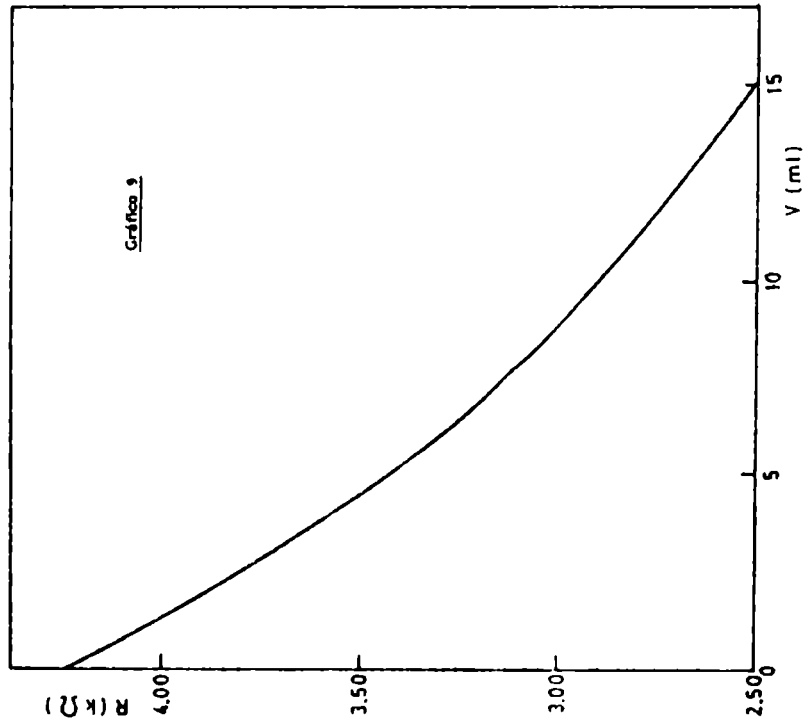
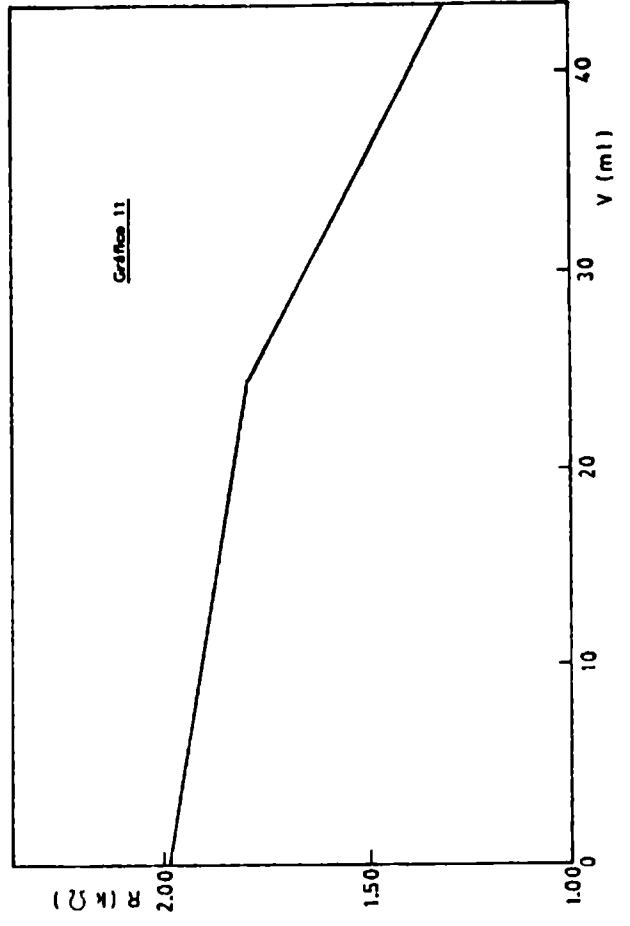
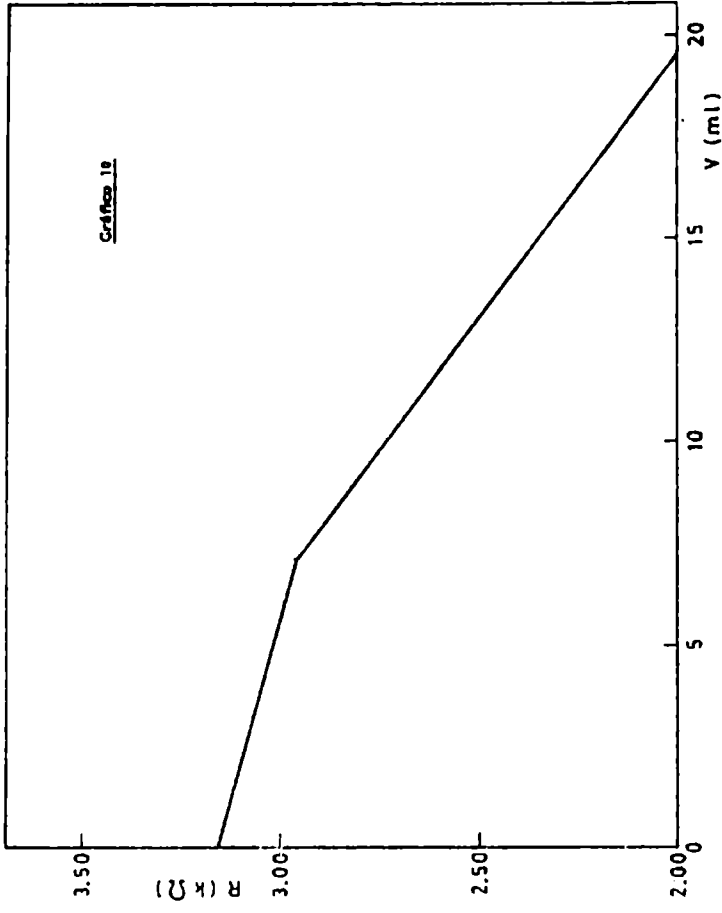
Muestra N°	% SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (gravimetría)	Peso de muestra	V <sub>PE</sub>	% SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (conductimetría)	Gráfico
1	0,00	5,0023		0,00	9
2	0,22	5,0016	7,15	0,21	10
3	0,75	5,0019	24,50	0,71	11

Nota: V<sub>PE</sub> : volumen de titulante en el punto de equivalencia.  
M<sub>BaCl<sub>2</sub></sub> : molaridad de la solución de cloruro de bario.  
P<sub>m</sub> : peso de muestra.

### ANALISIS DE CEMENTOS

En muestras de cemento se puede determinar sulfato por conductimetría, sin necesidad de realizar el ataque ácido de la muestra para separar el residuo insoluble y la sílice. Esto se consigue utilizando carbonato de amonio. Con el empleo de esta sustancia se logra la precipitación de los metales pesados y del calcio y la disolución del yeso presente en la muestra, obteniéndose así una solución para el análisis que tiene baja conductividad inicial; de ella se separan los materiales sólidos por filtración con papel de poro grueso. Antes de realizar la filtración se elimina el exceso de carbonato de amonio por calentamiento a ebullición. Tomando como ejemplo el silicato tricálcico se puede dar el siguiente esquema simplificado de reacciones:





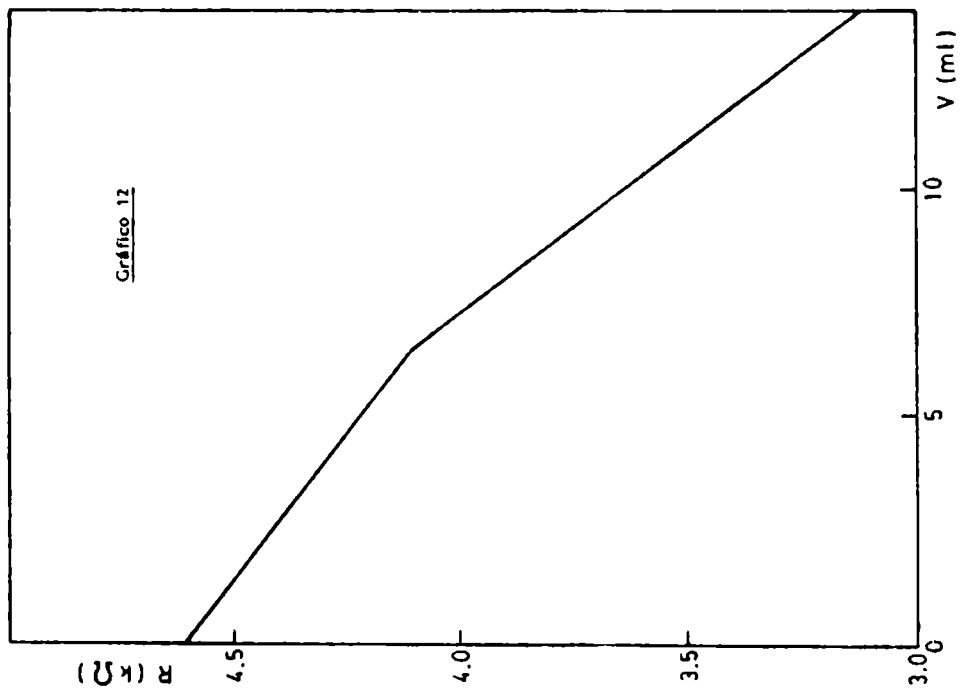
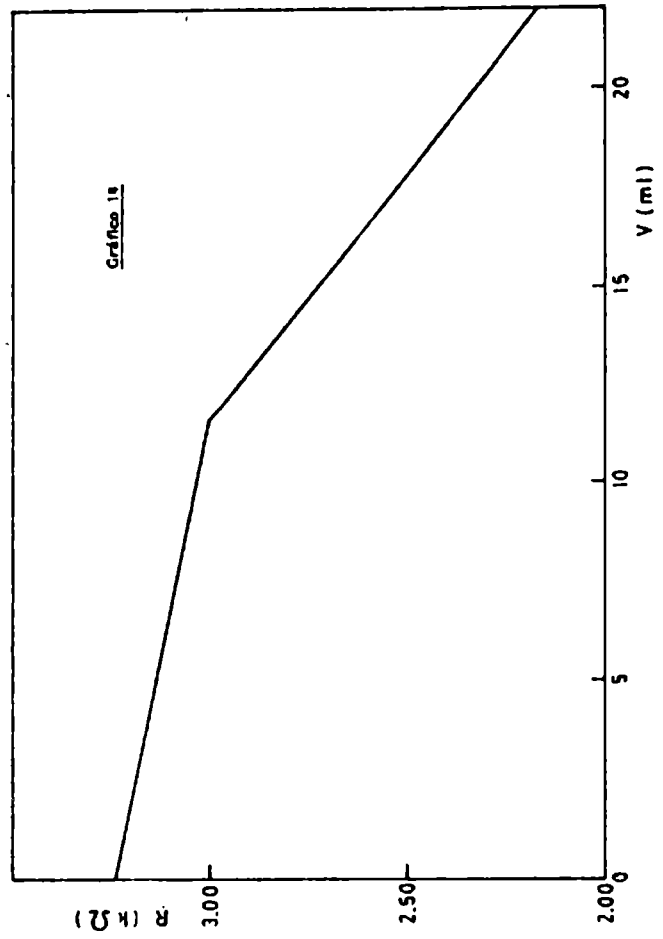
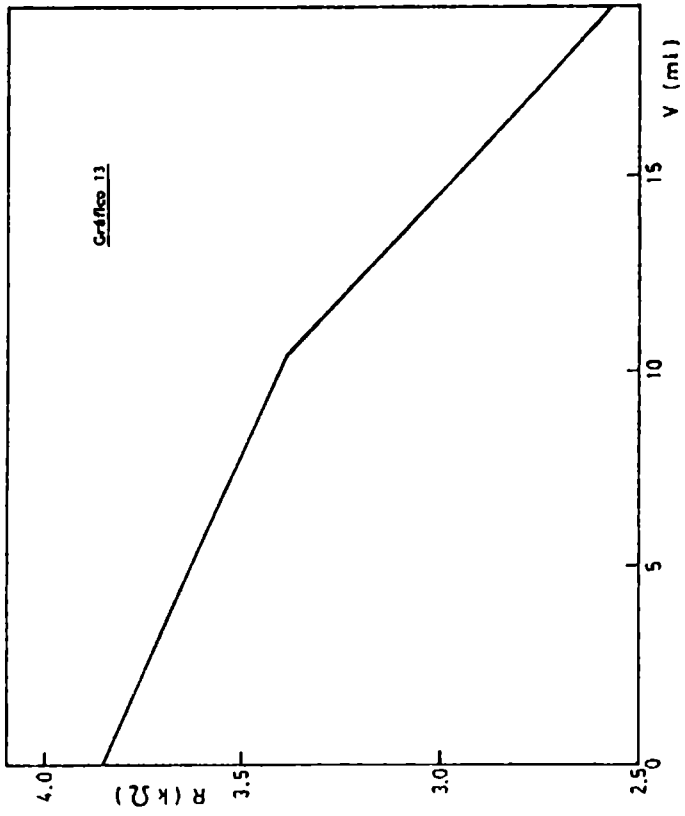
**Tabla IX****Valores comparativos de ion sulfato obtenidos por gravimetría y conductimetría para tres muestras de cemento**

Muestra N°	% SO <sub>3</sub> (gravimetría)	Peso de muestra	V <sub>PE</sub>	% SO <sub>3</sub> (conductimetría)	Gráfico
1	1,53	0,5019	6,65	1,59	12
2	2,49	0,5013	10,50	2,51	13
3	2,90	0,5006	11,75	2,82	14

**Técnica del análisis**

Se pesan 0,5 g de cemento con la precisión de 0,1 mg y se lo coloca en un vaso de precipitados de 150 ml. Se agregan 50 ml de agua destilada y se calienta a ebullición durante 3 minutos. Se enfría rápidamente el vaso y su contenido en baño de agua hasta temperatura ambiente y entonces se agregan 3 g de carbonato de amonio sólido, agitando con varilla de vidrio. Se hierve la mezcla hasta que no haya más desprendimiento de amoníaco y se filtra en caliente con papel de poro mediano o grueso, recogiendo el filtrado en la celda de titulación. Al filtrado se le agregan 2 ó 3 gotas de solución de heliantina y ácido acético (1+1) hasta viraje del indicador, se lleva a volumen final de 100 ml con agua destilada, se coloca en la celda el buzo para agitación magnética y se conectan los electrodos al aparato de medida. Se agita el sistema durante 1 minuto, luego se suspende la agitación y al cabo de 15 segundos se efectúa la lectura que corresponde a volumen cero de reactivo titulante. Luego se agregan 2 ml de la solución de cloruro de bario 0,015 M y se agita durante 1 minuto el contenido de la celda, se corta la agitación y se hace la lectura a los 15 segundos. La solución de cloruro de bario se continúa agregando de a 1 ml por vez agitando luego después 15 segundos el contenido de la celda; luego se suspende la agitación y se efectúa la lectura en el aparato de medida 15 segundos más tarde. El volumen del punto equivalente se obtiene del gráfico de titulación y se calcula el porcentaje de sulfato de acuerdo con las fórmulas:

$$\% \text{SO}_3 = V_{PE} M_{\text{BaCl}_2} \frac{100}{P_m} 0,080$$



$$\% \text{SO}_4^{2-} = V_{\text{PE}} M_{\text{BaCl}_2} \frac{100}{P_m} \cdot 0,096$$

en las que  $V_{\text{PE}}$ ,  $M_{\text{BaCl}_2}$  y  $P_m$  tienen el significado mencionado anteriormente.

La primera de dichas ecuaciones permite obtener el porcentaje de anhídrido sulfúrico según figura en la mayoría de las normas de ensayo [11].

En la Tabla IX se dan los resultados comparados para tres muestras de cemento tipo portland obtenidos por conductimetría y también por gravimetría según norma IRAM 1504 [11].

### CONSIDERACIONES FINALES

De acuerdo a las experiencias realizadas se puede observar que:

1. La técnica que se describe en este trabajo resulta útil para cubrir las necesidades de un laboratorio de análisis químico en relación con la determinación del contenido de sulfato en aguas, suelos y cementos.

2. En el caso de análisis de suelos se elimina el paso previo a la gravimetría que es la obtención del extracto clorhídrico. En el caso de los cementos también se elimina el paso previo a la gravimetría, es decir el ataque ácido y la remoción del residuo insoluble. Lo expuesto se logra en ambos casos atacando las muestras con carbonato de amonio, eliminándose el exceso de dicho compuesto por calentamiento.

3. El empleo de carbonato de amonio no se ha registrado en la bibliografía revisada. Este compuesto permite tener soluciones de partida de baja conductividad para el análisis de suelos y cementos. El uso de esta droga extiende las posibilidades del método conductimétrico a este tipo de materiales de características muy heterogéneas.

4. La torta sólida en el caso de suelos y cementos no retiene sulfato pues en ese caso los resultados obtenidos por conductimetría serían más bajos que los logrados por gravimetría. Esto ocurre porque la técnica gravimétrica requiere como paso previo, en el caso de los suelos, un ataque ácido a la temperatura del baño maría en ebullición, con lo cual se disgregan los granos de suelo, se produce una lixiviación enérgica de los componentes solubles en ácido y se destruye parcialmente la muestra. En el caso de los cementos requiere una destrucción total de la matriz original por el ataque ácido.

5. El método conductimétrico es seis veces más rápido que el gravimétrico, dado que insume como máximo, treinta minutos, y tiene una precisión similar. Los resultados obtenidos por ambas técnicas resultaron comparables.

6. El desarrollo de nuevos aparatos de medida y el empleo de sustancias como el carbonato de amonio hacen posible que la titulación

conductimétrica de sulfato pueda aplicarse a mezclas complejas. Esto produce un ahorro notable de tiempo para el laboratorista que realiza tareas de análisis químico de rutina.

#### BIBLIOGRAFIA

- [ 1 ] Kolthoff, J.M., Sandell, E.B., Meeha, E.J., Bruckenstein, S.- Quantitative Chemical Analysis; Mac Millan, New York (1969).
- [ 2 ] Kolthoff, J.M., Elving, P.J.- Treatise on Analytical Chemistry. Part. II, Vol. 4, Interscience Publishers, John Wiley & Sons Inc., N.Y. (1980).
- [ 3 ] Toubin, M.U., Dyatlovitskaya, F.G.- Anal. Abstr. 2, 1687 (1955).
- [ 4 ] Khramov, V.P., Kolosova, V.S.- Anal. Abstr. 4, 1367 (1957).
- [ 5 ] Donskaya, E.V., Volkova, M.G.- Anal. Abstr. 4, 1521 (1957).
- [ 6 ] Dutoit, P.- Bull. Soc. Chim. France, 7, 1 (1910).
- [ 7 ] Kameda, S., Kolthoff, J.M.- Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 3, 129 (1931).
- [ 8 ] Wilson, C.L., Wilson, D.W., Strouts, C.R.N.- Comprehensive Analytical Chemistry. Vol. II A, Electrical Methods. Elsevier Publishing Company, Amsterdam (1964).
- [ 9 ] Browning, D.R.- Métodos electrométricos. Toray-Masson, S.A., Barcelona (1971).
- [10] Pino Pérez, F., Varlcarcel Cases, M.- Equilibrios iónicos en disolución. Análisis volumétrico. URMO, S.A. de Ediciones, Sevilla (1978).
- [11] IRAM.- Norma IRAM 504, Esquema 3, Cemento portland. Análisis químico. Buenos Aires (1983).

**INFLUENCIA DE LUZ DE DISTINTAS LONGITUDES DE ONDA  
SOBRE LA SUPERVIVENCIA DE NAUPLII DE BALANUS AMPHITRITE  
CRIADAS EN LABORATORIO**

**M.C. Pérez\* y M.E. Stupak\*\***

- \* **Becaria de la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CIC) en el CIDEPINT.**
- \*\* **Responsable del Area Incrustaciones Biológicas del CIDEPINT y Profesional Adjunto del CONICET.**



## **SUMMARY \***

Light is one of the most important abiotic factors in the growth and development of marine fouling organisms.

Its penetration in the sea water mass produces modifications in its spectral composition, maintaining mainly, the central wavelenghts.

In order to evaluate green light (500 - 560 nm) and blue light (420-480 nm) influence in larval survival, **Balanus amphitrite** nauplii were exposed to these wavelenghts. Nauplii were obtained from eggs released by adults reared in the laboratory and then fed with **Skeletonema costatum**.

This experiment and the unialgal culture were carried out in artificial sea water (ASTM Standard D 1141-75).

Percentage of survival curves against time were drawn for each case. The result was a greater longevity in the larvae exposed to green light.

Student test was used for statistical treatment of the data.

\* M.C. Pérez and M.E. Stupak.- Different wavelenght influence on the nauplii survival of **Balanus amphitrite** reared in laboratory. CIDEPINT-Anales, 93 (1988) .



## INTRODUCCION

El presente trabajo tiene como principal objetivo evaluar el efecto que produce la luz de distintas longitudes de onda sobre nauplii de **Balanus amphitrite** criadas en laboratorio.

Los numerosos estudios llevados a cabo en relación con este tema han sido encarados en su totalidad desde un punto de vista etofisiológico, haciéndose hincapié en la sensibilidad y respuestas fototácticas dadas por los organismos ante la exposición a una determinada longitud. Sobre estos aspectos se encuentran trabajos en cipris de **Balanus amphitrite** y **B. eburneus** [1], en nauplii I de **B. balanoides** y **Elminius modestus** [2] y en nauplii II, III y VI de **B. improvisus** [3]. Por otra parte se encuentran estudios dedicados a la influencia de la iluminación y oscuridad en el momento del asentamiento de la cipris sobre el sustrato [4-8].

El enfoque de este trabajo se refiere específicamente al efecto producido sobre la supervivencia larval por una determinada longitud de onda a lo largo del ciclo vital de los organismos, es decir con una exposición continua que incluye desde la eclosión de las nauplii a partir de huevos maduros hasta el momento de su muerte.

Con este fin se comparan los resultados obtenidos bajo la influencia de luz verde (500-560 nm) y luz azul (420-480 nm) en función del tiempo, aplicando el test de Student.

## MATERIAL Y METODO

Para la realización de esta experiencia se utilizaron nauplii del primer estadio de **Balanus amphitrite**. Estas larvas se obtuvieron por incubación de lamelas ovígeras maduras liberadas por uno de los individuos adultos criados in-vitro.

Las nauplii recién eclosionadas fueron ubicadas en tres recipientes plásticos (A, B y C) de 60 ml de volumen, conteniendo cada uno 50 ml de agua de mar artificial, preparada según la norma ASTM [9] (Designation 1141-75), sin el agregado de elementos pesados.

Los recipientes fueron acondicionados como se indica en la Tabla I.

La exposición de las muestras a luz de distintas coloraciones se logró mediante la envoltura de los recipientes con papel celofán. Las curvas de porcentajes de transmisión para cada uno de los colores utilizados se realizaron por medio de un espectrofotómetro UV-visible, marca Shimadzu, con graficador.

Como fuente alimenticia para las larvas se incorporaron cultivos de **Skeletonema costatum** realizados en laboratorio con agua de mar

**Tabla I.- Acondicionamiento de las muestras**

Muestra	Coloración	Intensidad lumínica (lux)	Nº de nauplii	Concentración de <i>S. costatum</i> (céls/ml)
A	azul	22	120	300.000-400.000
B	verde	88	120	300.000-400.000
C (testigo)	incoloro	350	110	250.000-350.000

artificial y extracto de tierra como medio enriquecedor (medio de Føyn-Erdschreiber, modificado).

Las muestras fueron mantenidas durante toda la experiencia en una cámara de cultivo Forma Scientific Refrigerated Incubator, a 18°-20°C, con un fotoperíodo de 14 horas de luz y 10 de oscuridad.

Las intensidades lumínicas se midieron por medio de un exposímetro Lunasix 3 (Tabla I) y se expresan en lux.

## RESULTADOS

La parte experimental se llevó a cabo durante un período de 23 días. Se contabilizaron diariamente los individuos muertos y se estimó el porcentaje de supervivencia alcanzado para cada muestra.

El número de individuos vivos en función del tiempo y los porcentajes de supervivencia para cada caso se detallan en la Tabla II. Los gráficos correspondientes se representan en la Fig. 1.

Con el fin de conocer con exactitud las longitudes de onda a que fueron expuestas las larvas, se graficaron curvas de porcentaje de transmitancia para el color azul y el color verde utilizados en la experiencia. El máximo porcentaje de transmisión observado para el azul fue entre los 420 y 460 nm, en tanto que para el verde correspondió entre los 505 - 515 nm. Las curvas correspondientes se representan en la Fig. 2.

Asimismo se trazó una curva similar para el recipiente utilizado como testigo. En este caso, el material absorbió en el UV cercano según se muestra en el detalle de su espectro (Fig. 3). En el visible (380-780 nm) su transmitancia fue superior al 75 % y no presentó picos de absorción considerables.

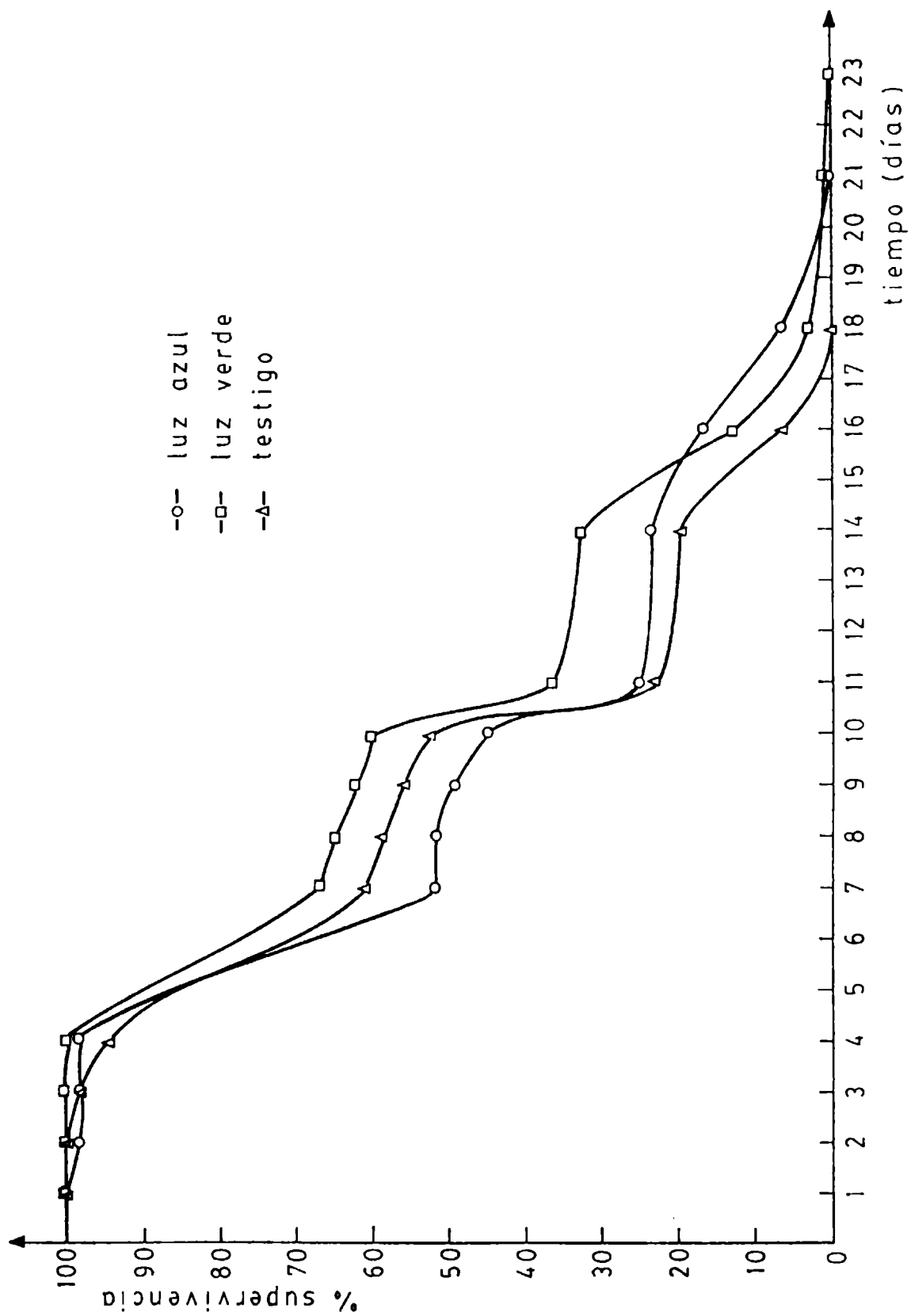


Fig. 1.- Curvas de supervivencia de nauplii de *B. amphitrite* bajo luz de distintas longitudes de onda

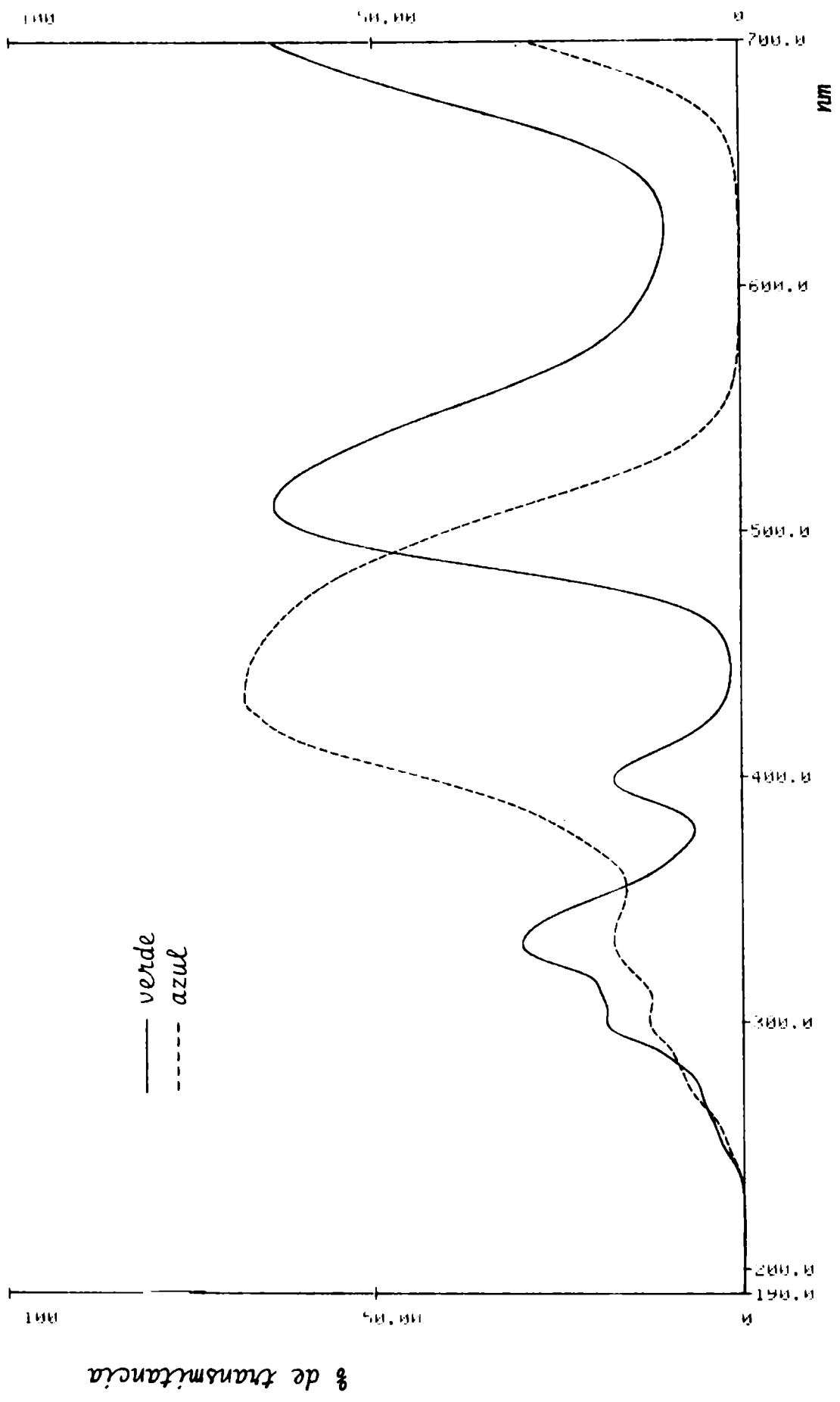


Fig. 2.- Curvas de porcentajes de transmitancia para los colores verde y azul (las curvas más pequeñas, anteriores a los picos máximos, se deben a la falta de homogeneidad del papel utilizado)

Tabla II.- Porcentajes de supervivencia diarios de las nauplii en relación con la longitud de onda utilizada

Muestra	Días														
	1	2	3	4	7	8	9	10	11	14	16	18	21	22	23
N° indiv.	120	118	118	118	61	61	59	55	30	28	20	8	1	0	0
%	98,33	98,33	98,33	98,33	50,83	50,83	49,16	45,83	25	23,33	16,66	6,66	0,83	-	-
N° indiv.	120	120	120	120	81	78	75	73	44	40	16	4	2	2	0
%	100	100	100	100	67,5	65	62,5	60,83	36,66	33,33	13,33	3,33	1,66	1,66	-
N° indiv.	110	110	108	105	68	65	62	58	28	22	7	0	-	-	-
%	100	100	98,18	95,45	61,81	59,09	56,36	52,72	25,45	20	6,36	-	-	-	-

Los resultados experimentales demostraron que tanto el azul como el verde permitieron una supervivencia mayor que el testigo (incoloro). Considerando los dos colores citados, en el color verde se observó el menor porcentaje de mortalidad y la presencia de individuos en estadios naupliares más avanzados (V y VI).

La curva obtenida presentó una forma marcadamente escalonada, cuyas "mesetas" son atribuibles a cada uno de los estadios larvales y sus "saltos" al incremento de la mortalidad observable en el momento de la metamorfosis de un estadio a otro.

### TRATAMIENTO ESTADISTICO DE LOS RESULTADOS

Los datos obtenidos fueron sometidos a tratamiento estadístico aplicándoles el test de "t" (Student), cotejando azul vs. testigo y verde vs. testigo.

**Desarrollo del test:**

$$S^2 = \frac{1}{11} \sum (\text{testigo-color}) - \bar{x}^2$$

$$S = \sqrt{S^2} \cdot \sqrt{n / n-1}$$

$$t = \frac{\bar{x} \cdot (n-1)}{S}$$

a) Azul vs. testigo

$$S = 2,7201703$$

$$t = 1,9858114 \quad \text{NO SIGNIFICATIVO}$$

b) Verde vs. testigo

$$S = 5,3544739$$

$$t = 3,2605720 \quad \text{SIGNIFICATIVO (al 1 \%)}$$

Valor de t de tabla, para 10 grados de libertad:

$$t(5 \%) = 2,228$$

$$t(1 \%) = 3,169$$

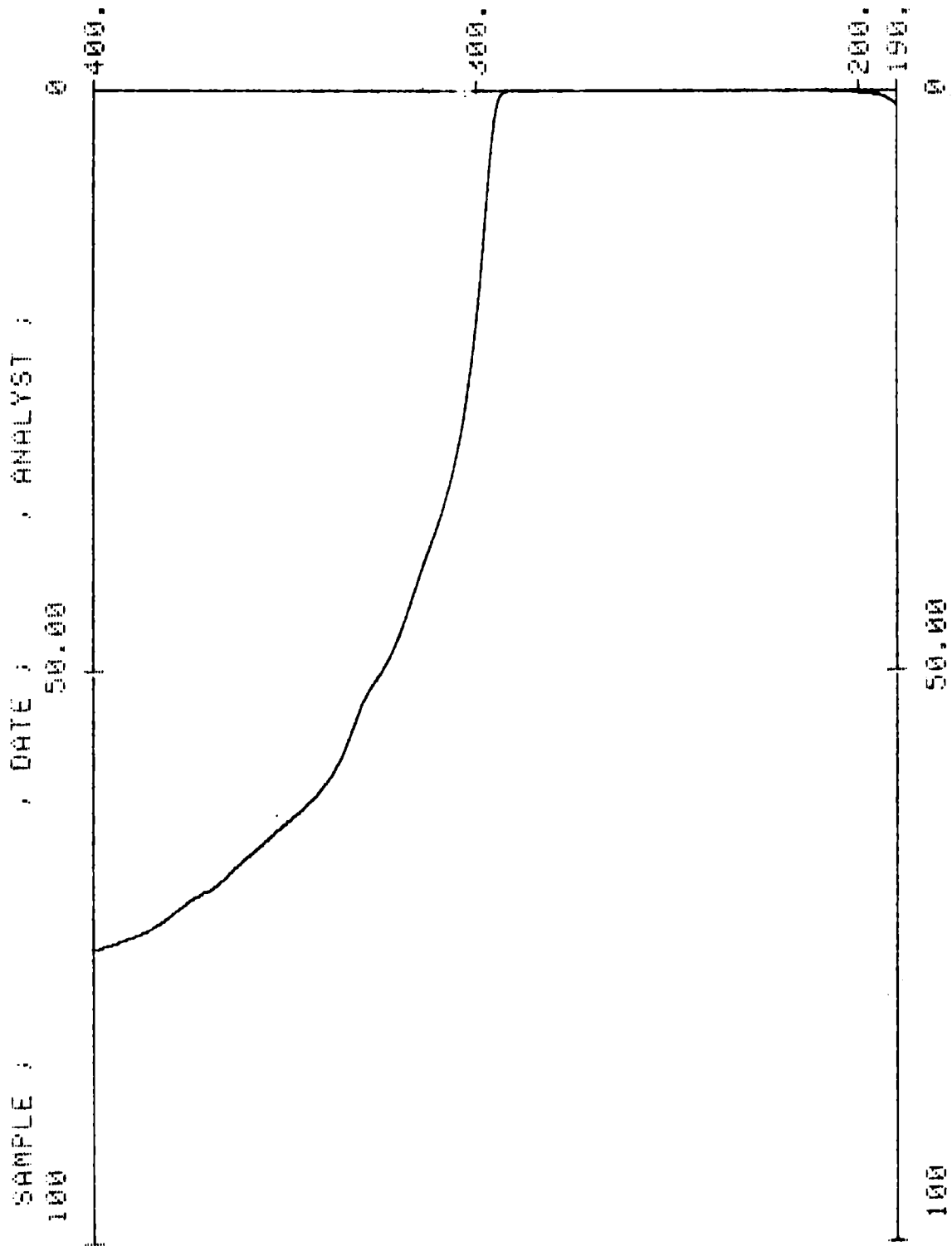


Fig. 3.- Curva de porcentaje de transmitancia de la muestra usada como testigo

A partir de los datos estadísticos se considera que:

a) El color azul no influye en la supervivencia de las larvas, dado que el valor de  $t$  registrado es mayor que el obtenido por los datos observados.

b) El color verde tiene influencia sobre la supervivencia de las larvas, dado que el valor de  $t$  registrado es menor que el calculado a partir de los datos experimentales, incluso para una probabilidad  $P = 0,01$  (para el 1 % de los casos).

### CONSIDERACIONES FINALES

La mayor supervivencia registrada experimentalmente para las larvas criadas bajo luz verde puede deberse a dos causas, no excluyentes entre sí:

a) **La mayor adaptación de los organismos al rango de longitudes de onda comprendidas en este color (500-560 nm).**

Esto es factible dado que la penetración de un haz lumínico en el medio acuoso provoca una modificación en su composición espectral extinguiéndose las distintas longitudes de onda en forma diferencial. Las primeras radiaciones que se absorben son aquellas pertenecientes al infrarrojo y al ultravioleta, es decir longitudes de onda larga y onda corta, transmitiéndose fundamentalmente las longitudes medianas del espectro; por consiguiente, con el aumento progresivo de la profundidad, la luz se torna más azulada (en el caso de las aguas puras) o más azulada-verdosa (en el caso del agua de mar). Según Margalef [10], para una longitud de onda  $\lambda = 480$  nm (límite azul-verde) se observa el menor coeficiente de extinción del espectro ( $x = 0,026$ ).

b) **Una mayor disponibilidad de alimento relacionado estrechamente con la penetración de la luz.**

Experiencias realizadas acerca de la influencia de distintas longitudes de onda sobre el crecimiento de diatomeas, han demostrado que la exposición de poblaciones de estas algas a la luz verde incrementa en alrededor de un 40 % la velocidad de crecimiento respecto de las cultivadas bajo luz azul, y en un 80 % respecto de las expuestas a luz roja [11].

Podría considerarse entonces que si bien la concentración inicial de células para cada muestra fue similar, la velocidad de crecimiento experimentada por las algas sometidas a luz verde (en términos de cantidad de células por ml) sería mayor, y en consecuencia mayor también la disponibilidad alimenticia para las nauplii cultivadas en un medio en condiciones de luz de esa longitud de onda.

## BIBLIOGRAFIA

- [ 1 ] Visscher, J., Luce, R.- Reactions to the cyprids larvae of barnacles to light with special reference to spectral colors. *Biol. Bull. Mar. Biol. Lab.*, **54** (4), 336-350 (1928).
- [ 2 ] Barnes, H., Klepal, W.- Phototaxis in stage I nauplius larvae of two cirripedes. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.*, **10**, 267-273 (1972).
- [ 3 ] Lang, W., Forward R. Jr., Miller, D.- Behavioral responses of **Balanus improvisus** nauplii to light intensity and spectrum. *Biol. Bull.*, **157**, 166-181 (1979).
- [ 4 ] Visscher, J.- Nature and extent of fouling of ships'bottoms. *Bull. Bur. Fish.*, **43** (2), 193-252 (1927).
- [ 5 ] Pomerat, C., Reiner, E.- The influence of surface angle and of light on the attachment of barnacles and other sedentary organisms. *Biol. Bull.*, **82**, 14-25 (1942).
- [ 6 ] Mc Dougall, K.- Sessile marine invertebrates at Beaufort, North Carolina. *Ecol. Monogr.*, **13**, 321-374 (1943).
- [ 7 ] Weiss, Ch.- The effect of the illumination and stage of tide on the attachment of barnacle cyprids. *Biol. Bull.*, **93** (3), 240-249 (1947).
- [ 8 ] Walton Smith, F.- Surface illumination and barnacle attachment. *Biol. Bull. Mar. Biol. Lab.*, **94** (1), 33-39 (1948).
- [ 9 ] ASTM Standards, Part 31, D-1141-75, 1044-1046 (1980).
- [10] Margalef, R. *Ecología*, Ed. Omega, 951 pp. (1982).
- [11] Baatz, I.- Die Bedeutung der Lichtqualität für Wachstum und Stoffproduktion planktonischer Meeresdiatomeen. *Planta*, **31**, 726-765 (1941).

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la valiosa colaboración brindada por la Lic. Mónica L. Casella, el Sr. Jorge F. Meda y el Ing. Rodríguez Presa por la realización de las curvas de transmitancia y los aspectos estadísticos.

A los Dres. Roberto C. Menni y Vicente J.D. Rascio por la lectura del original.



**VELOCIDAD DE EVAPORACION DE MEZCLAS DE SOLVENTES  
MEDIDAS POR CROMATOGRAFIA GASEOSA**

**R. C. Castells\* y M.L. Casella\*\***

- \* Responsable del Area Cromatografía del CIDEPINT y Miembro de la Carrera del Investigador Científico del CONICET.**
- \*\* Becaria de Perfeccionamiento del CONICET.**



## SUMMARY

A method to measure individual and total evaporation rates of solvent blends under well controlled conditions has been developed. The blend (100 microliters) is applied by means of a microsyringe onto a filter paper disk contained in a glass cell that is swept by a carefully regulated flow of thermostated dry nitrogen. The vapours are injected at constant time intervals into a gas chromatograph by means of an automatic sampling valve with a 1-ml loop. The gas chromatographic column and operating conditions are chosen so as to minimize analysis time; each pulse produces a complete analysis of the vapour sample.

By applying a material balance it is possible to determine the evaporation rate of each component of the solvent mixture as a function of the time, as well as the composition of the remaining liquid. The plots of evaporation rate against time thus obtained are coincident with the theoretical curves computed from the pure solvents evaporation rate and vapour pressure, and activity coefficients determined by static techniques or computed by UNIFAC. This behaviour points to the fact that the evaporation process occurs under almost equilibrium conditions. Furthermore, plots of vapour against liquid composition calculated from our results are in excellent agreement with those obtained by static techniques.

The method shows a very good reproducibility, and constitutes the first report of a technique that allows the measurement of both individual and total evaporation rates of solvent blends.

\* R.C. Castells and M.L. Casella.- Evaporation rates of solvent blends measured by gas chromatography. CIDEPINT-Anales, (1988).



## INTRODUCCION

El rendimiento de un recubrimiento depende fuertemente de las características evaporativas de la mezcla de solventes utilizada en su formulación. Una evaporación muy lenta o demasiado rápida puede generar serios problemas; más aún, la evaporación selectiva de alguno de los solventes de la mezcla puede ocasionar una precipitación prematura de la resina. Por lo tanto, está totalmente justificado el lugar prominente que la medida y predicción de la velocidad de evaporación de solventes ha ocupado dentro de la investigación y tecnología de recubrimientos.

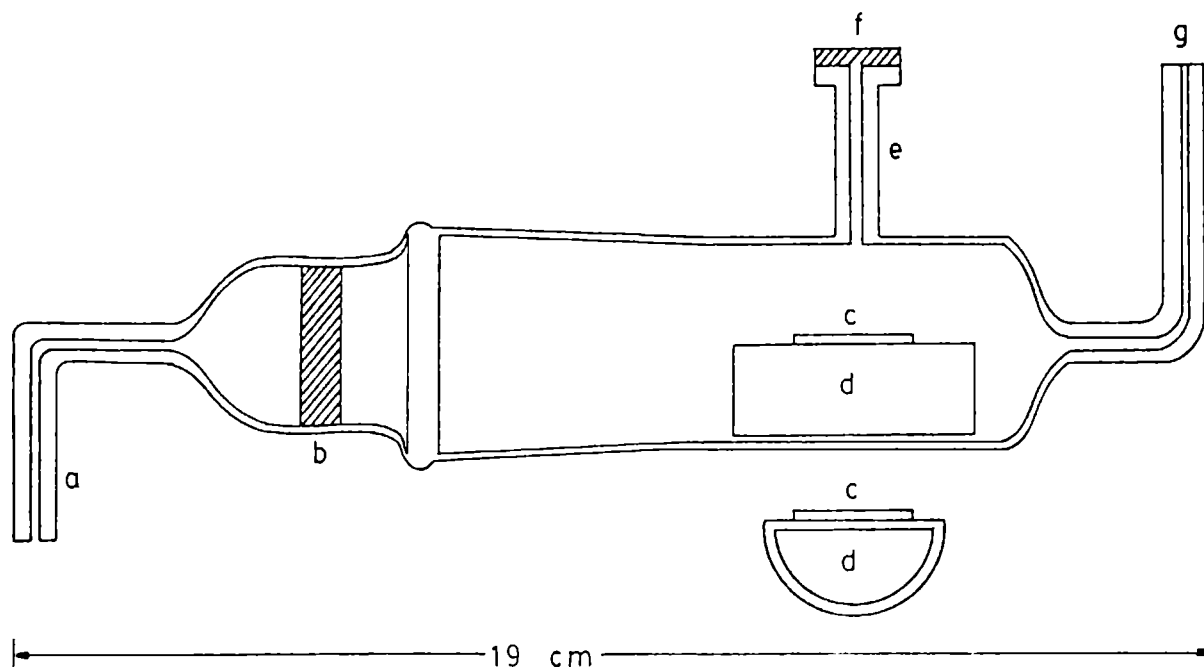
Los estudios de evaporación se han hecho casi exclusivamente por métodos gravimétricos. El Shell Thin Film Evaporometer, utilizado en la norma ANSI/ASTM D 3539-76 [10], consiste en una electrobalanza que registra el cambio de peso de una muestra durante su evaporación desde un papel de filtro bajo condiciones de temperatura y caudal de aire controlados; un aparato similar ha sido descrito por Saary y Goff [1]. Este método experimental es adecuado para medir la velocidad de evaporación de solventes puros; sin embargo, el enfriamiento por evaporación puede ser importante para los caudales de aire normalmente empleados [2].

La meta en el estudio de la evaporación de mezclas de solventes es poder determinar la velocidad con que cada componente deja la mezcla; más aún, sería altamente deseable conocer la composición y la temperatura del líquido remanente en cada momento durante el experimento. Tanto los vapores que dejan el aparato como el líquido remanente en el papel de filtro deberían ser periódicamente analizados de modo de poder cumplir estos objetivos por medio de un Evaporómetro. Los vapores emergentes de una mezcla binaria fueron analizados por cromatografía gaseosa por Sletmoe [3]; sin embargo, las velocidades de evaporación relativas obtenidas fueron referidas a la composición inicial de la muestra. La composición del solvente remanente en el papel de filtro fue determinada por Rocklin [4], pero esto requiere detener la evaporación. El evaporómetro fue desarrollado para medir velocidades totales de evaporación; es muy difícil o imposible realizar un estudio detallado de la evaporación de mezclas por medio de este instrumento.

Recientemente se ha descrito un método para medir velocidades de evaporación de solventes puros por cromatografía gaseosa [4]. En el presente trabajo se extiende el alcance del método, demostrándose que puede utilizarse para llevar a cabo estudios detallados de la evaporación de mezclas de solventes.

## PARTE EXPERIMENTAL

Tanto el equipo empleado como el procedimiento seguido han sido descritos en detalle en un trabajo anterior [5]; por lo tanto aquí

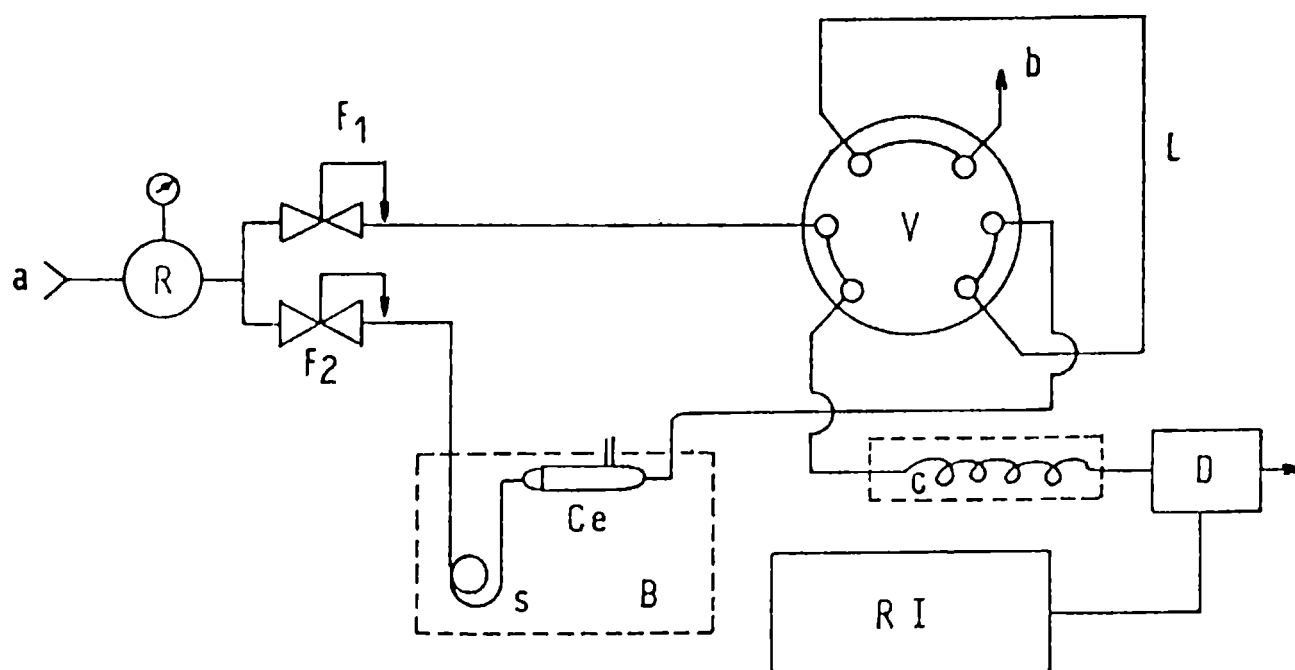


**Figura 1.-** Diagrama esquemático de la celda de evaporación; véase el texto para una descripción de las letras empleadas.

sólo se hará un resumen. La Fig. 1 muestra un diagrama esquemático de la celda de evaporación de vidrio; el nitrógeno entra por el tubo a, fluye a través de un disco de vidrio fritado de poro grueso b y sale por el tubo g. Las muestras se aplican con una microjeringa Hamilton de 100  $\mu$ l, que se inserta a través de un septum de goma de silicona f sobre un disco de papel de filtro c (Whatman N° 31, Extra Thick, 2 cm de diámetro) que se coloca sobre un soporte de aluminio d.

Las experiencias se realizaron con un cromatógrafo Hewlett Packard 5880 A cuyas líneas de flujo fueron levemente modificadas, como se muestra en la Fig. 2. Los caudales de los gases se midieron en el punto b usando un caudalímetro de burbuja; los caudales usados estaban entre 5 y 30  $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ; la temperatura de la celda se mantuvo en  $25 \pm 0,05^\circ\text{C}$ . La válvula de muestreo se operó a  $60^\circ\text{C}$ , con un "loop" de  $1 \text{ cm}^3$ . Para la elección de la columna cromatográfica se tuvo en cuenta principalmente que los tiempos de separación fueran cortos, de modo de maximizar la frecuencia de muestreo.

La válvula fue operada a frecuencia constante (1,5-5 minutos entre inyecciones) usando el programa adecuado. Una vez que los caudales y las temperaturas han sido reguladas a los valores seleccionados, la muestra, previamente termostalizada a  $25^\circ\text{C}$ , era introducida en la celda y se comenzaba el programa. La experiencia se daba por finalizada cuando no se producía señal en el detector como consecuencia de una nueva



**Figura 2.-** Diagrama de flujo del instrumento: a = entrada de nitrógeno; R = regulador de presión; F<sub>1</sub>, F<sub>2</sub> = reguladores de caudal; S = serpentín de cobre de 2 m x 1/8 d.e.; Ce = celda de evaporación; B = baño de agua; V = válvula automática de muestreo marca Valco; L = "loop" (1 cm<sup>3</sup>); C = columna cromatográfica; D = detector de ionización de llama; RI = terminal de registro e integración.

inyección. Los solventes utilizados eran de grado reactivo, con una pureza no inferior a 99 %. El tamaño de la muestra fue 100 µl y la masa de cada muestra escurrida por la microjeringa fue cuidadosamente determinada por repetidas pesadas en una microbalanza.

### TRATAMIENTO DE LOS DATOS

Representemos con  $W_1$  la masa de solvente 1 aplicada en la celda y  $a_{i(1)}$  el área del pico cromatográfico del solvente 1 generado por el  $i$ -ésimo pulso. Como el volumen del "loop" es 1 cm<sup>3</sup>,  $a_{i(1)}$  es el área producida por la masa del solvente 1 que se evapora durante  $1/F_L \text{ min}^{-1}$ , donde  $F_L (\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1})$  es el caudal de gas que pasa por el "loop", y  $a_{i(1)} \cdot F_L$  representa el área del pico que la masa de solvente 1 que se evapora durante 1 minuto produciría si se pasara a través del detector de ionización de llama. El área bajo la curva en una gráfica de  $a_{i(1)} \cdot F_L$  vs  $t$ , donde  $t$  es el tiempo transcurrido desde el comienzo de la experiencia, representa el área  $A(1)$  correspondiente a  $W_1$  g de solvente. Como tanto el caudal de gas como el intervalo de tiempo entre inyecciones,  $\Delta t$ , se mantienen constantes,  $A(1)$  puede calcularse por integración numérica como:

$$A(1) = F_L \cdot \Delta t \left[ \frac{a_1(1)}{2} + \sum_{i=2}^n a_{i(1)} \right] \quad (1)$$

donde  $a_1(1)$  es el área del pico cromatográfico del solvente 1 producido por el primer pulso, y  $n$  es el número total de pulsos durante un experimento. La velocidad de evaporación,  $v_{k(1)}$ , en el instante de la inyección del pulso número  $k$ , es decir, para  $t = k \cdot \Delta t$ , está dada por:

$$v_{k(1)} = \frac{W_1 \cdot F_L}{A(1)} \quad a_{k(1)} = \frac{W_1}{\Delta t \left[ \frac{a_1(1)}{2} + \sum_{i=2}^n a_{k(1)} \right]} a_{k(1)} \quad (2)$$

La ecuación 2 fue utilizada en nuestro trabajo anterior [5] para calcular las velocidades de evaporación de solventes puros; se ha demostrado que las gráficas de  $v_{k(1)}$  vs  $t$  alcanzan un valor constante en un tiempo muy corto, permanecen en ese valor durante la mayor parte de la experiencia y finalmente caen a cero para los últimos pulsos. Este es el comportamiento que han presentado todos los solventes estudiados cuyas volatilidades son iguales o menores a la del ciclohexano. La altura y longitud del plateau dependen de la volatilidad del solvente y del caudal de gas, pero el área bajo la curva para un dado solvente es independiente del caudal. El valor de  $v_{k(1)}$  en el plateau será considerada de aquí en adelante la velocidad de evaporación del solvente puro,  $v^0(1)$ .

La velocidad de evaporación total para una mezcla de solventes es igual a la suma de las velocidades de evaporación de sus componentes individuales. Así, para una mezcla de dos componentes (1+2) la velocidad total de evaporación en el momento de inyectar el pulso número  $k$ ,  $v_k$ , está dada por:

$$v_k = v_{k(1)} + v_{k(2)} \quad (3)$$

La masa remanente en la mezcla líquida del componente 1 en ese momento,  $R_{k(1)}$ , puede calcularse con:

$$R_{k(1)} = W_1 \left[ 1 - \frac{A_{k(1)}}{A(1)} \right] \quad (4)$$

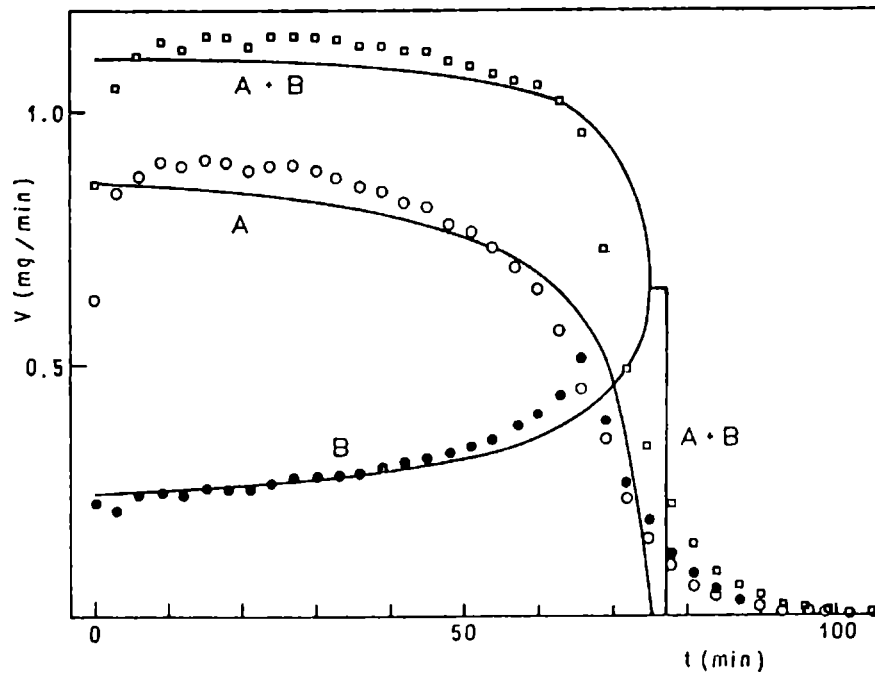
donde

$$A_{k(1)} = F_L \cdot \Delta t \left[ \frac{a_1(1)}{2} + \sum_{i=2}^n a_{i(1)} \right] \quad (5)$$

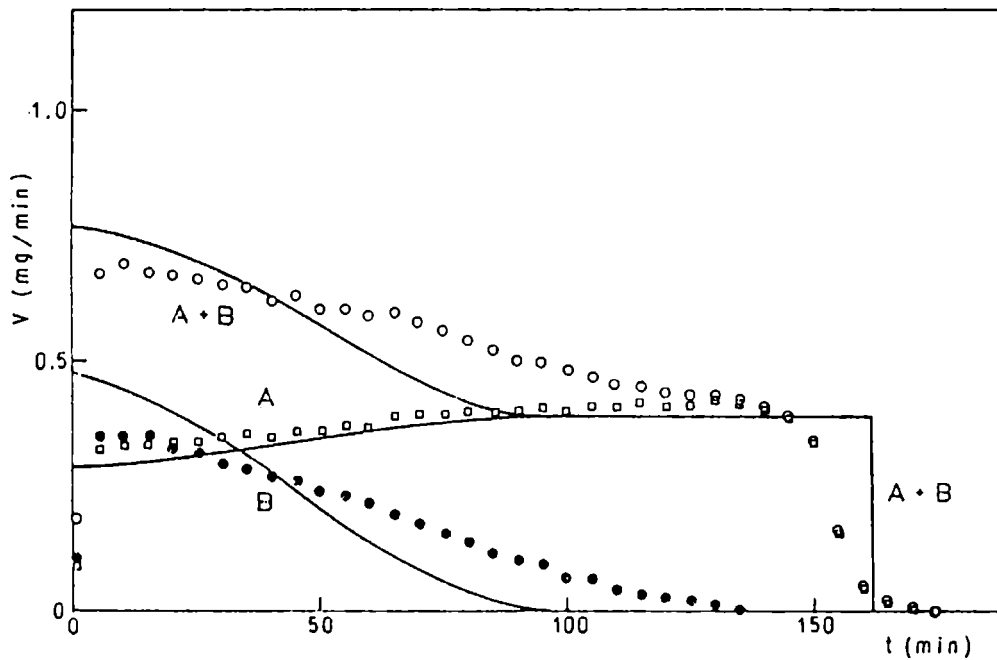
y similares expresiones pueden escribirse para el componente 2. Las velocidades de evaporación individuales calculadas por medio de la ecuación 2 y su análoga para el solvente 2, y la velocidad de evaporación total obtenida con la ecuación 3, corresponden a un líquido cuya composición está dada por:

**Tabla I**  
**Listas de las mezclas binarias estudiadas**

Sistema	Fracciones de peso inicial del componente 1					
n-octano (1) + tolueno (2)	0,9006	0,6873	0,4933	0,2944	0,1047	
n-octano (1) + acetato de n-butilo (2)	0,9004	0,7003	0,5659	0,5035	0,3087	0,1083
n-octano (1) + n-butanol (2)	0,9029	0,8042	0,6993	0,4901	0,2972	0,1024
acetato de n-butilo (1) + n-butanol (2)	0,8986	0,7067	0,4835	0,2925	0,1056	



**Figura 3.-** Velocidad de evaporación ( $\text{mg}\cdot\text{min}^{-1}$ ) vs tiempo (min) para una mezcla n-octano-tolueno. Fracción en peso inicial de tolueno: 0,7056. Puntos experimentales:  $\circ$ , tolueno;  $\bullet$ , n-octano;  $\square$ , velocidad de evaporación total. Curvas llenas (véase el texto): valores calculados para tolueno (A), n-octano (B) y mezcla (A+B).



**Figura 4.-** Velocidad de evaporación ( $\text{mg}\cdot\text{min}^{-1}$ ) vs. tiempo (min) para una mezcla n-butanol-acetato de n-butilo. Fracción en peso inicial de n-butanol: 0,7075. Puntos experimentales:  $\square$ , n-butanol;  $\bullet$ , acetato de n-butilo;  $\circ$ , velocidad de evaporación total. Curvas llenas (véase al texto): valores calculados para n-butanol (A), acetato de n-butilo (B) y mezcla (A+B).

$$\omega_{k(1)} = \frac{R_{k(1)}}{R_{k(1)} + R_{k(2)}} \quad (6)$$

donde  $\omega_{k(1)}$  es la fracción en peso del solvente 1 en la mezcla líquida.

Esta derivación se extiende fácilmente a mezclas con más de dos componentes. Los cálculos se realizan sencillamente en una computadora personal; los datos de entrada son la composición inicial de la mezcla, el tamaño de la muestra, el tiempo entre inyecciones y las áreas de los picos cromatográficos individuales. Debe notarse que no es necesario conocer el caudal de gas para realizar los cálculos; sin embargo, debe ser cuidadosamente controlado y medido, pues las velocidades de evaporación dependen fuertemente de su valor.

## RESULTADOS Y DISCUSION

En la Tabla I aparecen todos los sistemas binarios estudiados; todos los sistemas, excepto tolueno-n-octano, forman azeótropos [6]. Las Fig. 3 y 4 muestran gráficos de evaporación representativos. Las curvas llenas en esas figuras fueron obtenidas usando la ecuación:

$$v_k = \Omega_{k(1)} \omega_{k(1)} v^0(1) + \Omega_{k(2)} \omega_{k(2)} v^0(2) \quad (7)$$

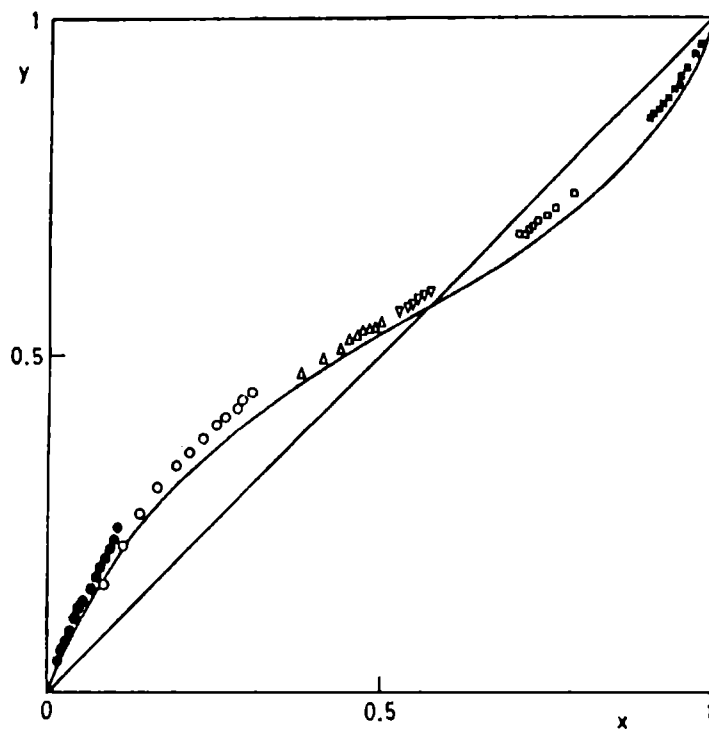
donde  $\Omega_{k(j)}$  es el coeficiente de actividad en peso del componente  $j$  correspondiente a una fracción en peso  $\omega_{k(j)}$ . La ecuación 7 fue originalmente propuesta por Sletmoe [3]; ha sido usada por Walsham y Edwards [7] y por Rocklin y Bonner [2], empleando coeficientes de actividad calculados por el método UNIFAC [8], para calcular las curvas de evaporación teóricas por medio de un procedimiento repetitivo.

El mismo procedimiento fue utilizado para calcular las líneas llenas en las figuras 3 y 4; los coeficientes de actividad racionales,  $\gamma_{k(j)}$ , obtenidos para cada etapa por el método UNIFAC, eran transformados en coeficientes de actividad en peso,  $\Omega_{k(j)}$ , por medio de la expresión:

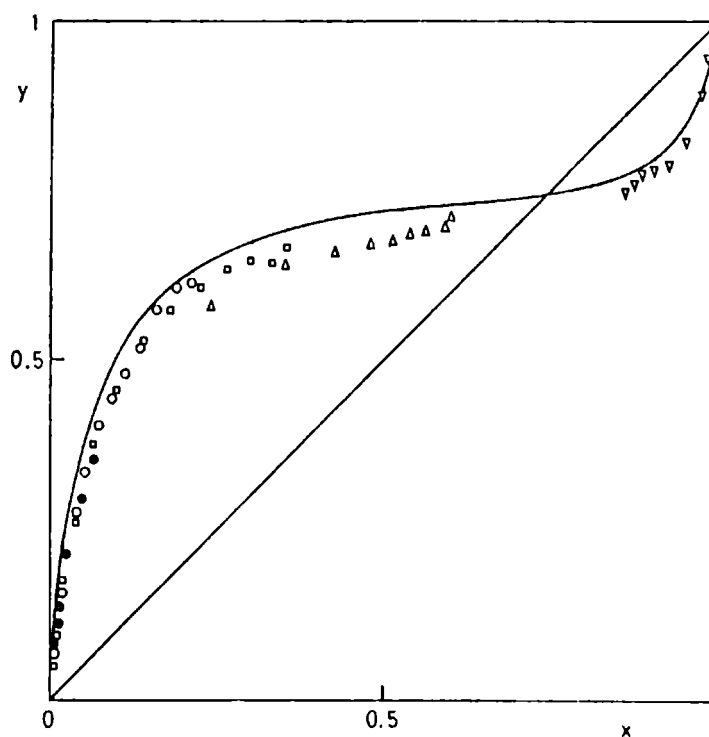
$$\gamma_{k(j)} \cdot x_{k(j)} = \Omega_{k(j)} \cdot \omega_{k(j)} \quad (8)$$

donde  $x_{k(j)}$  y  $\omega_{k(j)}$  representan la fracción molar y la fracción en peso correspondiente a la misma mezcla [9]. Sin embargo, debido a las características del método experimental desarrollado en el presente trabajo, se puede realizar una prueba más exacta de las predicciones de la ecuación 7, ya que tanto las velocidades de evaporación individuales como la total son comparadas con los valores teóricos. La concordancia es muy buena, particularmente si se considera que en la prueba están involucrados datos obtenidos en tres experiencias individuales (con ambos solventes puros y con la mezcla).

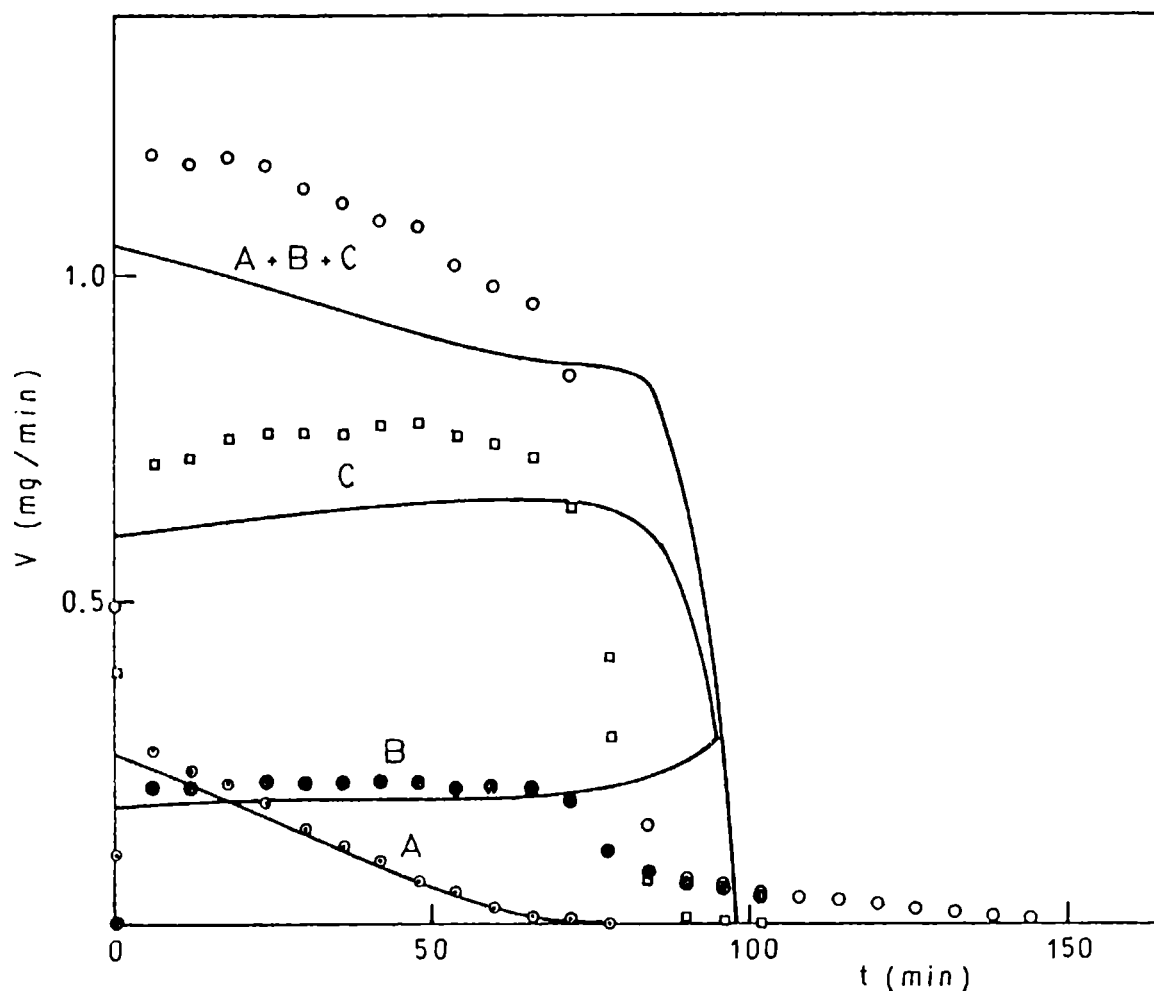
En las figuras 5 y 6 se muestra una prueba más exigente para



**Figura 5.-** Fracción molar en la fase vapor,  $y$ , versus fracción molar en la fase líquida,  $x$ , para mezclas de *n*-octano con acetato de *n*-butilo. Curva llena: valores calculados (véase el texto). Los puntos experimentales para una experiencia dada se indican con el mismo símbolo.



**Figura 6.-** Fracción molar en la fase vapor,  $y$ , versus fracción molar en la fase líquida,  $x$ , para mezclas de *n*-octano con *n*-butanol. Curva llena: valores calculados (véase el texto). Los puntos experimentales para una experiencia dada se indican con el mismo símbolo.



**Figura 7.-** Velocidad de evaporación ( $\text{mg}\cdot\text{min}^{-1}$ ) vs tiempo (min) para una mezcla de n-octano-n-butanol-acetato de n-butilo. Fracción en peso inicial de n-octano, 0,1080; fracción en peso inicial de n-butanol, 0,2164. Puntos experimentales:  $\circ$  , n-octano;  $\bullet$  , n-butanol;  $\square$  , acetato de n-butilo;  $\circ$  , velocidad de evaporación total. Curvas llenas (véase el texto): valores calculados para n-octano (A), n-butanol (B), acetato de n-butilo (C) y mezcla (A+B+C).

nuestro método; en ellas se han graficado las fracciones molares en la fase vapor, y, en función de las fracciones molares en la fase líquida, x, para los sistemas binarios n-octano-acetato de n-butilo y n-octano-n-butanol, respectivamente, a  $25^{\circ}\text{C}$ . Los puntos experimentales se obtuvieron transformando en fracciones molares las fracciones en peso de fase líquida calculadas por medio de la ecuación 6 y los correspondientes valores de las fracciones en peso de la fase vapor obtenidas del cociente  $v_{k(j)}/v_k$ ; las líneas llenas representan los valores obtenidos por el método UNIFAC. Para cada sistema binario se han reunido los datos experimentales correspondientes a mezclas de seis diferentes composiciones iniciales (se denotan por símbolos diferentes). La concordancia es más que aceptable, especialmente cuando se consideran las grandes desviaciones positivas de la ley de Raoult que presenta el sistema n-octano-n-butanol,

y la forma en que los puntos experimentales siguen los resultados de la bien probada correlación UNIFAC y predicen la composición azeotrópica. El método constituye una excelente y rápida opción para la obtención de datos de equilibrio líquido-vapor isotérmicos aproximados.

Finalmente, la Fig. 7 muestra la curva de evaporación para una mezcla ternaria. Como la sensibilidad del detector de ionización de llama es muy alta, varios órdenes de magnitud más alta que la de la mejor electrobalanza, la única limitación en el número de componentes de la mezcla que se puede estudiar es la disponibilidad de una columna cromatográfica que pueda realizar la separación de los vapores en un tiempo mínimo, de modo de poder aplicar una adecuada frecuencia de muestreo. En la presente etapa de desarrollo de la cromatografía gaseosa esto de ninguna manera representa un problema.

### AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido patrocinado por el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y por la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CIC).

### BIBLIOGRAFIA

- [1] Saary, Z., Goff, P.L.- J. Paint. Technol., **45**, 45 (1973).
- [2] Rocklin, A.L., Bonner, D.C.- J. Coat. Technol., **52**, 27 (1980).
- [3] Sletmoe, G.M.- J. Paint Technol., **42**, 246 (1970).
- [4] Rocklin, A.L.- J. Coat. Technol., **50**, 46 (1978).
- [5] Castells, R.C., Casella, M.L.- Progr. Org. Coatings, **15**, 73 (1987).
- [6] Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Boca Raton, FL., P. DI (1981).
- [7] Walsham, J.G., Edwards, G.D.- J. Paint Technol., **43**, 64 (1971).
- [8] Fredenslund, A., Gmehling, J., Rasimusen, P.- Vapor-Liquid Equilibria Using UNIFAC, Elsevier, Amsterdam (1977).
- [9] Castells, R.C.- J. Chromatogr., **350**, 339 (1985).
- [10] Annual Book of ASTM Standards, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, Part 27, p. 761 (1982).

**PINTURAS DE CINC-SILICATO  
TECNICA ELECTROQUIMICA PARA LA  
DETERMINACION DEL CONTENIDO DE CINC EFECTIVO**

**V. F. Vetere\*, R.A. Armas y R. Romagnoli**

**\* Responsable del Area Estudios Electroquímicos Aplicados a Problemas de Corrosión y Anticorrosión del CIDEPINT.**



## SUMMARY \*

In order to achieve an adequate anticorrosive protection of a metallic substrate it is of great importance to select a correct painting scheme. The primer that will be employed is of fundamental importance; this primer is related to anticorrosive protection and to the adhesion of the whole scheme.

Zinc-rich primers were employed widely for protecting petroleum extraction or refinery installations, off-shore structures, bridges, water pipelines, etc. Their protective action depends on the type and percentage of binder, pigment content, size and shape of zinc particles, and principally on the particle fraction which kept in electrical contact with the substrate.

The purpose of this paper is to develop a technique to determine the effective zinc content which provides cathodic protection in service. A coulometric procedure was employed, with a chronopotentiometric detection of the end point. The adequate electrolyte and the optimum current density were established. Other experimental variables were studied: the complexing capacity of the electrolyte towards ferrous and zinc ions, the ohmic drop caused by paint film, the current efficiency, etc.

This laboratory technique is useful to establish the effective zinc percentage in the paint for cathodic protection, replacing long term tests sometimes involved in the study of the behaviour of painted structures.

On the other hand, it was observed that increasing film thickness beyond 40  $\mu\text{m}$ , the zinc effective fraction decreases.

\* Vetere, V., Armas, R.A. y Romagnoli, R.- Zinc-silicate paints. A electrochemical technique for the determination of effective zinc content. CIDEPINT-Anales, 121-142 (1988).



## INTRODUCCION

La protección de superficies contra la corrosión implica una secuencia sistemática de operaciones que incluye una correcta preparación de la superficie metálica, una adecuada selección del esquema de pintado y un control permanente durante todo el proceso, incluyendo la aplicación.

Al considerar el esquema de pintado tiene primordial importancia la selección del "primer" a emplear, ya que de éste depende la protección anticorrosiva del sustrato y la adhesión del esquema protector.

En la actualidad, se ha incrementado a nivel mundial el empleo de imprimaciones ricas en cinc ("zinc-rich primers") y dentro de ellas, aquéllas cuyo ligante está constituido por un silicato orgánico. Se han empleado con buenos resultados en la protección del interior de tanques y de estructuras al exterior, de instalaciones petroleras, estructuras "off-shore" y puentes y cañerías de agua [1]. Los resultados obtenidos en la protección de carenas de barcos son menos satisfactorios [2].

Para obtener buena protección anticorrosiva es fundamental la composición del ligante y el contenido, forma y tamaño de las partículas de cinc, que deben asegurar un adecuado contacto eléctrico entre ellas para lograr protección catódica [3].

Los ensayos que se realizan con este tipo de pinturas se reducen en general a la exposición de paneles en ambientes agresivos naturales, al seguimiento del comportamiento de estructuras pintadas o a experiencias en los cuales se simulan las diversas condiciones de servicio. Además se realizan pocos ensayos de laboratorio destinados a establecer su comportamiento anticorrosivo [4, 5].

El objetivo de este trabajo es presentar una técnica para evaluar la eficiencia de las pinturas ricas en cinc, determinando el porcentaje de cinc efectivo para la protección catódica. Para el desarrollo y puesta a punto del método se utilizó una sola pintura de cinc silicato de etilo, la que fue estudiada comparativamente con hierro galvanizado y con otra pintura de tipo epoxi-cinc.

El método utilizado se basa en la determinación coulombimétrica del cinc (en la película de pintura) que es capaz de conducir la corriente eléctrica y, por ende de proteger catódicamente al acero. El valor a determinar es sólo una fracción del cinc total presente en la película, el cual se determinó por una técnica complejométrica.

Para poner a punto el método se estudiaron las variables más importantes: agresividad del electrolito, complejamiento por el electrolito de los iones cinc o de los que provienen del hierro, caída óhmica por efecto de la pintura, eficiencia de la corriente y velocidad de disolución.

Aplicado a tareas de control de calidad, esta técnica permitirá

conocer en forma más o menos rápida el porcentaje de cinc efectivo para la protección catódica en películas de pintura de espesores definidos.

## FUNDAMENTOS DEL METODO

La acción anticorrosiva de las pinturas con polvo de cinc se basa, especialmente, en la protección catódica que ejerce este metal sobre el sustrato de acero. Dicho efecto depende, además, de la cantidad de cinc y su composición química, del tamaño de partícula de los granos y de la continuidad eléctrica de los mismos con el sustrato. El ligante, que necesariamente debe agregarse para mantener unidas a las partículas de cinc, puede ejercer, desde el punto de vista eléctrico un cierto efecto aislante sobre las mismas. Este efecto dependerá del tipo de ligante empleado y de su concentración en la pintura. Por esta razón es lógico suponer que sólo una parte del cinc presente posee continuidad eléctrica con el sustrato de acero. Esta parte, que es la que puede ejercer efecto de protección catódica, puede determinarse, cuantitativamente, mediante el empleo de una técnica electroquímica adecuada, como puede ser el método coulombimétrico que se propone.

La determinación del espesor de una cubierta metálica por este tipo de técnica es conocida y se ha empleado anteriormente para algunos tipos de recubrimientos [6]. Se fundamenta en la disolución anódica de la cubierta, a densidad de corriente constante y en la medición del tiempo que transcurre hasta que se produce el salto de potencial; conociendo el tiempo y la cantidad de corriente empleada, se pueden aplicar las leyes de Faraday para calcular la masa disuelta, la que, referida a la superficie del electrodo, proporciona el valor de masa de cubierta metálica por unidad de área, dato a partir del cual se puede calcular fácilmente el espesor.

El salto de potencial antes mencionado se debe a que se forman por lo menos dos electrodos diferentes. Uno de ellos está constituido por el metal del recubrimiento y la solución y el otro está formado por el metal de base y el electrolito.

La cantidad total de cinc se evalúa en la misma probeta, a continuación de la determinación coulombimétrica. Para esto, después de haber ejecutado la técnica electroquímica, se agrega al sistema ácido clorhídrico, con lo cual se logra la disolución de todo el cinc presente. Su valoración se realiza con una técnica complejométrica [7] y permite determinar la cantidad total de cinc presente en la pintura.

La relación entre el cinc determinado por coulombimetría y el cinc total presente en la muestra es la fracción de **cinc efectivo** en la porción de recubrimiento ensayado. Esta fracción de cinc es la que es eficaz en la protección catódica del sustrato de acero.

## PRINCIPALES VARIABLES QUE INCIDEN EN LA DETERMINACION DEL CINCO

Para la aplicación de esta técnica se deben tener en cuenta una serie de parámetros que pueden afectar seriamente la determinación propiamente dicha o la exactitud de los resultados.

Los principales son:

a) **Agresividad del electrolito.** Se debe elegir un electrolito que no produzca ataque significativo del cinc.

b) **Efecto de complejamiento y/o pasivación por acción del electrolito.** El electrolito puede ejercer un efecto complejante sobre el cinc de la cubierta y/o sobre el hierro del sustrato, lo cual, según sea el caso, y el grado de complejamiento, se traduce en la magnitud del salto de potencial que indica el final de la coulombimetría. En relación a esto último corresponde distinguir tres casos:

- si el complejamiento es pequeño o de igual magnitud para el cinc y para el hierro, el salto de potencial es parecido al que se obtiene cuando no hay efecto complejante;

- si se tiene un complejamiento significativo del cinc y no del hierro, el salto de potencial se hace más grande; y

- si, en cambio, es el hierro el que se compleja en mayor grado, el salto disminuye, pudiendo en algunos casos hacer poco nítido el punto final.

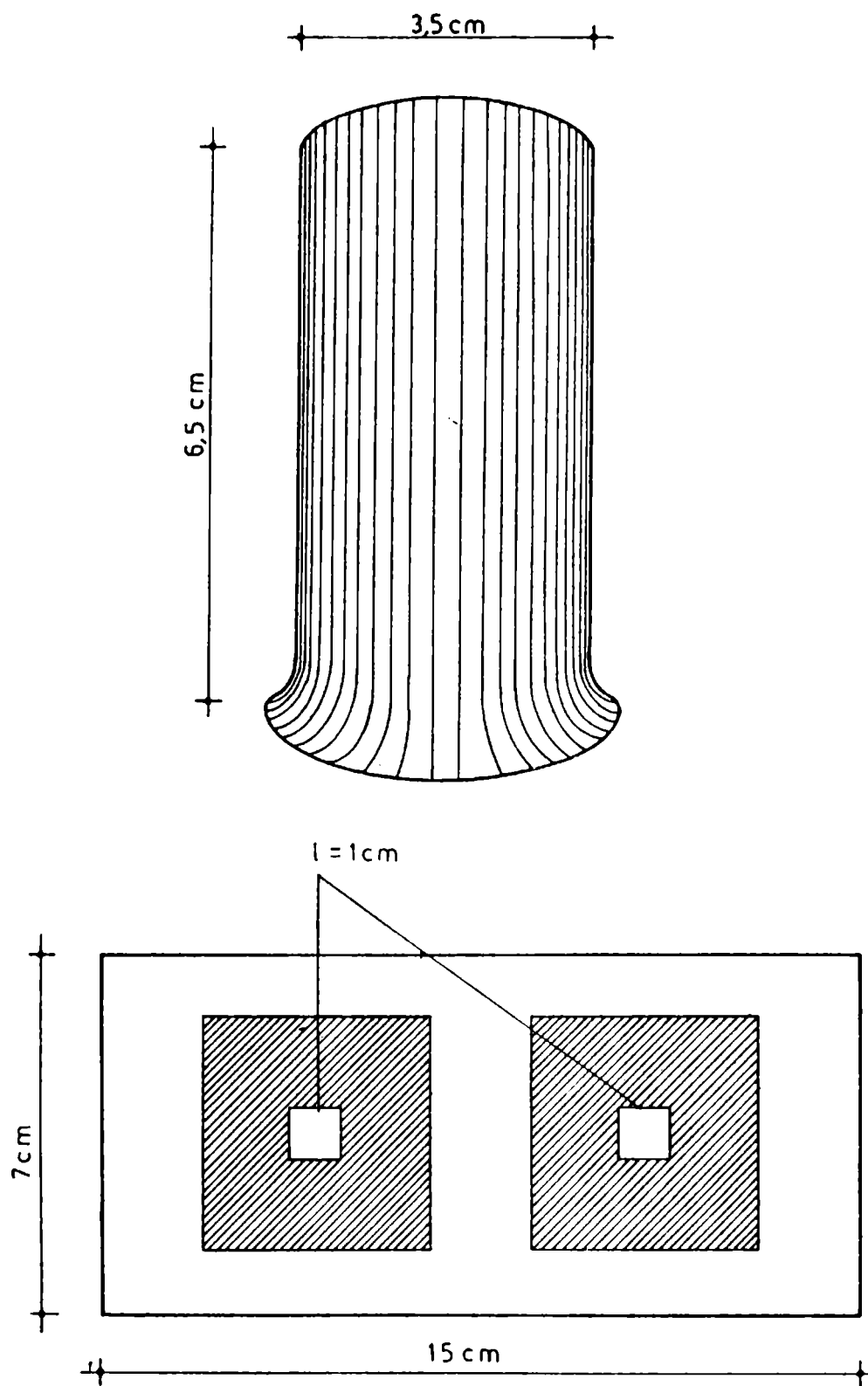
El efecto pasivante del electrolito también es de importancia fundamental. Si el cinc se pasiva no puede realizarse la determinación pues éste no se disolvería por el pasaje de la corriente anódica; en cambio si se pasiva sólo el hierro esto se traduce en un marcado aumento de la magnitud de salto de potencial, lo que mejora la detección del punto final en la coulombimetría.

Estas propiedades del electrolito pueden evaluarse por medio de curvas de polarización.

c) **Caída óhmica por efecto de la pintura.** Este factor puede afectar decididamente la determinación. En efecto, cuando circula una corriente anódica por el electrodo de cinc, el potencial de dicho electrodo se desplaza a valores más positivos por efecto de la caída óhmica, con lo cual se aproxima al potencial del electrodo de hierro. En consecuencia, disminuye el salto de potencial en el punto final de la coulombimetría, llegando en algunos casos a invertirse. El efecto global de la caída óhmica puede estimarse por medio de curvas de polarización.

d) **Eficiencia de la corriente.** La corriente anódica debe emplearse en su totalidad en la disolución electroquímica del cinc. Por lo tanto no pueden admitirse reacciones de oxidación del electrolito ni de otros componentes de la pintura por el pasaje de dicha corriente.

e) **Velocidad de disolución.** Se debe determinar cuál es el rango de densidades de corriente en el que se produce la disolución del cinc,



**Figura 1**  
Diagrama de la celda empleada en las determinaciones.

sin que se ampolle o se desprenda la pintura, pues en caso contrario se tendría un error por defecto en los resultados.

## **PARTE EXPERIMENTAL**

### **Determinación de la agresividad del electrolito**

Se sumergieron chapas de acero SAE 1010 de 10 x 10 x 0,1 cm (previamente pintadas o galvanizadas electrolíticamente), en distintos electrolitos por espacio de 24 horas. El espesor del recubrimiento obtenido fue de aproximadamente de 50  $\mu\text{m}$ .

Al cabo de dicho lapso se retiraron las chapas y se eliminaron los productos de corrosión con ayuda de una espátula de goma; luego se lavaron las chapas con agua y se recogieron dichos productos junto con el líquido de ataque. Este se acidificó con ácido clorhídrico y se calentó a ebullición. Posteriormente se alcalinizó con amoníaco, se hirvió durante dos minutos y se filtró por papel de poro medio. En el filtrado se determinó cinc aplicando la técnica complejométrica con EDTA [7].

Los resultados expresados en miligramos de cinc atacado y en  $\text{culombios}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$  se presentan en la Tabla I. De acuerdo con los mismos quedan descartados los electrolitos acetato de amonio-amoníaco y ácido acético-acetato de amonio. El grado de significación de los otros ataques se discutirá más adelante.

### **Incidencia del electrolito en el comportamiento electroquímico del cinc**

Se trabajó sobre las probetas de acero descritas precedentemente, desnudas, galvanizadas electrolíticamente o pintadas con pinturas ricas en cinc, utilizando la celda que se describe en la figura 1.

La celda empleada consta de un tubo de PVC (cloruro de polivinilo, resina termoplástica) abierto, con un extremo achatado, de 3,5 cm de diámetro y 6,5 cm de longitud. Sobre los paneles de ensayo se delimitaron zonas cuadradas con un papel plástico adhesivo; estas zonas constituyeron los electrodos de trabajo. Los tubos de PVC se colocaron sobre ellas utilizando un adhesivo epoxídico para sellar las celdas.

Se realizaron medidas de potencial a circuito abierto hasta alcanzar el potencial de corrosión (aproximadamente 2 horas). Luego se obtuvieron las curvas de polarización anódicas en forma potencioestática, con agitación del electrolito, para establecer el comportamiento electroquímico de las distintas probetas en los medios ensayados. A partir de estos datos se estimó cuál era el salto de potencial que podría esperarse en los distintos casos para las diferentes densidades de corriente. En las figuras 2, 3 y 4 pueden verse las curvas de polarización correspondientes a los electrolitos cloruro de sodio, acetato de amonio y bicarbonato de sodio respectivamente.

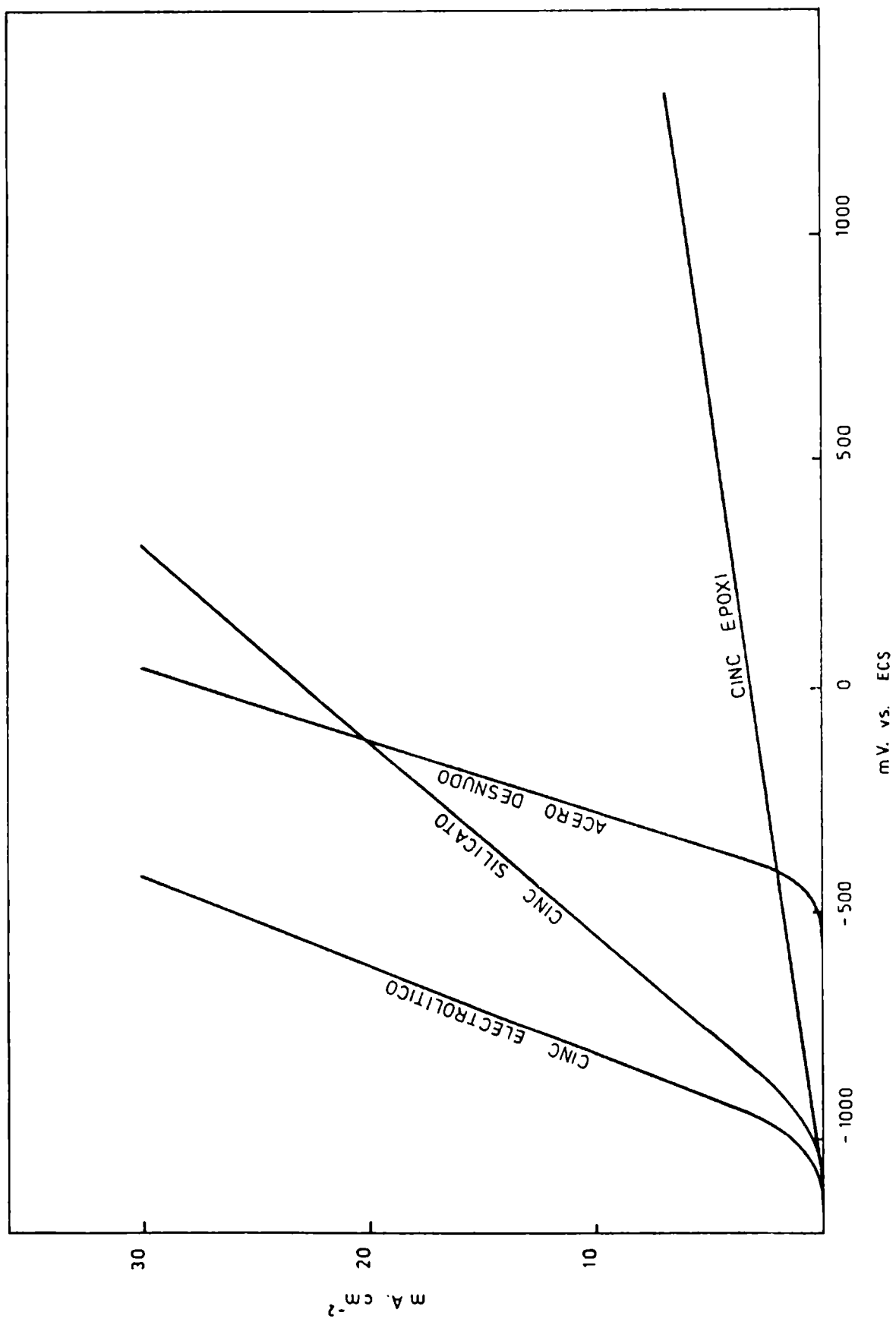
**TABLA I**  
**Agresividad de los electrolitos a diferentes tipos de cubiertas de cinc**

Muestra / Solución	cinc electrolítico		pintura cinc-silicato		pintura cinc-epoxi	
	A	B	A	B	A	B
Cloruro de sodio 3 %	$5,4 \times 10^{-3}$	0,016	$8,3 \times 10^{-3}$	0,025	$4,6 \times 10^{-3}$	0,014
Bicarbonato de sodio 7 %	$1,5 \times 10^{-3}$	0,004	$2,0 \times 10^{-3}$	0,006	$1,3 \times 10^{-3}$	0,004
Acetato de amonio-amoniaco (1 M - 1 M), pH = 9,5	$41 \times 10^{-3}$	0,121	*	*	*	*
Acetato de amonio-ácido acético (1 M - 1 M), pH 4,5	$180 \times 10^{-3}$	0,531	*	*	*	*
Acetato de amonio 1 M, neutralizado a pH = 8,3	$6,0 \times 10^{-3}$	0,018	$7,5 \times 10^{-3}$	0,022	$5,2 \times 10^{-3}$	0,015

Referencias: \* Ataque muy marcado y desprendimiento de la pintura

A =  $\text{mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$

B =  $\text{culombios.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$



**Figura 2.-** Curvas de polarización de las probetas ensayadas; electrolito, cloruro de sodio.

### Análisis de las curvas de polarización

De la observación de las curvas de polarización pudieron extraerse varias conclusiones importantes:

a) El electrolito bicarbonato de sodio no puede emplearse porque pasiva tanto al cinc como al acero.

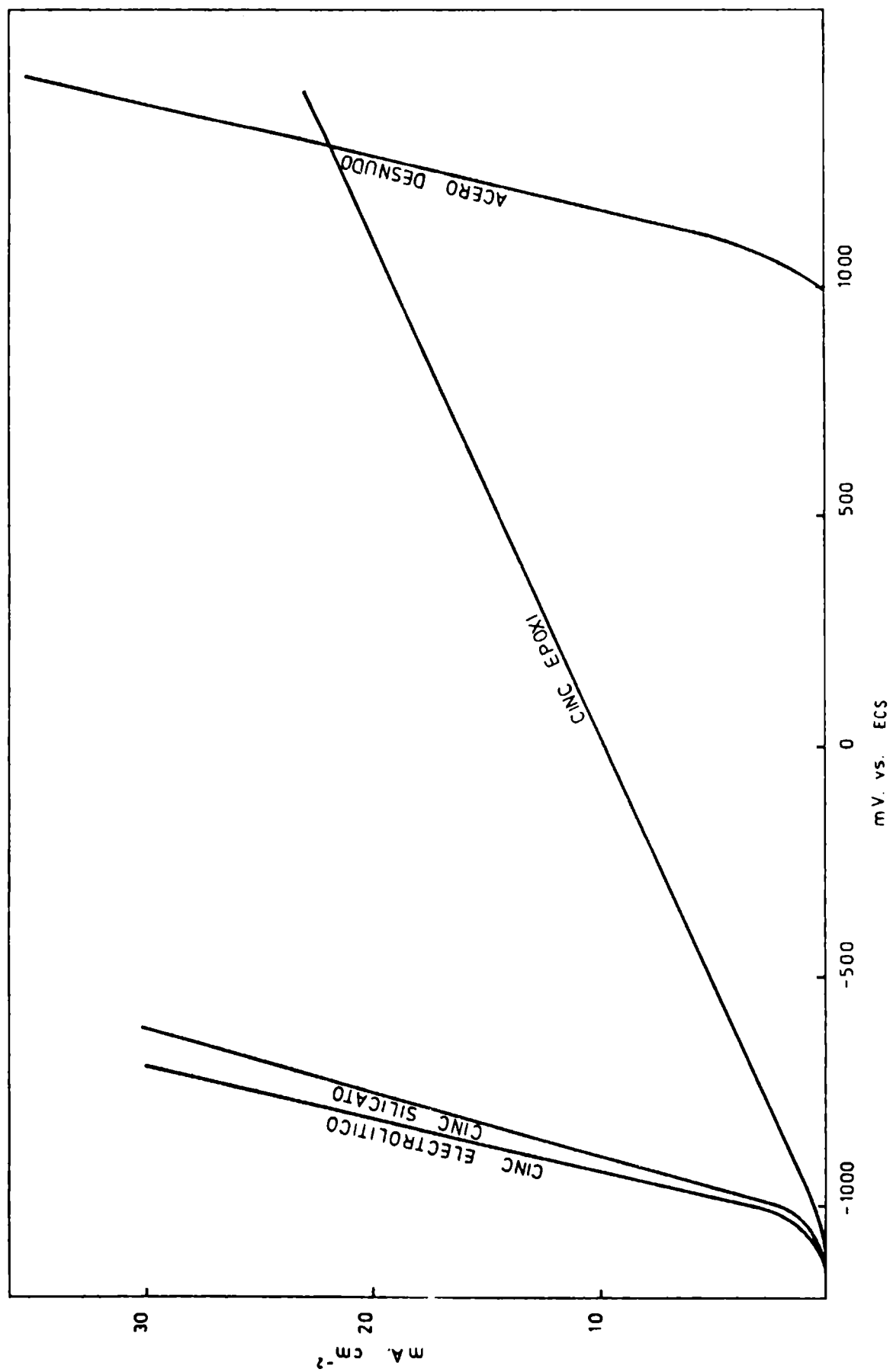
b) Tanto el cloruro de sodio como el acetato de amonio produjeron curvas de polarización diferenciables entre el cinc y el hierro. Por esta razón podrían emplearse para realizar la coulombimetría. Sin embargo es necesario considerar algunos otros aspectos tales como el salto de potencial esperable y la resistencia general al pasaje de corriente. Teniendo en cuenta estos aspectos se eligió finalmente como electrolito el acetato de amonio.

En relación al **salto de potencial**, en la tabla II se detallan los valores obtenidos para las diferentes probetas y para una corriente de disolución de  $5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Los electrolitos empleados fueron cloruro de sodio y acetato de amonio. En la última columna de la tabla citada puede observarse la diferencia de potencial entre cada probeta y el acero desnudo. Esta diferencia de potencial da una idea del salto que se puede esperar en el punto final de la coulombimetría. Estos son mayores para el acetato de amonio (pues el acero se pasiva). En el caso de las pinturas epoxídicas, el mismo invirtió su polaridad al utilizar cloruro de sodio; esto podría traer inconvenientes en la definición de la curva coulombimétrica potencial-tiempo; durante el desarrollo de la coulombimetría el espesor de película disminuiría y también la resistencia, por lo que el potencial se desplazaría en forma continua a valores más negativos. De esta manera se obtendría una curva muy distorsionada.

En cuanto a la **resistencia al pasaje de la corriente**, en la tabla III se detalla la relación  $\Delta \text{mv} / \Delta \text{mA}$  para las curvas de las figuras 2 y 3. Esta relación tiene las dimensiones de una resistencia (en ohms) e indica, en forma relativa, la resistencia al pasaje de corriente para las distintas probetas.

De la observación de esta tabla se ve que el orden creciente de resistencia es, en los dos casos, probetas de cinc electrolítico, pinturas de cinc-silicato de etilo, pinturas epoxi-cinc. Por otra parte se observa que dichas resistencias son mayores para el electrolito cloruro de sodio que para el acetato de amonio. Esto es debido a que, en el primer caso y como consecuencia de las reacciones químicas entre los productos de las reacciones electroquímicas anódica y catódica, se forman sales básicas insolubles que bloquean la superficie del electrodo parcialmente. En cambio, en acetato de amonio los productos finales son complejos aminados solubles del cinc.

Por lo tanto, de acuerdo a lo planteado precedentemente, resulta más conveniente el empleo de acetato de amonio como electrolito. Esto se debe a que, por un lado, las curvas se definen mejor al ser más baja la resistencia; y por otro, el salto de potencial esperable en este medio es mayor a causa de la pasivación del hierro.



**Figura 3.-** Curvas de polarización de las probetas ensayadas; electrolito, acetato de amonio.

## **Velocidad de disolución**

Para establecer cuál es la densidad de corriente máxima aplicable, sin que se produzca desprendimiento de la pintura, se realizaron ensayos de disolución anódica, aplicando distintas densidades de corriente y midiendo el tiempo transcurrido hasta que se producía el salto de potencial (tiempo de transición). Con estos valores de corriente y tiempo y aplicando las leyes de Faraday se calculó la cantidad de cinc disuelto. Por otra parte, luego de realizar la coulombimetría, se agregaron a la celda de trabajo 10 ml de ácido clorhídrico 1 + 1 y se dejó reaccionar durante una hora para disolver todo el cinc presente. El líquido resultante se llevó a un vaso de precipitados, se alcalinizó con amoníaco, se calentó a ebullición durante dos minutos, se filtró por papel de poro medio y se lavó con agua destilada. En el filtrado se determinó la cantidad de cinc total por medio de titulación complejométrica con EDTA [7].

Luego se hizo la relación entre la cantidad de cinc determinado por vía electrolítica y la cantidad de cinc total y esta relación R se graficó en función de la densidad de corriente i. Los resultados para 20, 40 y 80  $\mu\text{m}$  pueden verse en la figura 5. Observando el gráfico se aprecia que para valores de densidad de corriente hasta 7,5  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  se obtienen valores constantes de R y a densidades mayores este valor comienza a disminuir. Esto indica que el valor máximo de densidad de corriente aplicable es 7,5  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Para el desarrollo del trabajo se empleó una densidad de corriente de 5  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

## **Eficiencia de la corriente**

Establecido el valor de la densidad de corriente de trabajo, fue necesario determinar si la totalidad de la corriente se utilizaba en la disolución del cinc. Para esto se aplicó la densidad de corriente seleccionada, 5  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , durante tiempos variables (siempre menores que el tiempo de transición), al cabo de los cuales se vertió el líquido de la celda y se determinó el cinc disuelto aplicando la técnica ya descripta. Se ensayaron espesores de película del orden de 20, 40 y 80  $\mu\text{m}$ , en tiempos correspondientes a 25, 50 y 75 % del tiempo de transición. En todos los casos se obtuvo una eficiencia de prácticamente 100 %.

## **METODO PROPUESTO PARA LA DETERMINACION DE LA FRACCION DE CINC EFECTIVO**

De las experiencias realizadas se dedujo que el electrolito más adecuado era la solución de acetato de amonio 1 M, neutralizada a pH 8,3 con amoníaco (viraje de la fenolftaleína). Este electrolito resultó ser perfectamente adecuado para las pinturas del tipo cinc-silicato de etilo. En el caso de las pinturas epoxi cinc o con vehículos orgánicos en general sería conveniente efectuar un estudio aparte pues presentan características particulares; por ejemplo, las pinturas epoxi-cinc exhiben alta resistencia al pasaje de la corriente eléctrica. Sin embargo, el método

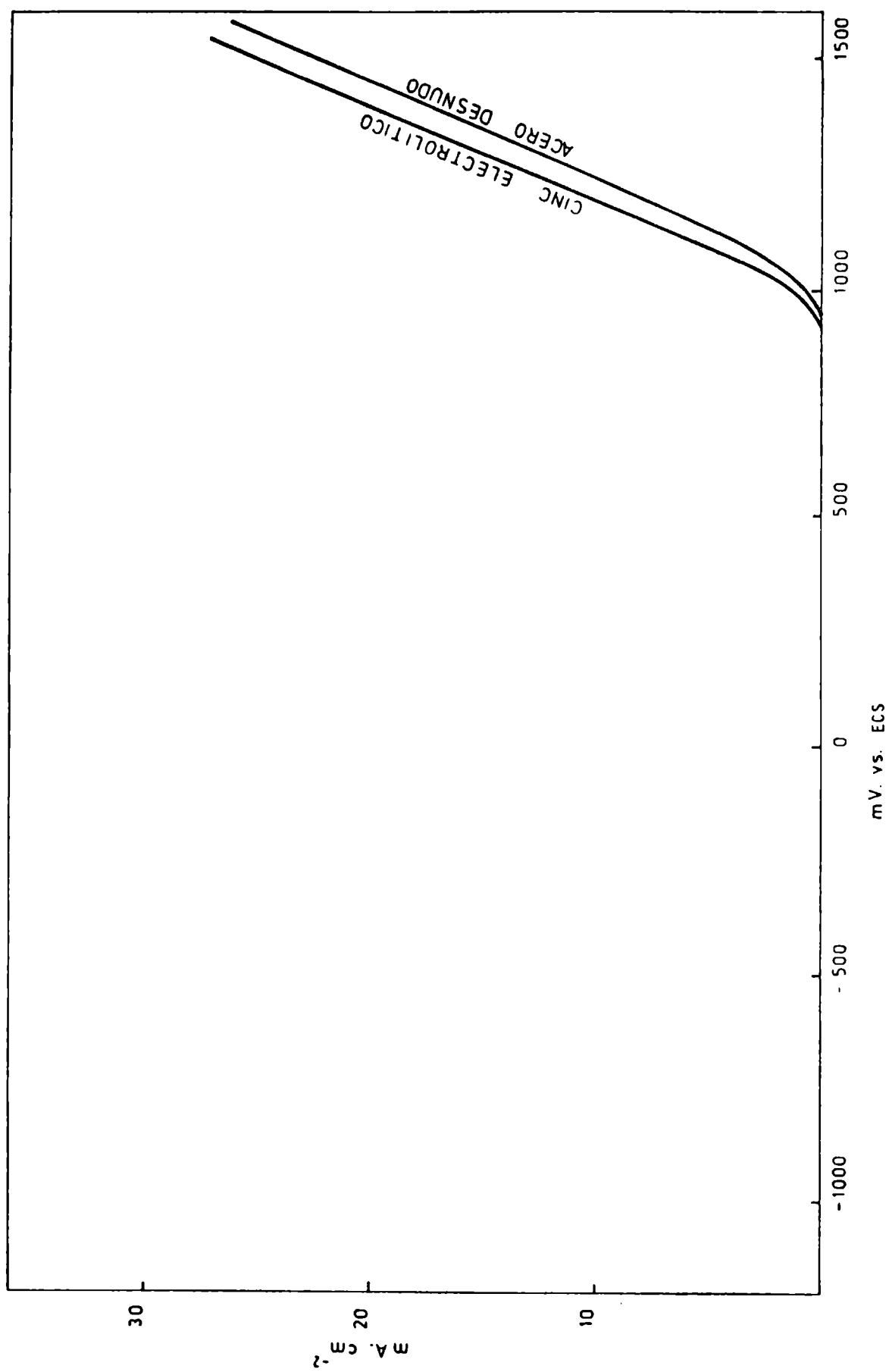


Figura 4.- Curvas de polarización del cinc electrolítico y del acero desnudo; electrolito, bicarbonato de sodio.

que aquí se propone es completamente general; el electrolito acetato de amonio sería aplicable también en el caso de los vehículos orgánicos, aunque existe la posibilidad de encontrar otros mejores. Por esta razón las determinaciones se realizaron sobre una pintura del tipo cinc-silicato de etilo. Se seleccionó como densidad de corriente  $5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , utilizando el sistema de celda indicado en la figura 1. Los ensayos de disolución se realizaron sobre las probetas de acero pintado con los espesores que se indican en la tabla IV.

### Técnica

Se preparó la celda como se indicó anteriormente, se colocaron en su interior 25 ml de la solución de acetato de amonio y se aplicó la corriente indicada. Se registró la variación de potencial en función del tiempo, hasta que se produjo el salto de potencial indicador del final de la coulombimetría. Mediante las leyes de Faraday, conociendo el tiempo transcurrido hasta el fin de la electrólisis y la corriente aplicada, se calculó la cantidad de cinc disuelto electrolíticamente.

Después de terminada la electrólisis, se agregaron a la celda 10 ml de ácido clorhídrico (1+1) y se dejó reaccionar durante una hora; el líquido resultante se trasvasó a un vaso de precipitación de 250 ml, se lavó la celda con agua destilada y se recogieron los líquidos de lavado en el mismo vaso. A continuación, se agregó al vaso 1 ml de agua oxigenada de 20 volúmenes, se alcalinizó con amoníaco (1+1) y se calentó a ebullición durante 2 minutos. Terminada esta operación se filtró por papel de poro medio y se lavó con agua destilada. Al filtrado se le agregaron 10 ml de solución de amoníaco 1 M, gotas del indicador negro de eriocromo (al 2 % en etanol) y desde bureta solución valorada de EDTA 0,1 M hasta viraje del indicador, y luego 5 ml en exceso. Luego se tituló por retorno con solución valorada de cloruro de cinc 0,1 M.

La cantidad de cinc total de la probeta en ensayo se calculó mediante la fórmula:

$$\text{mg de Zn} = (V_E M_E - V_{Zn} M_{Zn}) \times 65,38$$

donde:

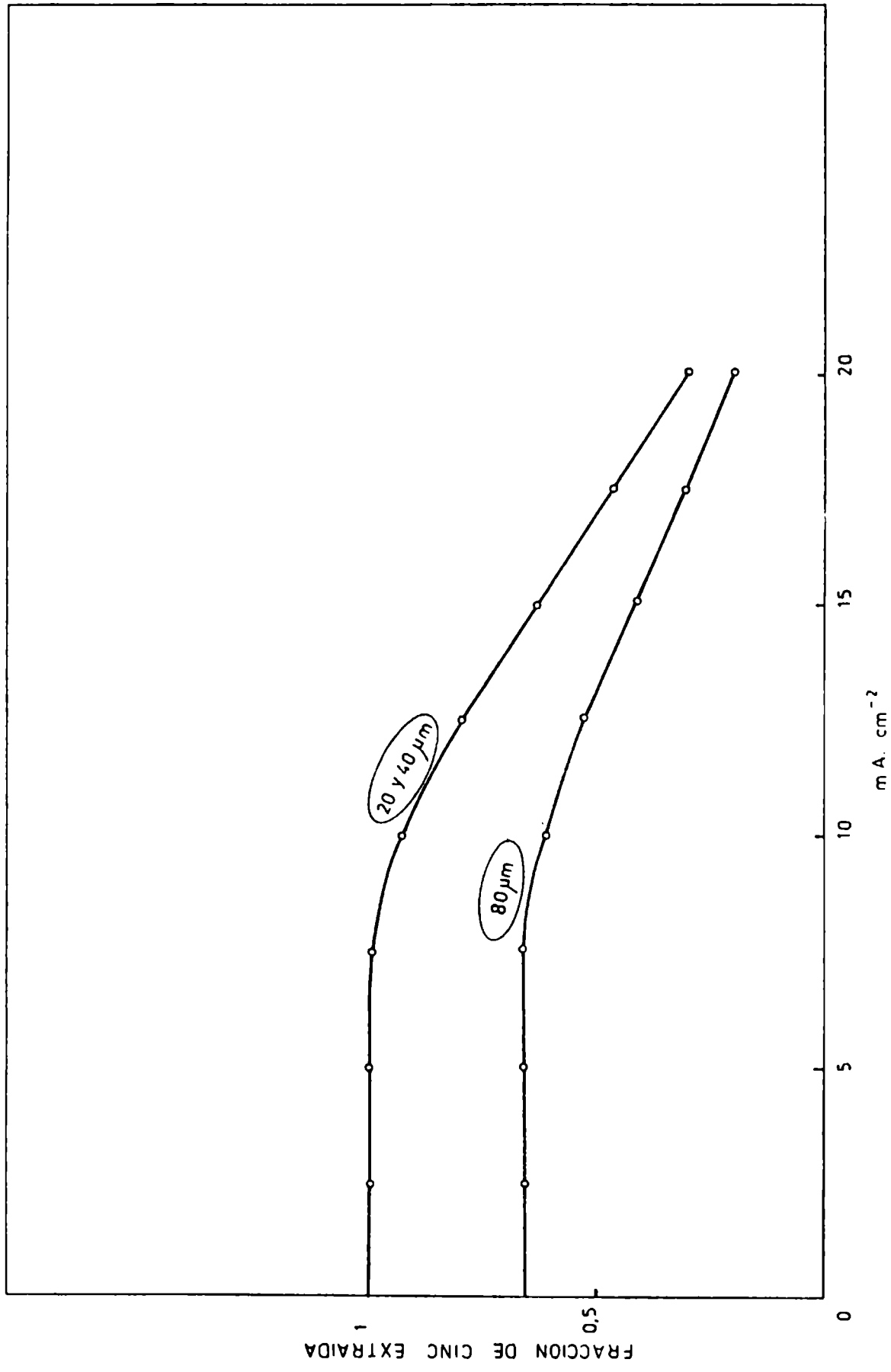
$V_E$  = volumen de la solución de EDTA gastado en la titulación.

$V_{Zn}$  = volumen de la solución de cloruro de cinc gastado en el retorno.

$M_E$  = molaridad de la solución de EDTA.

$M_{Zn}$  = molaridad de la solución de cinc.

Los resultados obtenidos para las distintas probetas se presentan en la tabla IV.



**Figura 5.-** Curvas representativas de la velocidad de disolución expresada como fracción de cinc extraída en función de la densidad de corriente, para diferentes espesores de película.

TABLA II

Potenciales de las diferentes probetas para densidad de corriente de 5 mA.cm<sup>-2</sup>

Electrolito	Probeta	Potencial (mv vs ECS)	Diferencia de potencial entre la probeta y el hierro desnudo (mv vs ECS)
Cloruro de sodio	cinc electrolítico	- 910	- 560
	cinc-silicato	- 760	- 410
	cinc-epoxi	+ 650	+ 1000
	hierro	- 350	--
Acetato de amonio 1 M, neutralizado, pH = 8,3	cinc electrolítico	- 980	- 2080
	cinc-silicato	- 950	- 2050
	cinc-epoxi	- 530	- 1630
	hierro	+ 1100	--

## DISCUSION DE LAS EXPERIENCIAS REALIZADAS

### Ensayos preliminares

Respecto a la agresividad de los electrolitos ensayados, salvo los dos que fueron descartados (ver tabla I), los demás no produjeron ataque significativo para la determinación. En efecto, si se considera el valor máximo de agresividad que figura en dicha tabla, es decir  $0,025 \text{ culombios cm}^{-2} \text{ hora}^{-1}$  y se los compara con los culombios generados en la electrólisis:

$$5 \cdot 10^{-3} \text{ A.cm}^{-2} \cdot 3600 \text{ s} = 18 \text{ culombios} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{hora}^{-1}$$

se ve que la incidencia de la agresividad del electrolito es del orden del 0,14 % ( $0,025/18 \times 100$ ). Este error no es significativo desde el punto de vista práctico.

Las curvas de polarización suministran una información valiosa, ya que descartan el empleo de la solución de bicarbonato de sodio, pues pasiva tanto al hierro como al cinc. En consecuencia no hay posibilidad de disolución del metal (ver figura 4). En cuanto a las soluciones de cloruro de sodio y acetato de amonio, se demuestra que este último es más conveniente pues por un lado, al pasivar al hierro, aumenta el salto de potencial. Por otro, al formar complejos solubles con el cinc atacado electrolíticamente, disminuye los efectos de caída óhmica (ver figuras 2 y 3 y tablas II y III).

Se determina experimentalmente el rango de densidades de corriente donde es posible obtener un máximo de disolución del cinc de la cubierta (ver figura 5), y además, se comprueba que dentro de ese rango la totalidad de la corriente se utiliza en la disolución electrolítica del cinc.

### Método de determinación de la fracción de cinc efectivo

Con los resultados de los ensayos preliminares se han podido ajustar las variables operativas y precisar la técnica de ensayo.

De la observación de los resultados se desprende que la fracción de cinc efectivo es prácticamente la unidad hasta espesores del orden de 40  $\mu\text{m}$ . Luego, a medida que aumenta el espesor, el valor de esta fracción comienza a descender gradualmente. Esto sugiere en primera instancia, que existiría un espesor óptimo por encima del cual no tendría utilidad práctica el incremento del espesor de película de pintura de cinc.

Con este trabajo sólo se pretende fundamentar y desarrollar una técnica de ensayo. En trabajos posteriores se deberá realizar un estudio sobre las variables fundamentales no consideradas en éste, tales como tipo y contenido de ligante, forma y tamaño de partícula y método de aplicación.

TABLA III

Pendiente de la curva potencial - corriente ( $\Delta \text{mv} / \Delta \text{mA} = \Omega$ )

Electrolito	Probeta	Pendiente
Cloruro de sodio	cinc electrolítico	20
	cinc-silicato	33
	cinc-epoxi	357
Acetato de amonio 1 M, neutralizado, pH = 8,3	cinc electrolítico	11
	cinc-silicato	14
	cinc-epoxi	110

**TABLA IV**

**Determinación de la fracción de cinc efectivo en paneles pintados**

Probeta	Espesor promedio ( $\mu\text{m}$ )	Cantidad de cinc ( $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ )		Fracción de cinc efectivo A/B
		cinc electrolítico A	cinc total B	
1	10	6,0	6,0	1,00
2	20	12,8	12,8	1,00
3	40	26,6	26,6	1,00
4	60	30,8	38,3	0,80
5	80	34,5	52,1	0,66
6	100	36,2	65,9	0,55
7	120	34,4	73,7	0,47

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la CIC y al CONICET la colaboración económica que hizo posible la realización del presente trabajo, y al Tco. Quím. Néstor Svagusa el apoyo prestado en la preparación de las probetas para ensayo y en la aplicación de las muestras.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] Waldie, J.M. (Editor in chief).- Surface coatings, Vol.2, Paints and their applications. Chapman and Hall, Australia (1984).
- [2] Bruzzoni, W.O., Laurenzano A., Rivas J.- Revista de Ingeniería, **28** (68), 5 (1970).
- [3] del Amo, B., Caprari, J.J., Rascio, V., Chiesa, M.J.- Corrosión y Protección, **27**, 19 (1980).
- [4] Nace (Collected Papers).- Inorganic zinc coatings, EE.UU. (1984).
- [5] Nace (Collected Papers).- Testing of zinc coatings, EE.UU., (1984).
- [6] Vetere, V.F., Florit, M.I.- Corrosión y Protección, **9** (3, 4), 3 (1978).
- [7] Bermejo Martínez F., Prieto Bouza, A.- Aplicaciones Analíticas del AEDT y similares, Secretariado de Publicaciones de la Universidad de Santiago de Compostela, España, (1960).

**DESARROLLO DE UN VISCOSIMETRO TORSIONAL  
MINIVOLUMETRICO DE CILINDROS CONCENTRICOS ROTATORIOS**

**J.J. Caprari \*, O. Slutzky, M.J. Chiesa**

**\* Responsable del Area Propiedades Protectoras de Películas de Pinturas del CIDEPINT y Miembro de la Carrera del Investigador del CONICET.**



## SUMMARY \*

Viscosity determination during polymerization (binders elaboration, resins esterification or standoils production for laboratory scale paints manufacture) requires relatively high quantities of sample, compared with the total mass of the charge base. Thus introduces a significative variation in the material balance of the reaction.

Viscosity is controlled in some cases using a bubble viscometer; the oil column at temperature over 230°C is directly submerged in water at laboratory temperature, and a delay is produced in order to reach 25°C. During this period important variations in the viscosity value of the product processed may be produced, and a higher viscosity is attained.

In the present paper, it is proposed to transform at little cost a torsional rheometer of concentric rotatory cylinders (Dragge Eppretch type) into a minivolumetric viscometer, which uses only 4 or 5 drops of material for the viscosity determination.

It is possible to adapt the mentioned viscometer by means of the construction of a rotor with only 75  $\mu\text{m}$  radius difference with the inside wall of the cylinder.

The trials achieved demonstrated the applicability of this equipment and the results obtained are in agreement (studied by determining their correlation coefficients) with those obtained using a Gardner bubble viscometer.

Another practical application was the study of the rheological variations produced in a chlorinated rubber binder when a thixotropic agent such as castor oil at 2 % concentration is added.

\*Caprari, J.J., Slutzky, O. & Chiesa, M.J.- Minivolumetric torsional rheometer of concentric rotatory cylinders. CIDEPINT-Anales, 143-165 (1988).



## INTRODUCCION

Los viscosímetros de cilindros concéntricos rotatorios utilizados para medir la **viscosidad absoluta** de fluidos newtonianos y la **viscosidad aparente** de los no newtonianos, presentan evidentes desventajas derivadas principalmente del volumen de muestra a emplear, cuando se los utiliza en el control de las operaciones de preparación en pequeña escala de pinturas, aceites polimerizados y polímeros en general.

Como dichos procesos se controlan en los últimos tramos de la reacción por el aumento producido en su viscosidad, es deseable una determinación rápida de las variaciones que sufren los valores de este parámetro; esto es muy dificultoso debido en parte al pequeño volumen de muestra empleado. Aún cuando se utilicen métodos sencillos como el viscosímetro de burbuja Gardner, es normal que se demore entre 10 y 15 minutos en lograr la termostatación de la muestra, período suficientemente prolongado como para que continúe el proceso de polimerización durante la primera etapa del enfriamiento, obteniéndose así un producto de mayor viscosidad que la prevista.

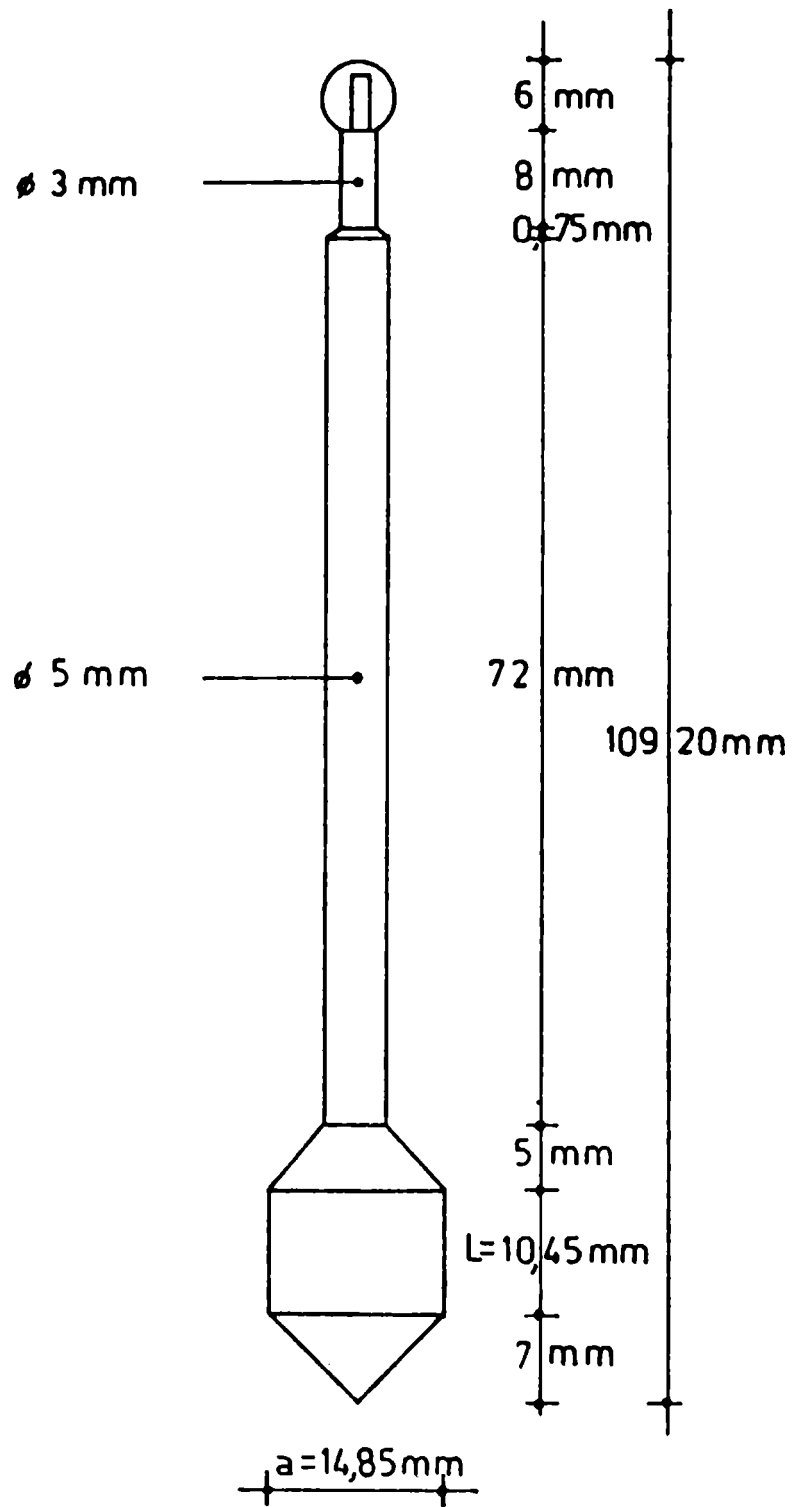
Como nunca se emplean menos de 10 ml de muestra y se realizan alrededor de 8 a 10 operaciones de control, en dicho lapso la cantidad consumida es significativa, ya que en reacciones de laboratorio el total de producto elaborado no sobrepasa generalmente los 1000 ml. Durante las diferentes etapas se extrae entre el 8 y el 10 por ciento de producto, lo que produce un desequilibrio en el balance de masa dentro del reactor, pues en esas cantidades los volúmenes extraídos son importantes frente a la cantidad total en proceso.

Estos problemas pueden resolverse si se cuenta con un **viscosímetro minivolumétrico** que utiliza para la medición sólo unas gotas de producto, las que se pueden enfriar rápidamente y no influyen sobre el contenido total del reactor.

Esta concepción fue desarrollada por Gans [1], quien construyó un elemento simple y de bajo costo para ser aplicado a un viscosímetro Stormer (CRGI Glidden miniviscometer) que, por tratarse de un viscosímetro de alto esfuerzo de corte, fue también empleado y calibrado como viscosímetro absoluto [2].

En el presente trabajo se realiza la adaptación de un viscosímetro de cilindros concéntricos rotatorios cuya calibración fue estudiada en un trabajo anterior [3], en el cual se definieron los conceptos de viscosidad, esfuerzo de corte y velocidad de corte como parámetros de medida que se consideran durante el estudio de la deformación de un líquido.

Mediante la construcción de un rotor (que actúa como cilindro rotatorio) de diámetro y longitud adecuados en relación con un cilindro fijo determinado del aparato a modificar, es posible desarrollar un viscosímetro de volumen reducido que cumpla con las condiciones de rapidez y confiabilidad mencionadas precedentemente.



**Figura 1.-** Esquema del rotor móvil diseñado para el viscosímetro minivolumétrico.

## PARTE EXPERIMENTAL

Se estudia la conversión de un viscosímetro de cilindros concéntricos rotatorios tipo Eppretch Rheometer modelo STVK en viscosímetro minivolumétrico, utilizando el cilindro fijo (copa D) de menor diámetro interior (15 mm) provisto con el equipo y diseñando un rotor que actúa de cilindro rotatorio, de tal manera que permita trabajar a altos esfuerzos de corte.

Para el cálculo del rotor se debe establecer cuál es el volumen máximo de muestra a emplear y las condiciones reológicas de las sustancias cuyas propiedades quieren medirse. Ambos determinan el momento máximo y la viscosidad máxima.

Este momento definido por la fórmula:

$$M_x = K \cdot \eta \cdot \text{rpm} \quad (1)$$

relaciona cada velocidad de giro del viscosímetro (rpm) con un valor característico, consecuencia de la relación existente entre la constante del rotor móvil (K) y la viscosidad ( $\eta$ ).

De acuerdo a valores determinados en el trabajo anterior se obtiene:

Velocidad (rpm)	$\eta \cdot K$
20,48	162778,27
64,00	52089,05
200,00	16668,50

La expresión que define a la constante K incluye la longitud del rotor (L), su radio (a) y el radio del cilindro fijo (b):

$$\eta \cdot K = \eta \frac{4\pi L}{60} \cdot \frac{1}{\frac{1}{a^2} - \frac{1}{b^2}} = (\text{g} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{seg}^{-2}) = (\text{dinas} \cdot \text{cm}) \quad (2)$$

El valor del radio del cilindro fijo viene dado por construcción ya que como se ha mencionado, se trata de la copa (D) original del viscosímetro STVK. El radio del rotor tiene un valor que es fijado por exigencias del diseño, quedando sólo por determinar la longitud L.

La misma se realiza en función del rango de viscosidades a medir, tomando como valor los 27000 cP ya que esto permite medir viscosidades implicadas en el efecto de la concentración de pigmento en volumen sobre la viscosidad en las bases de molienda, el control de la influencia de ciertos componentes de los recubrimientos en las

TABLA I

Valores de viscosidad para mezclas de stand oil en aceite de lino, a 25°C.

% Stand oil de lino	% Aceite de lino refinado	Viscosidad (cP)
0	100	51,9
10	90	112,2
20	80	213,1
30	70	417,6
40	60	858,4
50	50	1383,1
60	40	2592,4
70	30	4320,6
80	20	7770,2
90	10	13380,0
100	0	27150,2

Las relaciones standoil/aceite de lino refinado se expresan en peso (P/P).

TABLA II

Deflexión de la aguja del viscosímetro con el rotor experimental

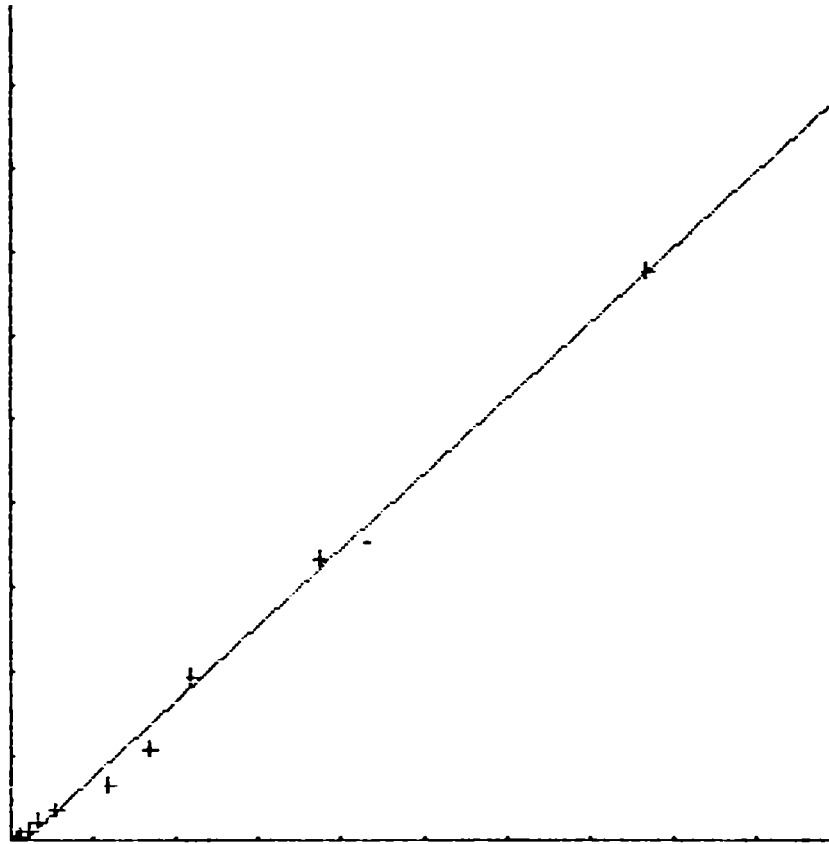
Viscosidad (cP)	Deflexión de la aguja (Divisiones de la Escala)			
	20,48 rpm	64 rpm	200 rpm	
51,9	—	0,3	1,2	
112,2	0,7	1,5	2,9	
213,1	1,2	3,1	7,0	
417,6	2,1	5,5	13,3	
858,4	3,1	10,1	29,0	
1383,1	5,3	17,0	45,9	
2592,4	11,9	28,0	87,9	
4320,6	16,9	46,7	*	
7770,2	22,0	81,5	*	
13380,0	37,5	*	*	
27150,2	77,2	*	*	

\* Valores que no pueden ser medidos pues superan el máximo de la escala.

Nro	X	Y
1	0.70	112.20
2	1.20	213.10
3	2.10	417.60
4	3.10	658.40
5	5.30	1383.10
6	11.90	2592.40
7	16.90	4320.60
8	22.00	7770.20
9	37.50	13380.00
10	77.20	27150.20

Ecuacion de la recta       $358.463 * X + -557.256$

Coef. de Correlacion       $0.997$



OUTER ,  
X MIN = -.0157142  
Y MIN = -.0697957

**Figura 2.-** Recta de calibración que indica correlación entre desviaciones de la escala (x; 1=10 unidades)-viscosidad (y; 1=4000 Poises); velocidad: 20,48 rpm.

diferentes regiones de esfuerzo de corte (bajo, medio y alto), la determinación de características de agentes reológicos, etc. [4].

Dicho valor de viscosidad, fija el de K que, para la velocidad menor (20,48 rpm) es de 6,028825, que corresponde a una longitud de rotor móvil  $L = 1,03844$  cm.

Por razones constructivas se asumió  $L = 1,04500$  cm, transformándose el valor en  $K = 6,0622718$ , para una viscosidad máxima determinable de  $\eta_m = 26851$  cP.

Con las medidas así obtenidas se construyó un rotor móvil de bronce, el que fue posteriormente recubierto con una capa de cromo duro para evitar su alteración (Fig. 1).

Para la calibración del aparato se realizaron mediciones utilizando como líquidos patrón mezclas de standoil de aceite de lino (viscosidad Gardner a 25°C Z5-Z6) con aceite de lino refinado, a las que se le determinó su viscosidad absoluta en un equipo Haake Rotovisco, empleado como viscosímetro patrón (tabla I).

Obtenidas las mezclas de referencia, se procedió a calibrar el nuevo sistema rotor-copa original, para lo cual se mojó la superficie cilíndrica con 2-3 gotas de líquido, se lo introdujo luego hasta el fondo del cilindro termostatizado a 25°C y se vertieron sobre la parte superior 2-3 gotas más, haciendo girar el rotor manualmente. Se lo elevó hasta enganchar el vástago con el mandril del equipo, se seleccionó la velocidad (20,48; 64 ó 200 rpm) y se puso en funcionamiento durante 3 minutos, leyendo al cabo de ellos la desviación de la aguja en el dial del aparato (tabla II).

Se registró el valor cuando la aguja se estabiliza, realizando la operación por triplicado y registrando el promedio de las tres determinaciones para cada viscosidad.

Antes de realizar cada una de las medidas es necesario asegurarse de que tanto el rotor móvil como el cilindro fijo estén perfectamente limpios y desengrasados, evitando que suciedad o impurezas extrañas a la sustancia problema alteren los resultados.

Una vez calibrado el conjunto, se realizaron diversos ensayos con el objeto de corroborar la eficiencia del viscosímetro minivolumétrico en diferentes aplicaciones.

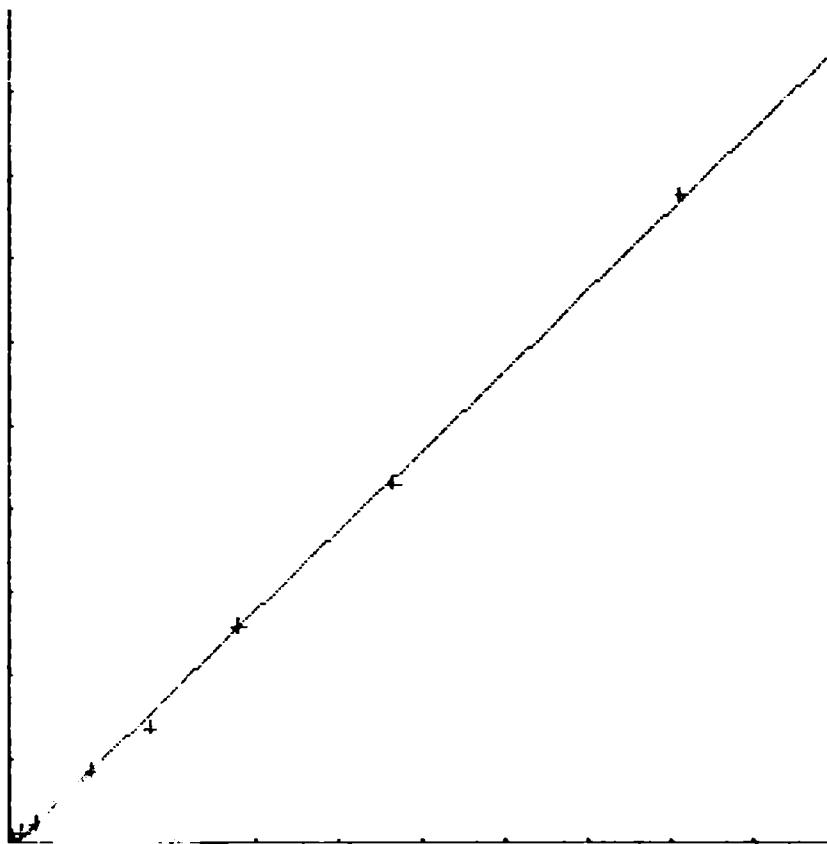
En el **control de materias primas** se determinó la viscosidad de líquidos newtonianos, no newtonianos y tixotrópicos.

En las operaciones de **preparación de pinturas en escala de laboratorio**, se controló el aumento de la viscosidad verificado durante la elaboración de vehículos a base de caucho clorado al agregarle otras resinas, plastificantes o un agente gelante como el aceite de ricino hidrogenado estabilizado (Ceroxím especial), en concentración del 2 por ciento sobre el total de pintura.

En los procesos de producción a escala de laboratorio de aceites polimerizados (standoil de lino refinado) se controló la fabricación por las variaciones de viscosidad verificadas en el viscosímetro minivolumétrico, comparando los resultados con los obtenidos empleando

Nro	X	Y
1	0.30	51.90
2	1.50	112.20
3	3.10	213.10
4	5.50	417.60
5	10.10	858.40
6	17.00	1383.10
7	28.00	2592.40
8	46.70	4320.60
9	81.50	7770.20

Ecuacion de la recta      95.648 \* X +      -89.719  
 Coef. de Correlacion      1.000



OUTER POINTS:  
 X MIN = -.0279  
 Y MIN = -.0500357

**Figura 3.-** Recta de calibración que indica correlación entre desviaciones de la escala (x; 1=10 unidades)-viscosidad (y; 1=1000 Poises); velocidad: 64,00 rpm.

el viscosímetro de burbuja Gardner, con el objeto de observar la rapidez con que es detenida la reacción por aplicación de uno u otro método.

Los valores Gardner que vienen expresados en Stokes fueron transformados en poise multiplicándolos por la densidad promedio de la mezcla aceite de lino-standoil ( $0,9465 \text{ g.cm}^{-3}$ ). Los valores obtenidos en el viscosímetro Epprecht se transcriben para las tres velocidades de funcionamiento del mismo.

Los resultados fueron analizados con una computadora de 64 Kbytes que resuelve un método estadístico de rectas de regresión, con el objeto de obtener los coeficientes de correlación entre valores de deflexión de la aguja y viscosidad para cada determinación.

## RESULTADOS Y DISCUSION

### Cálculo de límites máximos de viscosidad

Las ecuaciones que se desarrollan a continuación permiten calcular el límite máximo de viscosidad que puede determinarse con la nueva combinación cilindro-rotor diseñado.

Llamando  $\eta$  a la viscosidad ( $\text{g.cm}^{-1}.\text{seg}^{-1}$ ) y M al momento ( $\text{g.cm}^2.\text{seg}^{-2}$ ) originado por el movimiento del rotor, la expresión que permite medir la viscosidad será.

$$\eta = \frac{M}{4 \pi L \omega_a} \left( \frac{1}{a^2} - \frac{1}{b^2} \right) (\text{poise}) \quad (3)$$

En la fórmula L es la longitud,  $\omega_a$  la velocidad angular, a el diámetro del rotor y b el diámetro interno del cilindro, respectivamente.

Sabiendo que:

$$\omega_a = \frac{\text{rpm}}{60} \quad (4)$$

por lo tanto

$$M = \eta \cdot 4 \pi L \cdot \frac{\text{rpm}}{60} \cdot \frac{1}{\left( \frac{1}{a^2} - \frac{1}{b^2} \right)} \quad (\text{dinas.cm}) \quad (5)$$

Dado que generalizando:

$$M = \eta \cdot \text{rpm} \cdot K \quad (6)$$

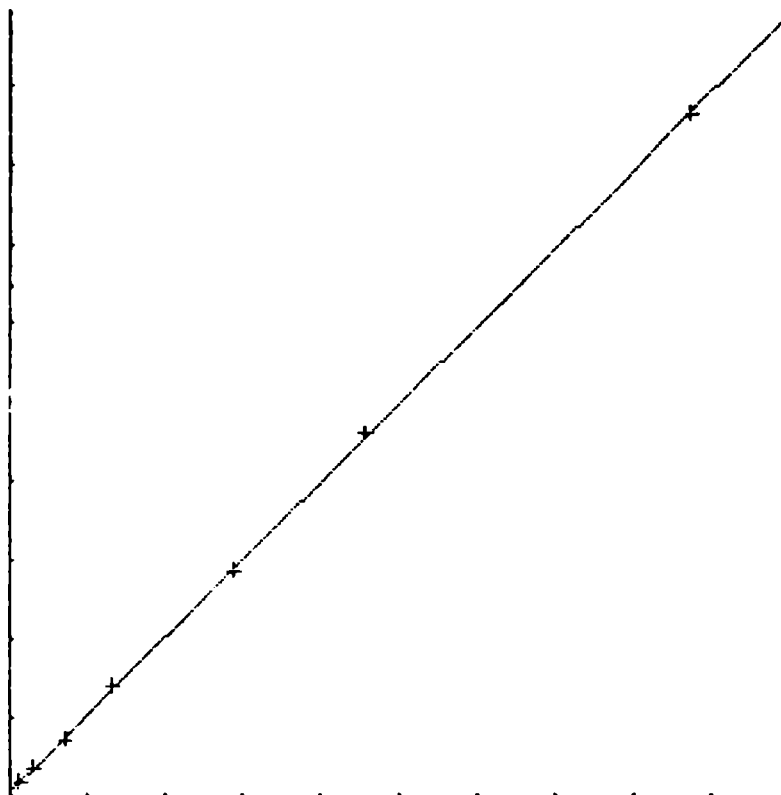
se define la expresión matemática que fija el valor de K:

$$K = \frac{4 \pi L}{60} \cdot \frac{1}{\left( \frac{1}{a^2} - \frac{1}{b^2} \right)} \quad (7)$$

Nro	X	Y
1	1.20	51.90
2	2.90	112.20
3	7.00	213.10
4	13.30	417.60
5	29.00	858.40
6	45.90	1383.10
7	87.90	2592.40

Ecuación de la recta      29.330 \* X +      19.729

Coef. de correlacion      1.000



OUTER POINTS:  
X MIN = -.0157142  
Y MIN = -.0271357

**Figura 4.-** Recta de calibración que indica correlación entre desviaciones de la escala (x; 1=10 unidades)-viscosidad (y; 1=300 Poises); velocidad 200,00 rpm.

El mayor momento obtenido con los elementos standard del equipo Epprecht, es de 22224,66 dinas.cm y suponiendo que los elementos mecánicos del equipo no permiten generar un momento mayor, para dicho valor la aguja deflexiona hasta el máximo de la escala (100 unidades). Para el juego del nuevo rotor y su correspondiente cilindro, se pueden calcular las viscosidades máximas medibles a cada velocidad de giro, ya que de la ecuación (6) se obtiene:

$$\eta = \frac{M}{\text{rpm } K} \quad (\text{poise}) \quad (8)$$

El valor de K para este sistema es de 6,062742, obteniéndose los nuevos valores máximos calculados de viscosidad:

Velocidad del rotor (rpm)	Máxima viscosidad (poise)
20,48	178,99
64,00	57,28
200,00	18,33

Dados los valores máximos calculados de viscosidad y teniendo en cuenta que la medición de valores inferiores no ofrecería dificultades, se construyó el rotor con el que se calibró luego el viscosímetro minivolumétrico.

Los resultados obtenidos en la calibración del equipo con mezclas de standoil y aceite de lino (Tabla II) y que configuran los valores de un líquido newtoniano, fueron analizados mediante rectas de regresión, las cuales indicaron una muy buena correlación entre la lectura del equipo y la viscosidad, tal como se puede observar en la tabla III y las fig. 2, 3 y 4.

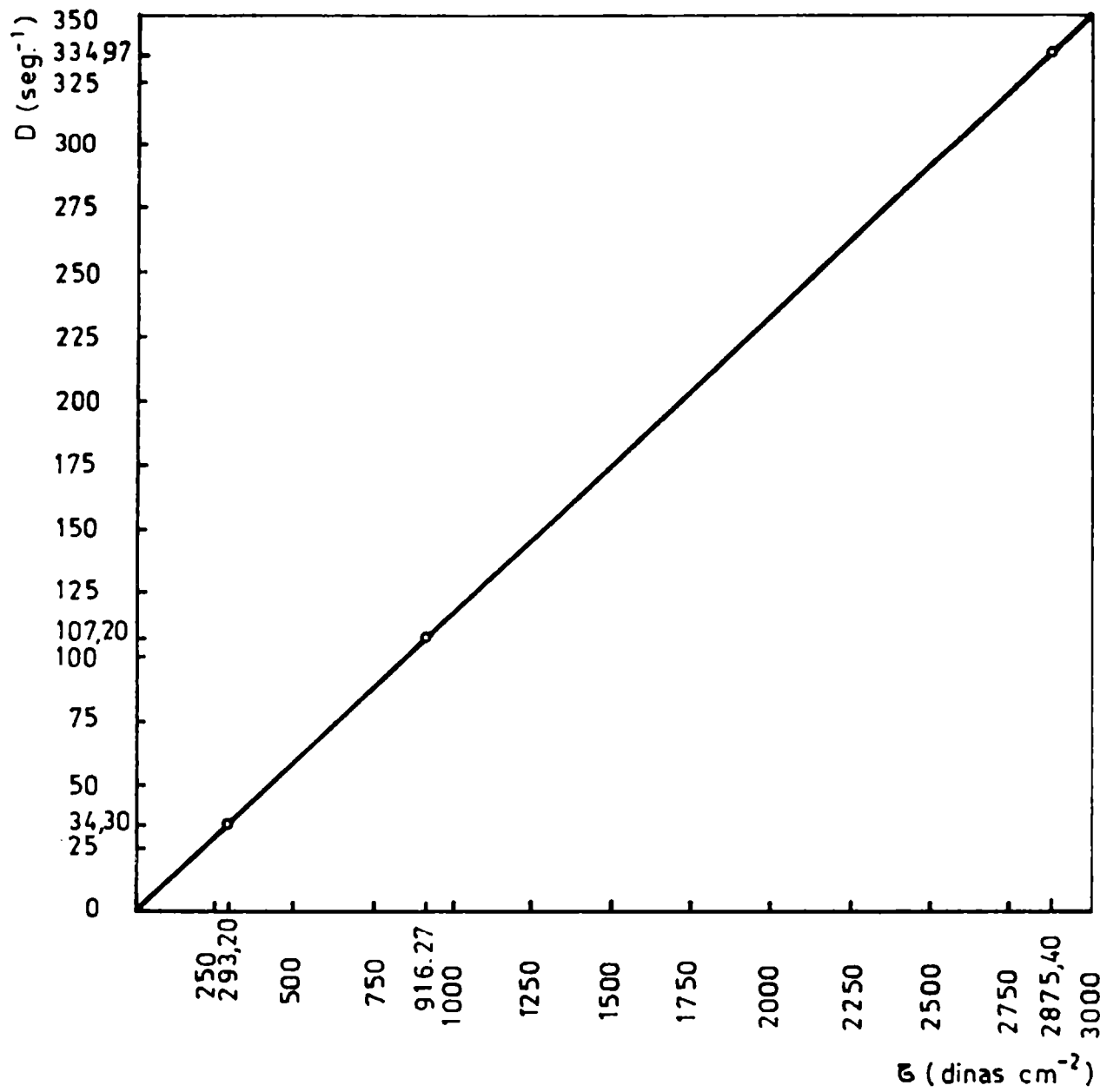
Con estas ecuaciones se calculó, para cada velocidad de operación el rango de viscosidad capaz de ser medido. Las tres fórmulas nos indican que existen zonas ubicadas al comienzo de la escala, que no definen convenientemente los valores de viscosidad, puesto que estos son negativos o bien comienzan con una pequeña viscosidad. Son aquellos puntos en los cuales  $x = 0$  en las velocidades más bajas e  $y = 0$  operando en 200 rpm (Tabla IV).

Este viscosímetro microvolumétrico, se puede utilizar también como **viscosímetro absoluto**, calculando y representando en un gráfico los valores de velocidad de corte (D) en función del esfuerzo de corte ( $\tau$ ) para las tres velocidades ensayadas. Para el cálculo, se utilizan las fórmulas desarrolladas en un trabajo previo [3]:

TABLA III

Rectas de correlación: deflexión de la aguja - viscosidad.

Velocidad del rotor (rpm)	Ecuación de la recta Y = Viscosidad en cP X = Deflexión de la aguja	Coefficiente de correlación
20,48	Y = 358,463 x -557,256	0,997
64,00	Y = 95,648 x -89,719	1,000
200,00	Y = 29,33 x 19,729	1,000



**Figura 5.-** Recta de calibración velocidad de corte (D)-esfuerzo de corte ( $\tau$ ), para un standoil de aceite de lino refinado de 8,584 Poises.

$$D = \frac{\tau}{\eta} \quad (9)$$

y como:

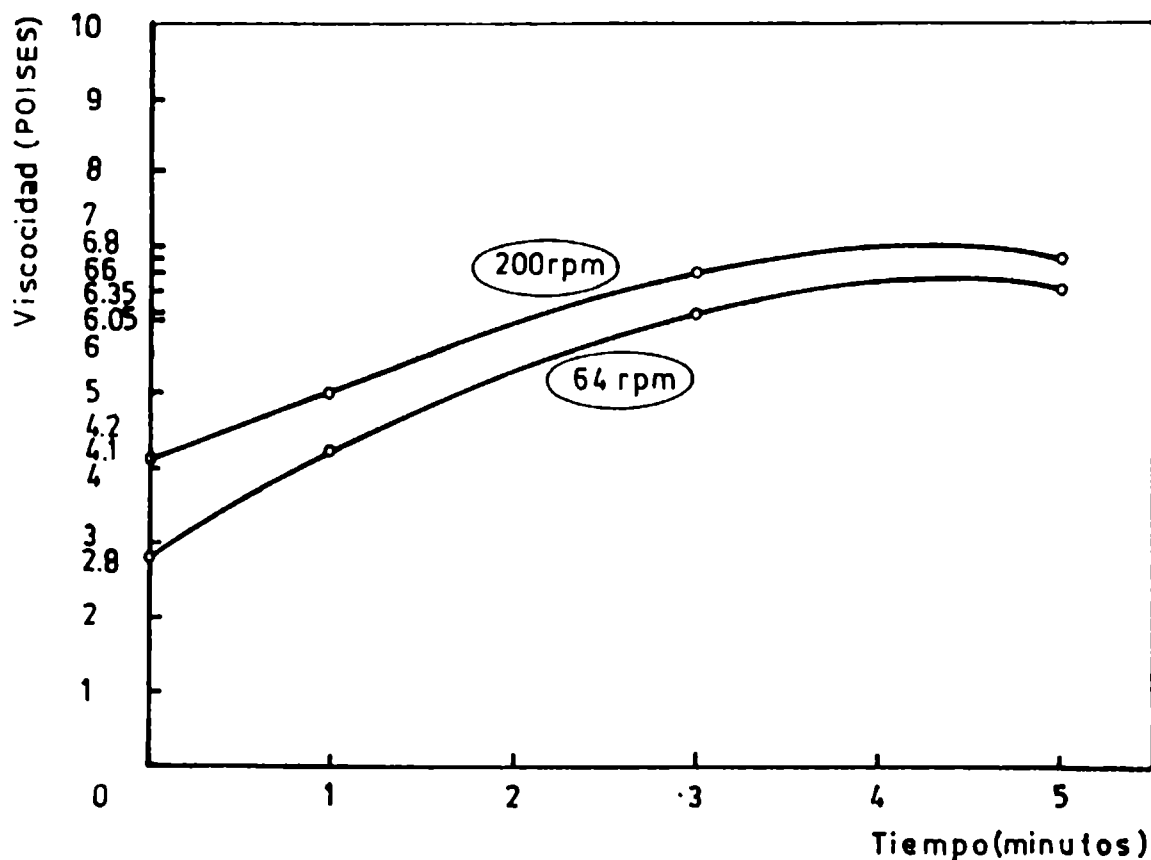
$$\tau = \frac{M}{2 \pi a^2 L} \quad (10)$$

por la ecuación (6):

$$\tau = \frac{\eta \text{rpm } K}{2 \pi a^2 L} = [\text{dinas.cm}^{-2}] \quad (11)$$

**TABLA IV**  
**Rangos de viscosidad que abarca el viscosímetro minivolumétrico**

Velocidad (rpm)	Zona de indefinición	Viscosidad mínima medible (poise)	Viscosidad máxima medible (poise)
20,48	0 a 2 div.	1,60	352,9
64,00	0 a 1 div.	0,06	94,0
200,00	0 a 0,197 (P)	0,20	29,0



**Figura 6.-** Aumento de la viscosidad en función del tiempo, producida por el agregado de agente gelante durante la elaboración de un vehículo de caucho clorado.

y

$$D = \frac{\text{rpm } K}{2 \pi a^2 L} [\text{seg}^{-1}] \quad (12)$$

Las velocidades de corte con las que trabaja el equipo son  $34,16 \text{ seg}^{-1}$  para 20,48 rpm,  $106,74 \text{ seg}^{-1}$  para 64 rpm y  $334,97 \text{ seg}^{-1}$  para 200 rpm.

Determinando el esfuerzo de corte para estas velocidades para un stand oil de viscosidad 8,584 poise se puede obtener la recta de calibración para este líquido de comportamiento newtoniano (Fig. 5).

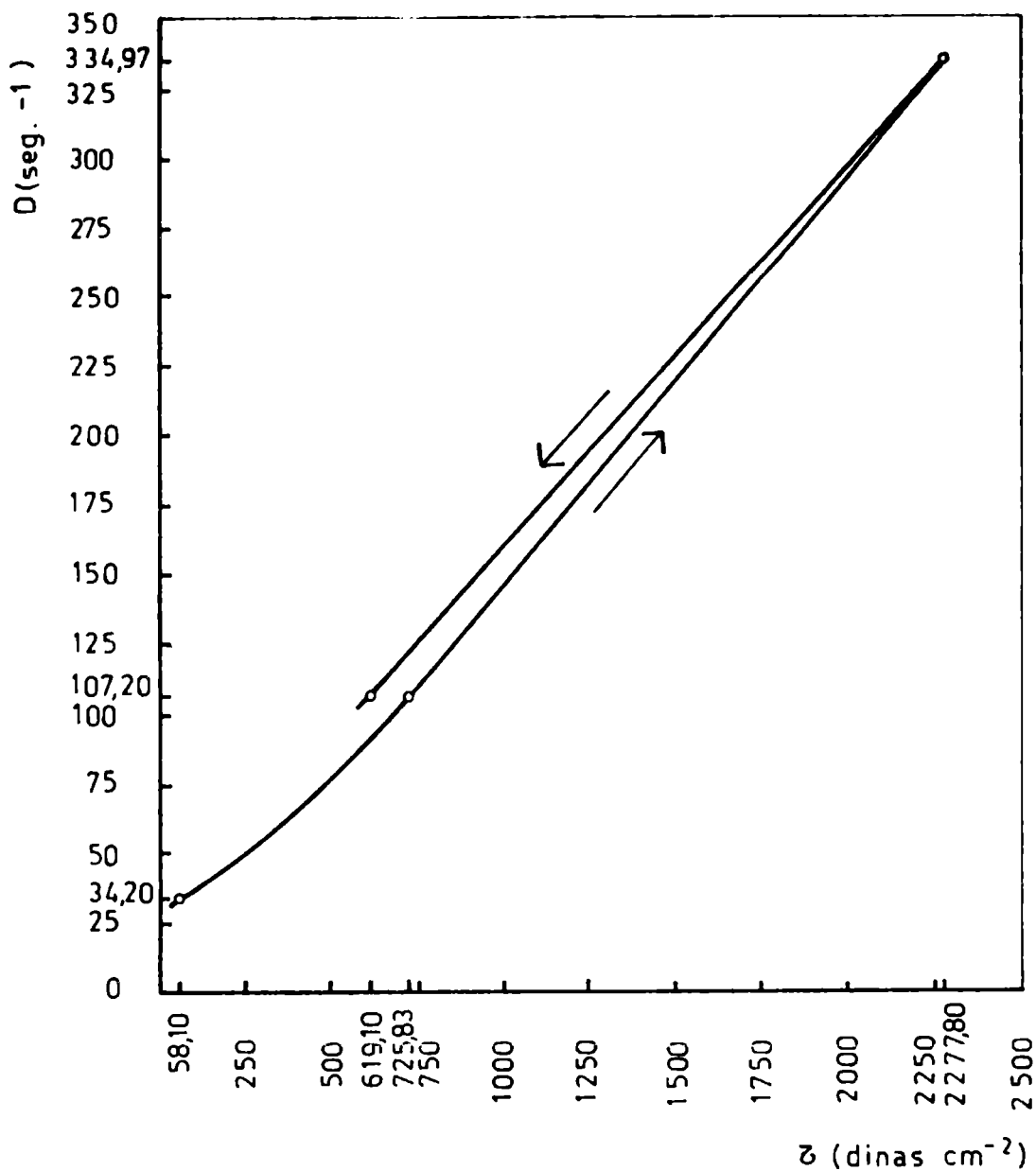
Una aplicación interesante de este tipo de viscosímetro lo constituye la medición de la viscosidad, en los procesos de elaboración de vehículos o pinturas. Un ejemplo de ello, se presenta en la Fig. 6 en la cual se representa el incremento de la referida variable física con el tiempo de molienda luego de agregado el agente gelante (castor oil) a un vehículo de caucho clorado.

La tixotropía del vehículo elaborado, está representada por la Fig. 7.

Se ensayó también este equipo sobre dos pinturas blancas elaboradas con caucho clorado como ligante y parafina clorada como plastificante, de características tixotrópicas. Las mediciones realizadas

**TABLA V**  
**Valores comparativos de viscosidad Gardner-viscosidad minivolumétrica a 25°C**

Tiempo de reacción (min)	Temperatura de polimerización (°C)	Viscosidad Gardner a 25°C	Viscosidad Gardner (poise) a 25°C	20,48 rpm	64 rpm	200 rpm
0	20	A	0,47	—	—	0,49
40	130	A	0,47	—	—	0,49
82	235	A	0,47	—	—	0,49
138	305	B-C	0,62-0,80	—	—	0,73
185	305	Q-R	4,12-4,45	—	4,84	4,95
245	305	X-Y	12,21-16,66	23,10	22,82	—
275	305	Z <sub>1</sub> -Z <sub>2</sub>	25,56-34,26	37,44	36,21	—
305	305	Z <sub>3</sub> -Z <sub>4</sub>	43,80-60,00	62,52	60,32	—



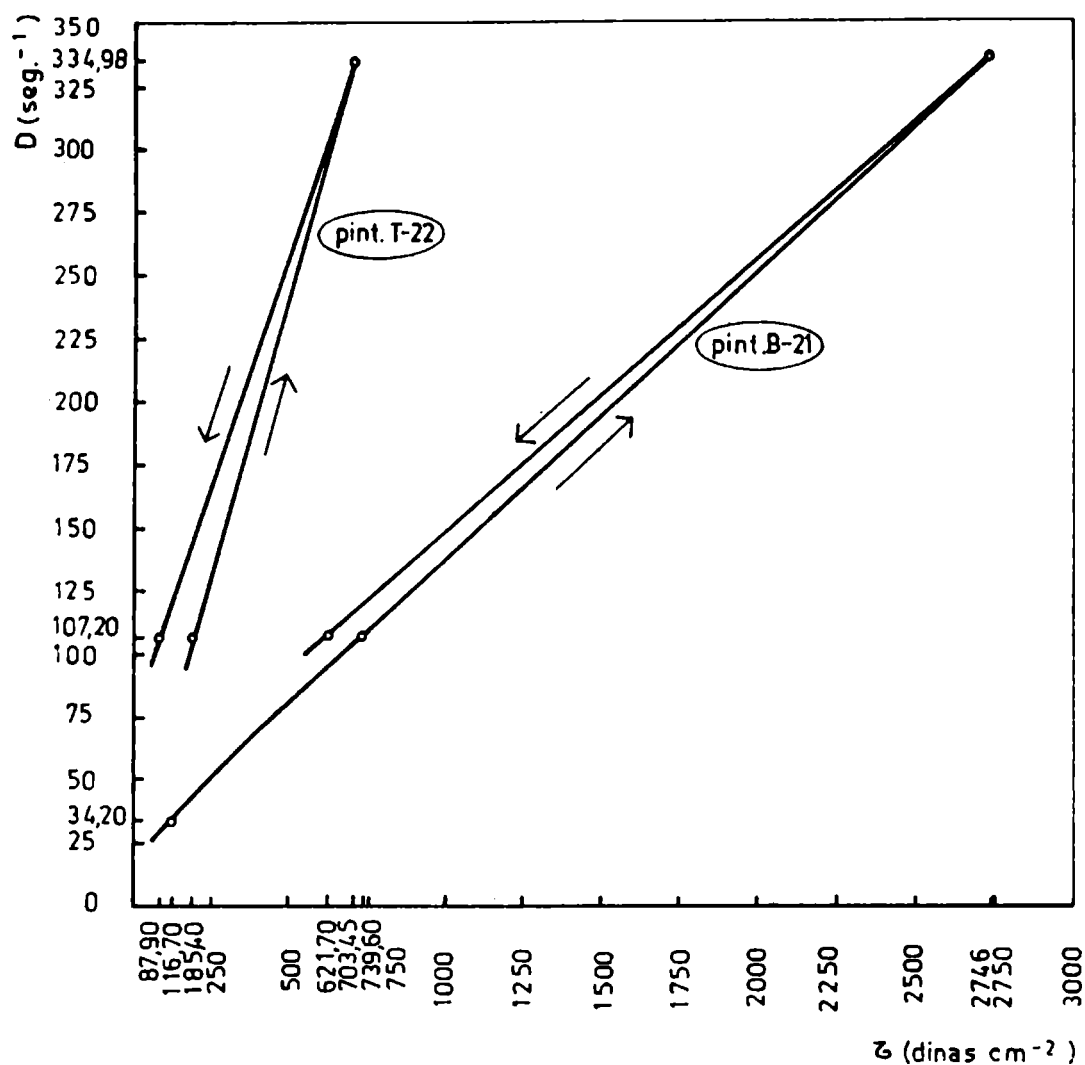
**Figura 7.-** Gráfico velocidad de corte (D)-esfuerzo de corte (T), para el vehículo de la fig. 7.

con el viscosímetro minivolumétrico coinciden con las realizadas anteriormente empleando otro sistema de medición (Fig. 8).

La utilidad de este tipo de viscosímetro en reacciones de polimerización, específicamente en la elaboración de un standoil de aceite de lino, ha quedado demostrada, especialmente en el momento en que hay que detener la reacción. En nuestro caso, el corte de la reacción sólo tres minutos después de haberse alcanzado la viscosidad deseada, significa apenas un leve incremento en los valores de este parámetro durante el enfriamiento de la masa de aceite.

En la Tabla V pueden observarse las diferencias existentes entre ambos métodos, a través del estudio de los valores experimentales obtenidos.

Las variaciones que se verifican están relacionadas con el tiempo de reacción. Hasta los 138 minutos puede observarse que se



**Figura 8.-** Lazo de viscosidad de dos pinturas tixotrópicas a base de caucho clorado.

obtienen resultados similares para ambos métodos, coincidiendo los valores para 0, 40 y 82 minutos ( 0,47 Gardner, 0,49 miniviscosímetro). En el minuto 138, el valor detectado se encuentra por encima del rango indicado por los tubos Q-R del método Gardner, aunque la diferencia no es significativa. A partir del minuto 245, los valores comienzan a alejarse resultando entre 36 y 39 por ciento superiores, a los detectados por el nuevo rotor del viscosímetro.

Estas diferencias disminuyen a 9-10 por ciento entre los 245-305 minutos, pero en el minuto 305 cuando el límite máximo de viscosidad es Z-4, ya se han sobrepasado los 60 poise y la polimerización continúa hasta el enfriamiento final.

Generalmente se informa un valor de viscosidad que abarca un cierto rango empleando el método Gardner, cuando es posible, con el viscosímetro minivolumétrico, realizar un enfriamiento rápido para detener la reacción en los valores buscados.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Dra. Beatriz del Amo, la determinación de viscosidades de las soluciones de calibración realizadas en el equipo Haake Roto Visco y a la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CIC) y Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por el aporte económico que posibilitó la realización del presente trabajo.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] Gans, M.D.- A miniature absolute viscometer for coatings. J. Paint Tech. **44** (571), 68-74 (1972).
- [2] Quach, A., Pierce, P.E.- Absolute calibration of high shear miniviscometer and its application. J. Paint Tech. **45** (586), 69-72 (1973).
- [3] Slutzky, O., Pellegrini, G.A.- Calibración de un viscosímetro torsional de cilindros rotatorios concéntricos. Revista Iberoamericana de Corrosión y Protección. **26** (5), 307-312 (1985).
- [4] Patton, T.C.- Paint flow and pigment dispersion. 2nd Edition; Wiley Interscience Public, New York (1979).



**EFICIENCIA BIOCIDA DE PINTURAS ANTIINCRUSTANTES DE  
ALTA VELOCIDAD DE DISOLUCION EN AGUA DE MAR**

**B. del Amo\*, C.A. Giúdice\*\*, G. Villoria\*\*\***

- \* Miembro de la Carrera del Investigador Científico del CONICET.**
- \*\* Miembro de la Carrera del Investigador Científico del CONICET y Responsable del Area Planta Piloto del CIDEPINT.**
- \*\*\* Becario de la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires.**



## **SUMMARY\***

Toxicant leaching rate that defines the antifouling paint effectiveness can be controlled by both toxicant content in the film and matrix dissolution rate.

Toxicant content can be ranged between very extensive limits if binder dissolution rate is selected in order to have in film/sea water interphase the adequate toxicant concentration to prevent fouling settlement.

The object of this paper was to establish the performance of antifouling paints formulated with binders based on WW rosin plasticized with a phenolic varnish, coal tar/tung oil (1/1 ratio, w/w) or oleic acid. Red cuprous oxide was used as toxicant in two levels.

The results obtained in laboratory tests and raft trials have shown that each plasticizer led to antifouling paints of different biocidal power.

After 12 months immersion, the best bioactivity was reached by the paint formulated with oleic acid (settlement 0) followed by those with coal tar/tung oil and phenolic varnish, in this order.

For a long immersion period (24 months), the dry film thickness was a very important variable only in the paints elaborated with binders of high dissolution rate (W/W rosin/oleic acid).

Besides, the residual dry film thickness, the profile of copper in the film and the copper leaching rate were in accordance with samples bioactivity.

\* Giúdice, C.A., del Amo, B., Villoria, G.- Bioactivity of sea water high dissolution rate antifouling paints. CIDEPINT-Anales, 167-183 (1988).



## INTRODUCCION

En las pinturas antiincrustantes tipo matriz soluble objeto de este estudio, resultan factores de fundamental importancia en relación con su comportamiento en servicio aquéllos vinculados con las características físicas y químicas de la resina formadora de película (colofonia) y el plastificante seleccionado; éste ejerce gran influencia sobre la velocidad de disolución del ligante [1, 2] y en consecuencia sobre la posibilidad de liberación de los tóxicos.

Los productos basados en ligantes de alta velocidad de disolución y aplicados con un espesor de 60-80  $\mu\text{m}$  de película seca resultan en general muy eficientes durante un período de hasta 12 meses, pero después de ese lapso se registra una importante fijación de organismos, debido al agotamiento de la película en las zonas de mayor exigencia hidrodinámica de flujo. Cabe suponer que pinturas de mayor vida útil podrían lograrse aplicando altos espesores de película seca (120-150  $\mu\text{m}$ ).

En una pintura antiincrustante tipo ligante soluble se disuelven tanto el tóxico como la matriz, lo que permite que queden expuestas a la acción del medio (agua de mar) nuevas partículas de tóxico que inicialmente se encontraban en el interior de la película. La velocidad de liberación del tóxico, que define la eficacia de una pintura antiincrustante, puede ser controlada en consecuencia tanto por su contenido en la película como por la disolución de la matriz. Ambos factores influyen sobre la vida útil de la pintura. El contenido de tóxico puede ser variado entre límites muy amplios si se ajusta correctamente la velocidad de disolución de la matriz, de tal manera de tener siempre en la superficie de la película la concentración adecuada de tóxico a fin de impedir la fijación del "fouling" [3, 4].

El objetivo de este trabajo ha sido establecer la bioactividad de diferentes formulaciones antiincrustantes preparadas con ligantes a base de resina colofonia y además correlacionar dicha eficiencia biocida con la velocidad de disolución de la película y la lixiviación del tóxico durante la inmersión.

## COMPOSICION Y PREPARACION DE LAS PINTURAS

Las formulaciones de las muestras experimentales se indican en la Tabla I. Se seleccionaron para este trabajo pinturas basadas en ligantes de alta velocidad de disolución en agua de mar [1].

Los aspectos más importantes que se tuvieron en cuenta fueron los siguientes:

Componente*	Función	Nivel (% en peso)
Oxido cuproso rojo	tóxico	31,3 y 35,4
Resina colofonia/ plastificante	ligante	30,4
Barniz fenólico	plastificante	7,6
Coal tar/aceite de tung, 1/1	plastificante	5,1
Acido oleico	plastificante	7,6
Aceite de ricino hidrogenado	aditivo reológico	1,3

\* Las características de los diferentes componentes se indican en trabajos previos [2, 5].

La elaboración de las muestras se realizó en escala de laboratorio, empleando un molino de bolas de 3,3 litros de capacidad total; la carga y las condiciones operativas fueron optimizadas en una etapa anterior [6].

Primeramente se solubilizó el material resinoso en la mezcla solvente, con agitación permanente. En el vehículo así preparado se efectuó la dispersión del carbonato de calcio y del óxido de cinc durante 24 horas; finalmente se adicionó el óxido cuproso, continuando la dispersión durante otras 3 horas.

El aditivo reológico fue incorporado a las pinturas en una dispersora de alta velocidad, seleccionando una temperatura de trabajo de 40-45°C [7, 8].

Cada muestra fue dividida en alícuotas a fin de permitir la incorporación de diferentes colorantes orgánicos para facilitar posteriormente la evaluación visual, en forma cualitativa, de la disminución de espesor de la película durante el ensayo de inmersión.

## ENSAYOS DE LABORATORIO

### Adhesividad

La adhesividad se evaluó aplicando las pinturas sobre paneles de acero tipo SAE 1010 convenientemente desengrasados y protegidos con una pintura anticorrosiva de comprobada eficacia (30 µm de película

**TABLA I**  
**COMPOSICION DE LAS PINTURAS EXPERIMENTALES\*, g/100 g**

Pintura	1	2	3	4	5	6
Oxido cuproso rojo .....	31,3	35,4	31,3	35,4	31,3	35,4
Oxido de cinc .....	3,1	3,5	3,1	3,5	3,1	3,5
Carbonato de calcio natural .....	33,9	29,4	33,9	29,4	33,9	29,4
Resina colofonia .....	22,8	22,8	25,3	25,3	22,8	22,8
Barniz fenólico .....	7,6	7,6	—	—	—	—
Coal tar/aceite de tung, 1/1 en peso .....	—	—	5,1	5,1	—	—
Acido oleico .....	—	—	—	—	7,6	7,6
Aceite de ricino hidrogenado .....	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3

(\*) La mezcla solvente estuvo constituida por tolueno/aguarrás, 1/1 en peso.

seca). Luego de 24 horas de secado a una temperatura de  $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$  se determinó la adhesividad empleando un instrumento de corte provisto de cuchillas de filos paralelos, con el cual se realizó un reticulado en la muestra, estableciéndose el porcentaje de película desprendida (Norma IRAM 1109, método B-VI). También se empleó un dispositivo Elcometer modelo 106 para determinar mediante un ensayo de tracción, la adhesión de la película antiincrustante.

### **Resistencia a la abrasión**

Para realizar este ensayo las muestras se aplicaron sobre chapas de acero SAE 1010, dejando secar durante 24 horas en ambiente de laboratorio.

El equipo utilizado con tal fin fue el Taber Abraser. Se estableció el desgaste producido luego de 500 vueltas, empleando el abrasivo CS 10 y una carga de 500 g (Norma IRAM 1109, método B-XVI).

### **Contenido de cobre total en función de la profundidad de la película**

Se determinó en las distintas capas la modificación de la composición de la película (contenido de cobre) durante la inmersión en el medio natural.

Para ello se desgastó el "film" uniformemente mediante el empleo del equipo Taber Abraser arriba mencionado. Se utilizaron diferentes cargas y abrasivos, hasta alcanzar la profundidad deseada. El espesor de película total y el remanente luego del desgaste, para diferentes tiempos de ensayo, fue medido con corrientes de Foucault, utilizando como referencia una superficie arenada desnuda y patrones de espesor controlado.

La determinación del contenido de cobre en las alícuotas extraídas fue realizado por electrodeposición catódica.

### **Velocidad de lixiviación del óxido cuproso**

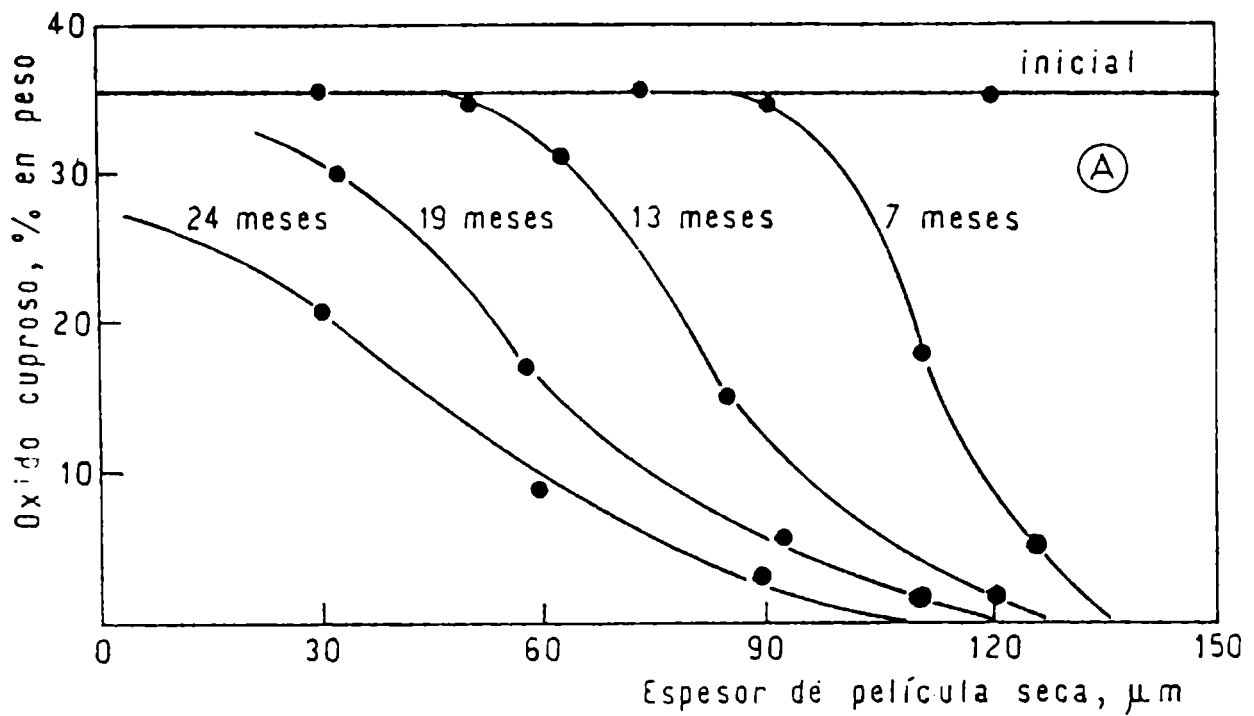
Paneles de vidrio, arenados, fueron pintados con las muestras experimentales y después de 24 horas de secado se sumergieron en agua de mar artificial (ASTM D-1141/75).

La concentración de óxido cuproso disuelto no superó, en ningún caso, el valor de 0,5 ppm; de esa manera la concentración de cobre en el líquido no afecta la velocidad de disolución de dicho compuesto. Esta concentración se determinó mediante colorimetría, empleando el método de dietilditiocarbamato de sodio por la elevada sensibilidad que posee [9].

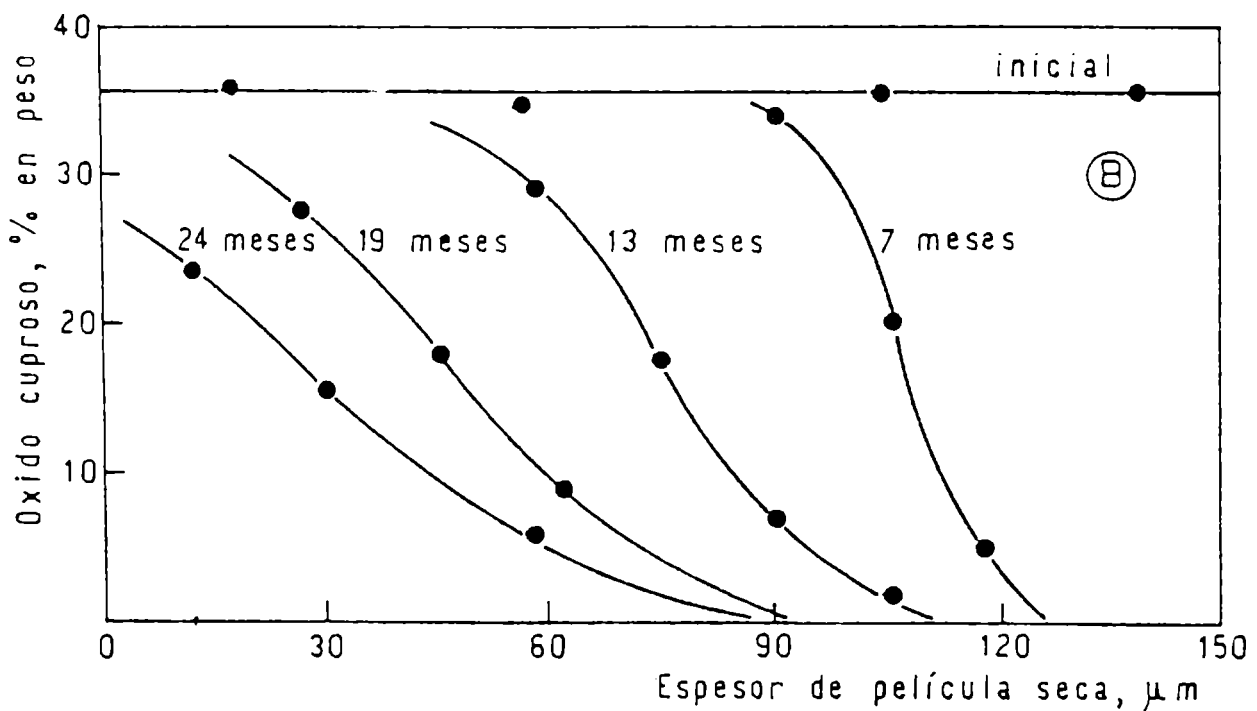
**TABLA II**  
**ESPESOR REMANENTE DE PELICULA EN LOS DIFERENTES ENSAYOS\***

Pintura	1	2	3	4	5	6
<b>Espesor de película inicial:</b> 75 + 10 $\mu$ m	78	74	79	82	73	72
<b>Tiempo de inmersión:</b>						
7 meses	63	62	56	52	45	47
13 meses	53	47	50	47	20	13
19 meses	40	33	28	27	0	0
24 meses	32	30	19	13	0	0
<b>Espesor de película inicial:</b> 150 + 10 $\mu$ m	152	157	148	152	147	157
<b>Tiempo de inmersión:</b>						
7 meses	135	139	127	123	116	121
13 meses	123	127	119	120	91	88
19 meses	118	115	97	95	71	70
24 meses	112	110	90	88	58	61

\* Los resultados son el promedio de 10 determinaciones realizadas sobre la chapa en posiciones preestablecidas (por diferencia con el espesor de película de la pintura anticorrosiva).



**Figura 1.-** Variación del contenido de óxido cuproso en la película seca (150  $\mu\text{m}$  de espesor); muestra elaborada con barniz fenólico como plastificante y con el mayor contenido de tóxico en la formulación.



**Figura 2.-** Variación del contenido de óxido cuproso en la película seca (150  $\mu\text{m}$  de espesor); muestra elaborada con coal tar/aceite de tung como plastificante y con el mayor contenido de tóxico en la formulación.

## ENSAYO DE INMERSION EN EL MEDIO NATURAL

Se emplearon probetas de acero SAE 1010 (200 x 300 x 2 mm), arenadas, desengrasadas y protegidas con la misma pintura anticorrosiva empleada en el ensayo de adhesividad (3 manos, 120  $\mu\text{m}$  de espesor de película seca).

Las muestras de pintura antiincrustante fueron aplicadas con pincel, sobre el fondo citado, en espesores de aproximadamente  $75 \pm 10 \mu\text{m}$  y  $150 \pm 10 \mu\text{m}$  (dos y cuatro manos, respectivamente); cada capa se caracterizó por un color diferente.

En todos los casos se dejó transcurrir 24 horas entre manos e igual tiempo antes de colocar los paneles en la balsa experimental ubicada en la Base Naval Puerto Belgrano ( $38^{\circ}54'S$ ;  $62^{\circ}06'W$ ), área de condiciones hidrológicas y biológicas ya estudiadas [10, 11, 12].

A fin de establecer la capacidad biocida de las pinturas se realizaron observaciones a los 7, 13, 19 y 24 meses de inmersión; el lapso del ensayo comprendió 2 períodos de máxima actividad biológica de los organismos del "fouling" (verano).

## RESULTADOS

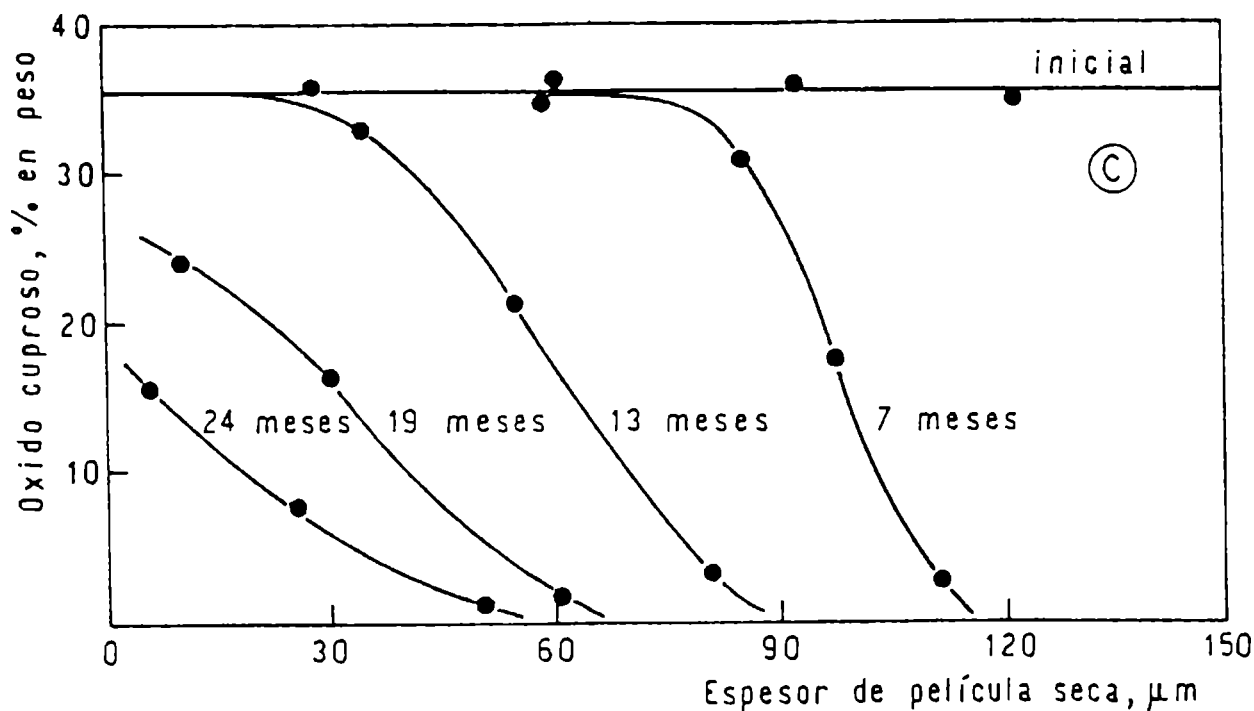
### Ensayos mecánicos

Los resultados obtenidos indican que la película de pintura de las diferentes muestras presentó comportamiento satisfactorio. Así por ejemplo, la adhesión osciló entre los valores 5 y 8 en el corte reticular y entre 5 y 8  $\text{kg}\cdot\text{cm}^{-2}$  en el ensayo de tracción; se registró una pérdida de peso comprendida entre 261,3 y 165,4 mg.

### Distribución de cobre en la película y espesores remanentes

Las pinturas antiincrustantes ensayadas manifestaron durante la inmersión una significativa diferencia entre sí en lo referente a la distribución del cobre total (en forma de óxido cuproso, óxido cúprico, cobre metálico y complejos) en función de la profundidad de la película. Paralelamente se constató también una reducción de espesor, variable según el tipo de ligante empleado en la elaboración de las pinturas.

Así por ejemplo, en las experiencias realizadas con  $150 \pm 10 \mu\text{m}$  de espesor de película, la pintura 2 (con barniz fenólico en su composición) presentó con respecto a las muestras 4 y 6 (con coal tar/aceite de tung y ácido oleico, respectivamente) un perfil del contenido de cobre total que indica un mayor agotamiento del mismo fundamentalmente en las capas externas superiores (Fig. 1, 2 y 3); esto es atribuible a la menor disminución de espesor de película (Tabla II). Una conclusión análoga



**Figura 3.-** Variación del contenido de óxido cuproso en la película seca (150 μm de espesor); muestra elaborada con ácido oleico como plastificante y con el mayor contenido de tóxico en la formulación.

se obtiene al comparar los resultados correspondientes a la muestra 1 con las 3 y 5 (elaboradas con el menor contenido de óxido cuproso) y considerando también los ensayos llevados a cabo con el más bajo espesor de película ( $75 \pm 10 \mu\text{m}$ ).

### Lixiviación del óxido cuproso

Los resultados de los ensayos realizados en laboratorio, para determinar el cobre total lixiviado desde la película de las pinturas estudiadas, se indican en la Tabla III. Se observa que el contenido de óxido cuproso y el tipo y la composición del ligante influyen significativamente sobre la velocidad de lixiviación.

En lo referente al espesor de película de pintura antiincrustante, esta variable desempeña un rol importante sólo en aquellas muestras con ligantes de muy alta velocidad de disolución (pinturas 5 y 6). El excesivo desgaste de la película de las pinturas elaboradas con ácido oleico (observado durante el ensayo de inmersión en el medio natural, Tabla II) fundamenta los diferentes resultados de velocidad de lixiviación de cobre obtenidos con estas muestras cuando se aplicaron en los dos espesores considerados.

**TABLA III**  
**COBRE TOTAL LIXIVIADO DESDE LAS PELICULAS DE**  
**PINTURAS ANTIINCORUSTANTES,  $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{día}^{-1}$**

Pintura	1	2	3	4	5	6
<b>Esesor de película: <math>75 \pm 10 \mu\text{m}</math></b>						
Tiempo de inmersión:						
13 meses	8,1	9,3	9,6	11,3	11,6	12,1
24 meses	4,8	6,6	7,0	7,6	5,5	6,0
<b>Esesor de película: <math>150 \pm 10 \mu\text{m}</math></b>						
Tiempo de inmersión:						
13 meses	8,3	9,6	9,8	11,8	12,0	13,8
24 meses	5,3	6,9	7,1	8,0	8,1	10,5

## **Bioactividad de las muestras en el ensayo de inmersión**

Los resultados obtenidos se mencionan en la Tabla IV. La eficiencia de la protección antiincrustante se evaluó por comparación con una escala que varía desde 0 (superficie sin fijación) hasta 5 (totalmente incrustada). Se estableció el valor 1 (poco o raro) como el límite máximo para considerar una muestra como aceptable. En cada observación parcial y en la realizada al final de la experiencia, los paneles fueron evaluados y fotografiados para aplicar los mismos criterios de calificación.

Todas las pinturas antiincrustantes presentaron propiedades satisfactorias en los ensayos mecánicos realizados sobre la película. La diferente bioactividad se debió a la influencia de las variables de formulación (contenido de tóxico y tipo de ligante) y también al espesor de película (fundamentalmente en las muestras 5 y 6).

Las formulaciones a base de barniz fenólico (pinturas 1 y 2), para ambos espesores, cumplieron las exigencias del ensayo (fijación menor que 1) sólo en los primeros 13 meses de inmersión. En las observaciones realizadas posteriormente se registraron valores de fijación entre 2-3 y 5.

En cambio, las muestras en las que se empleó coal tar/aceite de tung como plastificante (pinturas 3 y 4), también para los dos espesores de película seleccionados, extendieron su bioactividad hasta los 24 meses, con excepción de la pintura 3 (menor contenido de tóxico) aplicada con  $75 \pm 10 \mu\text{m}$  de espesor.

Por su parte, en las muestras con ácido oleico, el comportamiento biocida estuvo influido significativamente por el espesor de película aplicado. Estas pinturas sufrieron un agotamiento mayor (reducción de espesor) que las restantes muestras estudiadas, lo que condujo a un excesivo y prematuro desgaste de la película cuando se aplicaron con el menor espesor (fijación 3-4, para 19 meses de inmersión). Sin embargo, con  $150 \pm 10 \mu\text{m}$  de película seca se constató un excelente poder tóxico (fijación 0, sin incrustaciones) durante 24 meses.

## **CONCLUSIONES**

1. El tipo de plastificante empleado condujo a la obtención de pinturas antiincrustantes de diferente poder biocida. Hasta los 13 meses de inmersión, los resultados obtenidos fueron satisfactorios en todas las muestras elaboradas; sin embargo, al cabo de 24 meses de ensayo, la mayor bioactividad correspondió a los productos formulados con ácido oleico (fijación 0, sin incrustación), seguidos por aquéllos con coal tar/aceite de tung y finalmente los que incluyen barniz fenólico en la formulación.

2. El contenido de óxido cuproso de las pinturas (en los dos niveles estudiados), si bien condujo a productos con velocidad de lixiviación diferente, no afectó sensiblemente la bioactividad de las muestras. En este aspecto resulta importante remarcar que algunas de las pinturas

**TABLA IV**  
**FIJACION DE "FOULING" EN LOS PANELES EXPERIMENTALES\***

Pintura	1	2	3	4	5	6
<b>Espesor de película seca:</b>						
75 ± 10 μm						
<b>Tiempo de inmersión:</b>						
7 meses	0	0	0	0	0	0
13 meses	0-1	0	0	0	0-1	0
19 meses	3-4	3	0	0-1	3-4	3-4
24 meses	5	3-4	1-2	1	5	5
<b>Espesor de película seca:</b>						
150 ± 10 μm						
<b>Tiempo de inmersión:</b>						
7 meses	0	0	0	0	0	0
13 meses	0-1	0	0	0	0	0
19 meses	2-3	3	0-1	0-1	0	0
24 meses	4-5	3-4	1	1	0	0

\* Clave de la Tabla: 0, superficie exenta de "fouling"; 0-1, muy poco; 1, poco; 2, escaso; 3, regular; 4, abundante; 5, panel totalmente incrustado.

cumplieron el requerimiento del ensayo (fijación 1 o menor) con una velocidad de lixiviación de cobre inferior a  $10 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{día}^{-1}$ , confirmando así las conclusiones alcanzadas por otros autores [3, 4].

3. El espesor de película es una variable muy importante sólo en productos elaborados con ligantes de muy alta velocidad de disolución (resina colofonia/ácido oleico) y para un largo período de inmersión (24 meses).

4. El espesor residual de película seca luego de la inmersión, el perfil de cobre en la misma y la velocidad de lixiviación alcanzada mostraron concordancia con la bioactividad en servicio. Así por ejemplo, la pintura 2 (basada en barniz fenólico) aplicada con  $150 \mu\text{m}$ , presentó luego de 13 meses, un espesor remanente de  $47 \mu\text{m}$  y un perfil de cobre que indica una pequeña zona agotada de tóxico. La velocidad de lixiviación fue de  $9,3 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{día}^{-1}$ , con un excelente comportamiento antiincrustante (fijación 0). Por otra parte, esta misma muestra, luego de 24 meses de inmersión, mostró un espesor residual de sólo  $30 \mu\text{m}$ , un contenido de cobre menor en las capas externas y una velocidad de lixiviación reducida ( $6,9 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{día}^{-1}$ ) lo que condujo a una alta fijación (3-4, regular o abundante).

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la colaboración prestada por el Servicio Naval de Investigación y Desarrollo, Departamento Talleres Generales y Laboratorio de la Base Naval Puerto Belgrano y el apoyo económico brindado por la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires y el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas.

#### BIBLIOGRAFIA

- [1] Giúdice, C.A., del Amo, B., Rascio, V.- Proc. 9th International Congress on Metallic Corrosion, Toronto, Canadá, **2**, 510 (1984).
- [2] del Amo, B., Giúdice, C.A., Rascio, V.- J. Coat. Techn., **56** (719), 63 (1984).
- [3] De la Court, F.H.- J. Oil Col. Chem. Assoc., **69** (9), 247 (1986).
- [4] Partington, A.- Paint Technology, **28** (3), 24 (1964).
- [5] Giúdice, C.A., del Amo, B., Rascio, V.- Proc. 6th International Congress 'on Marine Corrosion and Fouling, Athens, Greece, Vol. II, Marine Biology, 293 (1984).
- [6] Giúdice, C.A., Benítez, J.C., Rascio, V., Presta, M.- J. Oil Col. Chem. Assoc., **63** (4), 153 (1980).
- [7] Anónimo - Pitture e Vernice, **56** (4), 13 (1980).
- [8] Papo, A., Torriano, G.- J. Oil Col. Chem. Assoc., **63** (1), 10 (1980).
- [9] Partington, A., Dunn, P.F.- J. Oil Col. Chem. Assoc., **44** (12), 869

(1961).

- [10] Bastida, R., Spivak, E., l'Hoste, S.G., Adabbo, H.E.- Corrosión y Protección, **8** (8-9), 11 (1977).
- [11] Bastida, R., l'Hoste, S.G., Spivak, E., Adabbo, H.E.- Corrosión y Protección, **8** (8-9), 33 (1977).
- [12] Bastida, R., Lichtschein, V.- Corrosión y Protección, **10** (3), 7 (1979).



**METODOS PARA ESTUDIAR LA CORROSION DE METALES  
RECUBIERTOS CON MATERIALES POLIMERICOS**

**A. R. Di Sarli\***

**\* CIDEPINT y Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires.**



## **SUMMARY\***

Corrosion test methods for uncoated and painted metals can be divided into two groups, non electrochemical and electrochemical. In this paper, between the first group, it is only included the weight loss test because of it was the best known and the most used up to the occurrence of electrochemical techniques. These, have been used predominantly for evaluation of the corrosion performance and/or to provide a better understanding of how a film protects a metal substrate. The DC tests discussed are the polarization resistance and galvanic current methods of which the first is regarded the most appropriate to determine laboratory or plant corrosion performance. However, none of the DC methods is ideally suitable as a corrosion rating test for painted metals.

At the present time, AC impedance techniques find increasing use due to a number of advantages they have over traditional DC techniques. AC impedance measurements made it possible to follow the penetration of electrolyte into the coating and to detect the starting of corrosion processes at the coating/metal interface. Also, a new technique, the coulostatic impulse technique, provides, by means of a simple, rapid and non destructive electrochemical test, to differentiate the corrosion protective properties of organic polymeric coatings applied on metal substrates and submerged in different electrolytic media.

Advantages and disadvantages of each method as well as the conveniency to use more than one technique are emphasized.

\* A. R. Di Sarli.- Methods for studying the corrosion of metals protected by polymeric materials. CIDEPINT-Anales, 185 (1988).



## INTRODUCCION

Los métodos para estudiar tanto la cinética de los procesos de corrosión de sustratos metálicos recubiertos como las propiedades protectoras de los recubrimientos son numerosos y varios han producido importantes resultados. Las medidas eléctricas que proveen datos válidos para predecir la vida útil de un sistema metal/recubrimiento incluyen la determinación de la resistencia de polarización del metal y de la conductividad eléctrica del recubrimiento utilizando corriente continua, de la impedancia en función de la frecuencia, de la resistencia equivalente a una frecuencia constante, de la relación entre componentes capacitivos y resistivos a una frecuencia constante [1-12] y, últimamente, de la determinación de los parámetros fisicoquímicos que gobiernan el comportamiento protector de la película orgánica y los procesos de corrosión del sustrato metálico, a través de la técnica coulométrica [13].

Como método alternativo y/o complementario de los anteriores, la medida del potencial de corrosión también suministra importante información acerca de la evolución de los procesos de corrosión que pueden llegar a desarrollarse sobre el metal recubierto. El movimiento del potencial de corrosión hacia valores más nobles se interpreta como un aumento de la relación área catódica/área anódica e indica que el agua y el oxígeno han atravesado el recubrimiento y alcanzado la interfase metal/membrana. Inversamente, un desplazamiento del potencial de corrosión en dirección menos noble es representativo de un incremento de la relación área anódica/área catódica y que la velocidad de corrosión está comenzando a ser significativa. Potenciales crecientemente positivos con el tiempo sugieren que las reacciones de reducción del oxígeno se están desarrollando localmente en la interfase metal/recubrimiento y que la delaminación empieza a ser importante. Por otro lado, cuando los potenciales son considerablemente más activos indican corrosión debajo del recubrimiento y representan la señal de que su vida útil es limitada.

Todo proceso de corrosión debe ser considerado según sus méritos y las técnicas de evaluación como complementarias más bien que competitivas. Aún cuando más de una técnica puede aportar la información requerida, el hecho que la misma se obtenga por más de un camino provee una mayor confiabilidad en los resultados y diferencias en detalles pueden sumar significación al panorama general.

## CRITERIOS DE SELECCION

El concepto generalmente aceptado para evaluar la adecuación de una técnica determinada es que el peso de sus posibilidades menos el de sus limitaciones sea más importante frente a cualquier otro criterio.

Los criterios básicos son:

a) **Velocidad con que pueden obtenerse los datos.** Algunas técnicas proveen información virtualmente instantánea; otras son más lentas.

b) **Tipo de información obtenida.** Ciertas técnicas miden la velocidad de corrosión, otras la corrosión total o lo que es casi, pero no exactamente la misma cosa, el espesor remanente después de la corrosión. Otras proveen información sobre la distribución o el régimen de ataque.

c) **Aplicabilidad.** Una respuesta rápida se obtiene más fácilmente con técnicas electroquímicas, pero estas son, por supuesto, adecuadas sólo si el medio ambiente se comporta como un electrolito. Otras técnicas se pueden usar en medios gaseosos y fluidos no conductores así como también en electrolitos.

d) **Tipo de corrosión a ser evaluado.** La corrosión puede ser general (uniforme sobre toda la superficie atacada) o localizada (concentrada en lugares particulares, por ejemplo, en forma de picado o fracturas). La mayoría de las técnicas son más precisas cuando la corrosión es general, pero algunas de ellas pueden también arrojar al menos una pequeña luz sobre corrosión localizada.

e) **Facilidad de interpretación.** En la mayoría de los casos, interpretar los datos obtenidos es un procedimiento relativamente directo con tal que la técnica sea usada dentro de sus límites, aunque esto no implica que extraer las conclusiones apropiadas a partir de la interpretación de los datos obtenidos sea siempre tan simple. Algunos resultados son más difíciles de interpretar que otros pero con cualquier técnica la tarea es mucho más difícil si la misma se usa cerca de los límites de su aplicabilidad. Algunos métodos son técnicamente sofisticados, lo que tiende a limitar su uso en casos donde no se cuenta con el personal y la experiencia necesarias para aplicarlos; otros son mucho menos exigentes en este aspecto.

## MEDIDAS DE PERDIDA DE PESO

Probablemente el método más común para la evaluación de la corrosión es la exposición en un medio dado de muestras o testigos de un material que se corroe y su posterior análisis.

Los factores a tener en cuenta en este tipo de ensayos son numerosos, debiéndosele otorgar a cada uno de ellos la importancia que se merece si se desea que los resultados obtenidos sean representativos de una realidad práctica. Entre tales factores pueden mencionarse: preparación (tratamiento de la superficie), forma y tamaño de la muestra, su ubicación y manipuleo, el medio electrolítico y el tiempo de exposición.

Las muestras deben ser pesadas antes y después de la exposición y la pérdida de peso se convierte en velocidad de corrosión usando la

siguiente fórmula:

$$V = \frac{K W}{A t D} = \frac{\text{(unidades de longitud)}}{\text{(unidad de tiempo)}} = \frac{L}{T}$$

donde:

V velocidad de corrosión.

K constante cuyo valor depende del sistema de unidades empleado (ver tabla).

t tiempo de exposición hasta la aproximación de la centésima de hora (h).

W pérdida de peso, aproximadamente al miligramo (corregida por cualquier pérdida durante la limpieza (g).

A área geométrica (cm<sup>2</sup>).

D densidad (g.cm<sup>-3</sup>).

Usando las unidades precedentes para t, A, W, y D, la velocidad de corrosión puede ser calculada en una variedad de unidades con el valor adecuado de K [14].

Unidades deseadas	Dimensiones	Constante K
m p y	milésimas de pulgada.año <sup>-1</sup>	3,45 x 10 <sup>4</sup>
i p y	pulgadas.año <sup>-1</sup>	3,45 x 10 <sup>3</sup>
mm y <sup>-1</sup>	milímetros.año <sup>-1</sup>	8,76 x 10 <sup>4</sup>
i p m	pulgadas.mes <sup>-1</sup>	2,87 x 10 <sup>2</sup>
μ m y <sup>-1</sup>	micrones.año <sup>-1</sup>	8,76 x 10 <sup>7</sup>
p s <sup>-1</sup>	picometros.segundos <sup>-1</sup>	2,78 x 10 <sup>5</sup>
g m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup>	gramo.metro <sup>-2</sup> .hora <sup>-1</sup>	1,00 x 10 <sup>4</sup> .D*
m d d	miligramo.decímetro <sup>-2</sup> .día <sup>-1</sup>	2,40 x 10 <sup>6</sup> .D*
μg m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup>	microgramo.metro <sup>-2</sup> .segundos <sup>-1</sup>	2,78 x 10 <sup>6</sup> .D*

donde:

D\* : densidad del metal en unidades coherentes con el sistema elegido.

Si se desea, estas constantes pueden ser usadas para convertir velocidades de corrosión de un juego de unidades a otro. Ej.: para convertir velocidades de corrosión expresadas en unidades X, en una velocidad expresada en unidades Y, multiplicar por Ky/Kx. Así, si V = 15 m p y, para encontrar la velocidad en p m s<sup>-1</sup>:

$$15 \left( \frac{2,78 \times 10^5}{3,45 \times 10^4} \right) = 120,87 \text{ p m s}^{-1}$$

Estos valores, determinados a partir de la pérdida de peso,

suponen que la corrosión es uniforme sobre toda la superficie de las muestras. En la práctica, esto no es usualmente lo real; por lo tanto una evaluación completa deberá incluir una inspección visual del testigo para determinar el tipo de ataque, fundamentalmente cuando se sabe o se sospecha la existencia de corrosión localizada.

Las medidas de corrosión localizada pueden ser difíciles de realizar debido a que la cantidad de material afectado no guarda una relación directa con el daño causado.

La técnica usada para detectar corrosión intergranular, usualmente dependerá de la severidad del ataque y son necesarias secciones metalográficamente preparadas y pulidas para confirmar la presencia o ausencia del ataque.

Cuando los límites de los granos en la superficie de una muestra han sido completamente corroídos, los granos pueden llegar a dislocarse y en este estado, una baja magnificación (10 a 20X) en el examen con microscopio revelará un problema que sería visible a ojo desnudo si el tamaño de grano fuese grande. Al tacto, una muestra severamente atacada se sentirá "granulada" debido a los granos perdidos en la superficie.

Las medidas de pérdida de peso pueden emplearse para evaluar corrosión intergranular aunque la técnica no es demasiado satisfactoria por su baja sensibilidad en la detección de la cantidad de metal disuelto en los límites de grano, que es muy pequeña, aunque la profundidad del ataque sea significativa. La pérdida de peso es importante sólo en el caso en que granos enteros sean aislados del seno del metal y se separen de la muestra.

Los ensayos de corrosión por picado son generalmente semicuantitativos, involucrando una evaluación de la forma, número, tamaño y ubicación de las picaduras a ojo desnudo o con un aumento de 15X. Las medidas de cambio de peso también se usan a menudo y esta es una buena posibilidad porque el picado es a veces invisible cuando se examinan las superficies con baja magnificación, aunque hubiese ocurrido un extenso socavamiento de la superficie. Por lo tanto, la pérdida de peso indicará esto y demostrará la necesidad de un examen microscópico.

La pérdida de peso combinada con un recuento de las picaduras posibilitará cálculos de pérdida de peso por picadura, lo cual sería significativo si estas últimas fuesen todas aproximadamente del mismo tamaño. Desde el punto de vista práctico, la medida significativa es, usualmente, la profundidad de las picaduras.

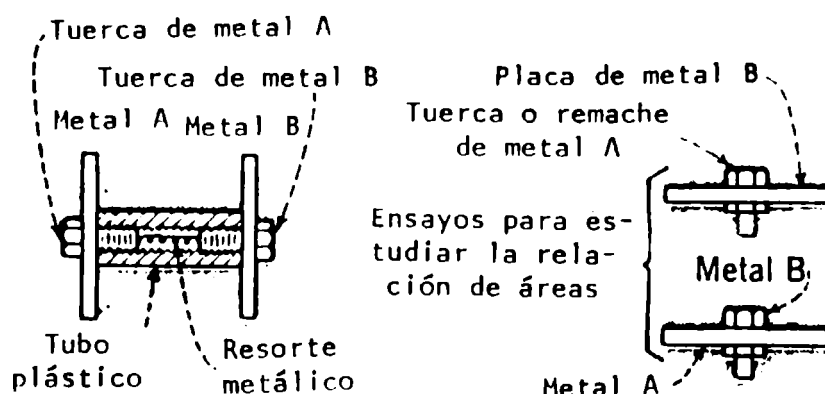
## **ENSAYOS ELECTRICOS Y ELECTROQUIMICOS**

### **Ensayos galvánicos**

Un ensayo galvánico consiste en un par de electrodos fabricados de metales disímiles, usualmente bronce y acero recubierto o no. Los electrodos deben estar continuamente conectados uno al otro a través

de un medidor o registrador mientras los mismos estén expuestos al medio en estudio. Cuando los electrodos alcanzan el equilibrio con el medio, la corriente que fluye por el lazo externo se estabiliza y posibilita la lectura con un microamperímetro.

La cantidad de corriente que fluye está relacionada con la corrosividad del medio. En un medio no corrosivo, el flujo de corriente es bajo, mientras que en un medio corrosivo dicho valor es alto. Los ensayos galvánicos son usados para controlar cualitativamente cambios en la velocidad de corrosión del sistema.



**Figura 1.- Corrosión galvánica de un sistema.**

La Fig. 1 muestra un sistema típico para ensayos galvánicos. Las limitaciones de este método son: a) generalmente es más aplicable a medidas de corrosión en presencia de oxígeno disuelto que al ataque con anhídrido carbónico o sulfuro de hidrógeno encontrado en ciertos sistemas; b) está sujeto a las mismas limitaciones, considerando las incrustaciones, que la pérdida de peso y otros ensayos.

### **Medidas de polarización lineal**

Esta técnica mide velocidades instantáneas de corrosión usando un fenómeno electroquímico conocido como "polarización lineal". El método implica la medida de la corriente requerida para cambiar, en unos pocos milivoltios, el potencial eléctrico de una muestra que se corroe en un fluido conductor. Se ha demostrado que en tanto el cambio de potencial de los electrodos no supere los 10 a 20 mV, la velocidad y la naturaleza de las reacciones de corrosión no son perturbadas y la cantidad de corriente necesaria para efectuar el cambio de potencial es proporcional a la corriente de corrosión.

La relación puede describirse matemáticamente como:

$$I_{corr} = K I_{ap} / \Delta E$$

donde:

$I_{corr}$  corriente de corrosión de la muestra.

- $\Delta E$  cambio de potencial en la muestra.  
 $I_{ap}$  corriente aplicada requerida para cambiar el potencial eléctrico de la muestra en  $\Delta E$ .  
 $K$  constante de proporcionalidad.

Así, si el valor de  $K$  es conocido, la medida de la cantidad de corriente requerida para cambiar el potencial en una cantidad conocida posibilita el cálculo de la corriente de corrosión. Más directamente, la velocidad de corrosión de una muestra de acero en m p y (milésimas de pulgada de penetración por año) puede ser calculada por la siguiente fórmula:

$$mpy = \frac{I_{corr}}{A} \frac{0,46 K}{\Delta E (V)} \frac{I_{ap} \cdot 10^{-6} (Amper)}{A (cm^2)}$$

donde:

$A$  área superficial del especimen que se corroe.

Esta fórmula puede ser derivada de la primera relación usando las leyes de Faraday y suponiendo que la velocidad a la cual el metal se disuelve debido a la corrosión es proporcional a la corriente de corrosión por unidad de área superficial.

En la práctica, la constante ( $0,46 K$ ) puede ser compensada por el instrumento y ambos, el área ( $A$ ) de la muestra o electrodo y el cambio de potencial ( $\Delta E$ ) son colocados en valores fijos.

Así, el instrumento puede ser calibrado para dar una lectura directa en m p y.

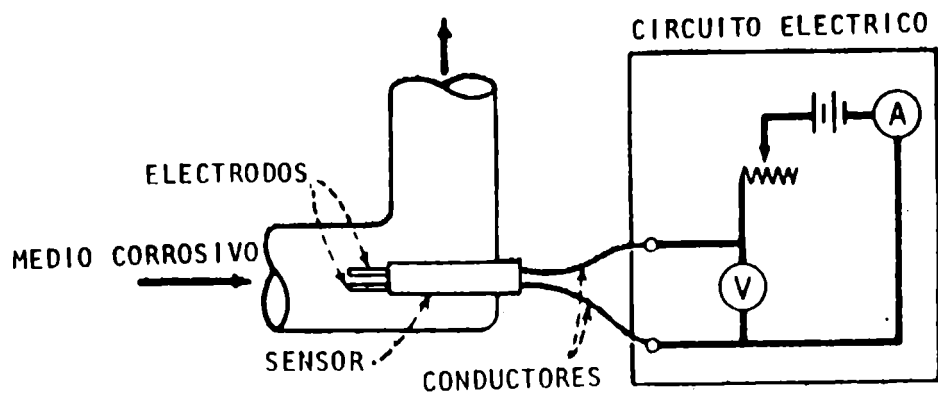
Los instrumentos de polarización lineal de que se dispone pueden usar dos o tres electrodos en diferentes configuraciones para la medida de velocidades de corrosión.

#### Sistema de dos electrodos

En este caso, un pequeño potencial (aproximadamente 10 mV) se aplica a través de los electrodos. Esto aumenta levemente la actividad anódica de un electrodo mientras en el otro tiene lugar una pequeña protección catódica. La diferencia de potencial entre los electrodos genera un pequeño flujo de corriente a través de la solución. Esta corriente (que se mide) es proporcional a la corriente de corrosión (y a la velocidad de corrosión) del sistema que se corroe. Pero si se usa esta corriente, la velocidad sería inexacta por dos razones principales:

a) La corriente debe superar la resistencia de la solución y de cualquier película (óxidos, pinturas, etc.) existente entre los dos electrodos; si esta resistencia es alta, reducirá la corriente e indicará una velocidad de corrosión menor que la real y esto puede permitirse si se conoce el valor de tal resistencia y se dispone de la tabla de calibración del instrumento.

b) Se supone que no existe una diferencia de potencial entre



**Figura 2.- Sistema de polarización lineal con dos electrodos.**

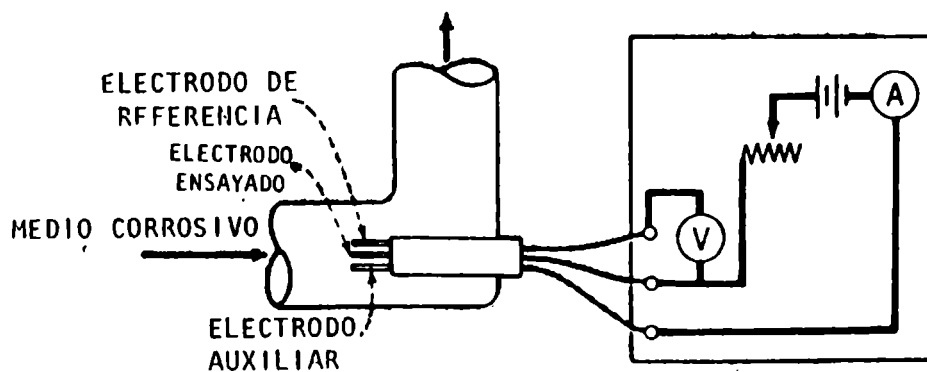
dos electrodos iguales que se corroen bajo las mismas condiciones ambientales; esto podría no ser así y para superar esta incertidumbre, la polaridad del potencial aplicado se invierte y la corriente se mide nuevamente. El promedio de las dos corrientes es usado para obtener la velocidad de corrosión en la tabla.

Un esquema de la instalación y el circuito se muestran en la Fig. 2.

### Sistema de tres electrodos

En este caso (Fig.3), la primera inexactitud en el sistema de dos electrodos causada por la corriente es reducida al mínimo al poderse compensar la caída óhmica.

La corriente es aplicada en un circuito auxiliar para producir una diferencia de potencial de 10 mV, entre el espécimen y un electrodo de referencia del mismo material y preparación superficial que el electrodo ensayado.



**Figura 3.- Sistema de polarización lineal con tres electrodos.**

Esto no supera la segunda inexactitud y admitiendo la existencia de una diferencia de potencial entre los electrodos de trabajo y de referencia es necesaria una inversión de la polaridad.

Un mayor refinamiento del sistema de tres electrodos evita la segunda inexactitud al introducir, en el circuito de medida del potencial, un cero ajustable tal que cualquier diferencia de potencial entre los electrodos de referencia y de trabajo puede ser inmediatamente anulada antes de medir. Por lo tanto, cuando se aplica una corriente para producir un cambio de 10 mV, este es, específicamente, un cambio de 10 mV en el potencial del electrodo de trabajo.

El instrumental necesario para realizar las medidas consta de una fuente de corriente continua y un voltímetro con alta impedancia de entrada. La fuente se conecta a través de los dos electrodos y se aplica una corriente suficiente para polarizar al electrodo de ensayo en 10 mV. El potencial del electrodo de prueba se mide con referencia a un tercer electrodo no polarizado con el voltímetro de alta impedancia de entrada.

Las **técnicas de polarización lineal** son usadas para evaluar corrosión en el laboratorio o en planta. Antes de hacer una medida se debe permitir que la reacción llegue al equilibrio. Esto puede emplear algunos minutos o demorar horas; por eso las medidas deben hacerse a intervalos. Generalmente, cada medida involucra la aplicación de una corriente por varios minutos.

Aunque fundamentalmente pensada para la evaluación de corrosión uniforme, la técnica ha sido usada para determinar la susceptibilidad a la corrosión localizada (picado). La premisa detrás de tales evaluaciones es que el picado tiene lugar cuando hay una distribución irregular de áreas anódicas y catódicas en la superficie (es decir, los pits o picaduras se forman en ánodos aislados). Si dos electrodos iguales que se corroen libremente se encuentran a potenciales diferentes en el mismo medio, ello es una indicación de la existencia de una distribución irregular de la corrosión y que podría tener lugar picado.

Cuanto mayor es la diferencia de potencial entre electrodos muy próximos, idénticos y que se corroen libremente, mayor es la probabilidad que exista picado en estos electrodos. A pesar de algunos éxitos enunciados, se requiere más experiencia para evaluar la seguridad y el rango de aplicación de esta técnica cuyas ventajas y limitaciones se enumeran a continuación.

Entre las **ventajas** pueden citarse:

a) La velocidad de corrosión puede ser medida instantáneamente y en cualquier momento, una vez que se alcanzó el equilibrio.

b) Las muestras ensayadas no tienen que estar a la vista ni ser removidas para hacer la medida. El instrumento y el panel de control pueden estar lejos de la muestra.

c) Los cambios en el proceso pueden ser seguidos y, según el caso, el proceso cambiado porque su velocidad puede ser medida instantáneamente y en cualquier momento.

d) Pueden ser medidas tanto bajas (<1 m p y) como altas

(> 1000 m p y) velocidades de corrosión.

e) Se dispone de instrumentos comerciales.

Entre las **limitaciones y precauciones** se pueden considerar las siguientes:

a) El medio corrosivo debe ser un electrolito líquido. El método no es bueno para gases o líquidos con baja conductividad tales como los hidrocarburos y tampoco para recubrimientos altamente resistivos. Los sistemas con tres electrodos necesitan una resistividad menor que aproximadamente  $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ , mientras que los sistemas de dos electrodos requieren una resistividad menor que  $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ .

b) La velocidad de corrosión se calcula a partir de la expresión:

$$R = B \Delta I$$

donde:

B constante de la resistencia de polarización, que es calculada para el sistema o bien se usan tablas de calibración.

El valor de B puede variar con el tiempo y el medio corrosivo generando errores. Puesto que B también varía con el material que se utiliza, el método es restringido a menos que se usen tablas de calibración o muestras de diferente tamaño para distintos materiales.

c) Usualmente se indica corrosión uniforme, aunque se ha hecho algún progreso en la predicción del picado.

d) Deben evitarse los cortocircuitos entre electrodos debidos a los productos de corrosión, sólidos en las corrientes de flujo de procesos, etc.

e) La ubicación de la muestra a ensayar debe ser realizada con cuidado, ej., en un medio corrosivo que fluye, debe evitarse el "solapamiento" de un electrodo con otro. Para seguridad, los electrodos deben estar completamente sumergidos en el líquido, y los operadores ser prudentes en el uso de los datos de la porción ensayada del sistema, al evaluar las condiciones en otra porción.

Claramente, las ventajas pesan más que las limitaciones, pero esto no quiere decir que el método sea una solución universal; para su óptimo uso es necesario el conocimiento de cómo y dónde colocar las muestras de polarización lineal (deberían ser instaladas de tal manera que puedan ser fácilmente extraídas para su limpieza, inspección y reemplazo), y cómo interpretar los resultados.

## **DETERMINACION DE VELOCIDADES DE CORROSION A TRAVES DE MEDIDAS DE IMPEDANCIA**

Las interfases electroquímicas, tales como la superficie de un metal en el que se está desarrollando un proceso de corrosión, pueden ser descritas como la combinación de elementos pasivos (resistores, capacitores e inductores) en un circuito eléctrico. Si una tensión alterna

es aplicada a éstos, la corriente resultante puede ser determinada usando la ley de Ohm:

$$\hat{\Delta V} = \hat{I} \cdot R$$

con tal que la resistencia R sea reemplazada por la adecuada expresión de la reactancia X del elemento pasivo en cuestión, es decir:

$$\hat{\Delta V}(t) = \hat{I}(t) \cdot X$$

donde:

$\Delta V(t)$  es la amplitud pico a pico de la señal de tensión alterna.

$I(t)$  es la amplitud pico a pico de la señal de corriente alterna.

La reactancia de un capacitor o inductor puede ser expresada en varias formas, siendo la más conveniente la que usa el número complejo  $j = \sqrt{-1}$

$$X_R = R ; X_C = \frac{1}{j \omega C} ; X_L = j \omega L$$

donde:

$X_C$  reactancia capacitiva ( $\Omega$ ).

$\omega$  frecuencia angular =  $2 \cdot \pi \cdot f$  (cps).

$f$  frecuencia (Hz).

$C$  capacidad dieléctrica (F).

$X_L$  reactancia inductiva ( $\Omega$ ).

$L$  coeficiente de autoinducción (H).

El vector impedancia  $\vec{Z}$  de una combinación de elementos queda completamente definido si se conoce su módulo  $|Z|$  y su ángulo de fase ( $\phi$ ). Si se define a  $Z'$  y  $Z''$  como sus componentes real e imaginaria respectivamente, resulta:

$$Z = Z' + jZ'' = |Z| \cos(\phi) + |Z| \text{sen}(\phi)$$

Puesto que las anteriores expresiones de la reactancia contienen a  $\omega$  (frecuencia angular de la onda aplicada), tanto el módulo como el ángulo de fase del vector impedancia que representa la respuesta de un circuito que contiene elementos reactivos, variará a medida que lo hace  $\omega$ .

Una forma útil de representar esta variación con la frecuencia es el diagrama de Nyquist, el cual consiste en graficar la curva que relaciona la componente real  $Z'$  con la imaginaria  $Z''$  de la impedancia utilizando a la frecuencia como parámetro. Como cada punto de la curva corresponde a una frecuencia particular, si se une cada uno de estos puntos con el origen de coordenadas mediante un segmento, la longitud de éste es el módulo  $|Z|$  y el ángulo que forma con la abscisa es el desfase  $\phi$ .

Como ejemplo de la respuesta de una combinación en serie

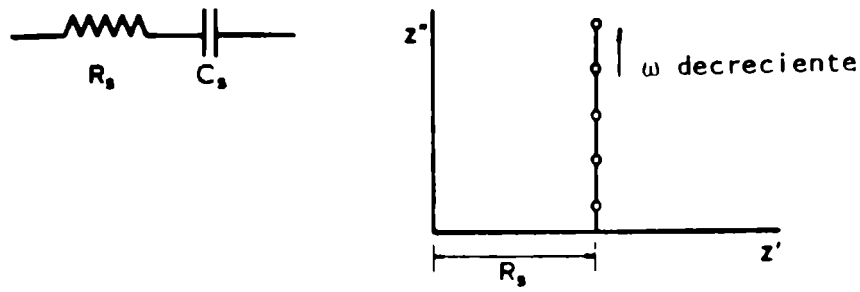


Figura 4.- Circuito en serie.

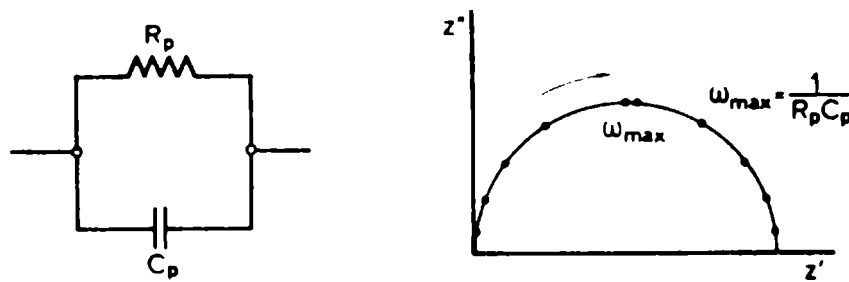
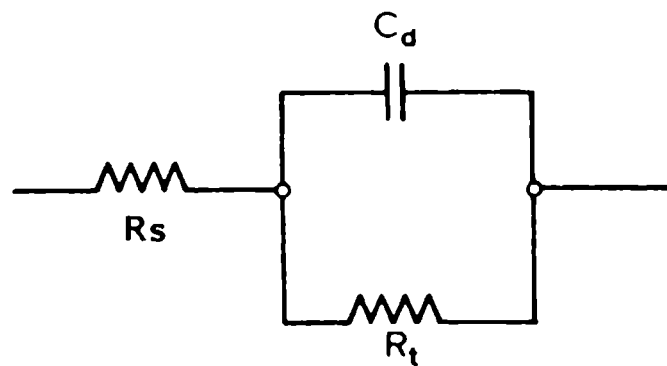


Figura 5.- Circuito en paralelo.

y en paralelo de una resistencia con un capacitor, se muestran las Figs. 4 y 5, conjuntamente con su diagrama Nyquist llamado también espectro de impedancia.

Para analizar la variación de la impedancia de una celda electroquímica con la frecuencia es conveniente considerar un hipotético circuito equivalente, que se define como la combinación en un circuito de elementos eléctricos pasivos que se comportan de manera similar a la del electrodo que se corroe. El circuito equivalente propuesto por Randles (Fig. 6) tiene amplia aplicación en varios sistemas electroquímicos.



**Figura 6.- Circuito equivalente propuesto por Randles.**

donde:

$R_s$  resistencia de la solución + resistencia de cualquier tipo de película existente en la interfase metal/solución.

$R_t$  resistencia del proceso de transferencia de cargas.

$C_d$  capacidad de la doble capa electroquímica en la interfase metal/solución.

El valor de  $R_t$  determina la velocidad de la reacción de corrosión y es una medida de la transferencia de electrones a través de la interfase. En un sistema controlado por activación, esta es la cantidad medida con la técnica de polarización lineal, es decir,  $R_t = R_p$ . Además, puede ser utilizada en la ecuación de Stern-Geary para calcular la densidad de corriente de corrosión:

$$i_{\text{corr}} = \frac{b_a \cdot b_c}{2.3 (b_a + b_c)} \frac{1}{R_t} = \frac{B}{R_t} = \frac{B}{R_p}$$

donde  $b_a$  y  $b_c$  son las pendientes de Tafel de las reacciones anódica y catódica respectivamente.

En la práctica  $R_t$  y  $C_d$  no son elementos lineales; su valor depende del voltaje aplicado. Esta dificultad puede ser superada considerando la respuesta de la celda a un voltaje sinusoidal de una frecuencia simple  $\omega$  y de amplitud suficientemente pequeña para que la no linealidad de la respuesta de la celda sea despreciable.

El comportamiento de un circuito equivalente en términos de un diagrama de Nyquist se muestra en la Fig. 7. El eje horizontal (abscisa) representa la parte real de la impedancia de celda, i.e, la componente resistiva y el eje vertical (ordenada) la componente imaginaria, es decir, la reactancia.

A altas frecuencias, generalmente mayores de 10 KHz, el capacitor  $C_d$  conduce fácilmente y elimina efectivamente la influencia de  $R_t$ , permaneciendo sólo  $R_s$ . A medida que la frecuencia disminuye,  $C_d$  conduce cada vez menos y la respuesta sigue un semicírculo. A bajas frecuencias, el capacitor cesa de conducir y la impedancia de celda es la suma de  $R_s + R_t$ .

En la práctica, la situación anterior, donde la velocidad es controlada puramente por activación, rara vez ocurre y usualmente se

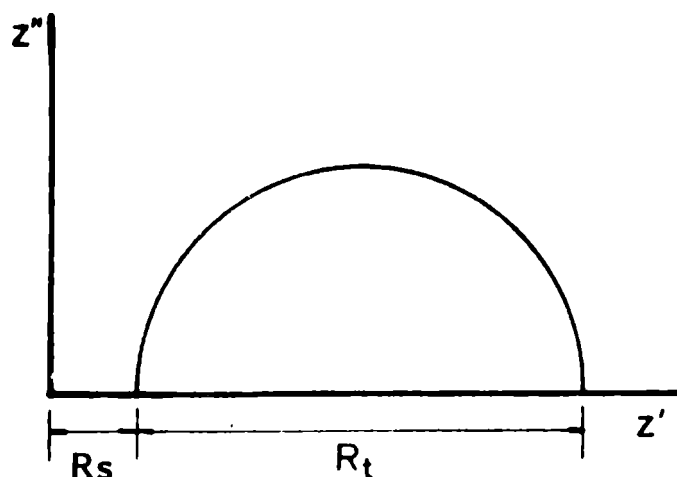


Figura 7.- Diagrama de Nyquist para el circuito de Randles.

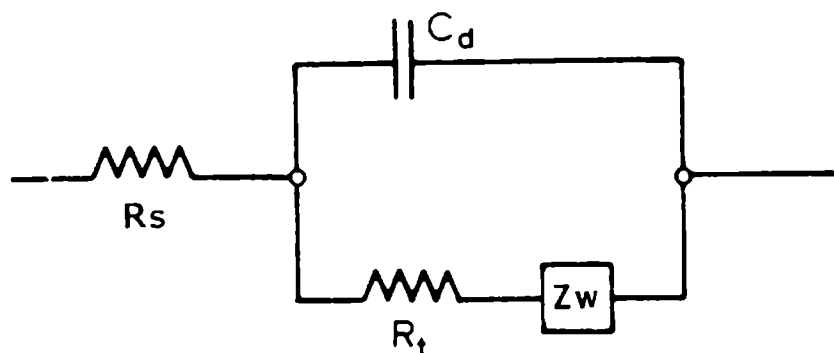


Figura 8.- Circuito de Randles modificado por la presencia de control difusional.

presentan complicaciones debidas a efectos de concentración (difusión). Para tener en cuenta esto, es necesario introducir un nuevo elemento en el circuito,  $Z_w$ , en serie con  $R_t$ , como muestra la Fig. 8.

$Z_w$  (la impedancia de Warburg), describe la impedancia relacionada con los procesos de difusión y concentración y tiene la forma de un número complejo:

$$Z_w = \sigma \omega^{-1/2} (1-j) \operatorname{tgh} [K \cdot \sqrt{\omega/D}]$$

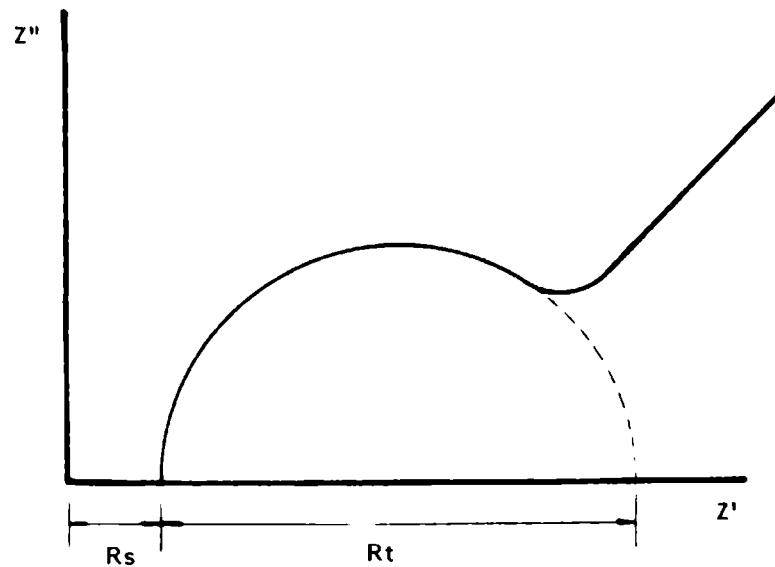
donde:

$\sigma$  coeficiente de Warburg.

$D$  coeficiente de difusión de la especie activa.

$K$  espesor de la película difusional.

El término entre corchetes se usa cuando el espesor de la película difusional originada por la circulación de una corriente continua ( $K_{cc}$ ) es similar al espesor de la película difusional originada por la corriente alterna ( $K_{ca}$ ), pero es despreciable (tiende a la unidad) si  $K_{cc} \gg K_{ca}$ , lo cual constituye el hecho más frecuente. En este caso, la expresión de  $Z_w$  implica que a cualquier frecuencia  $\omega$ , las partes real e imaginaria de la impedancia son iguales y proporcionales a  $\omega^{-1/2}$ . En el diagrama del plano complejo, esta impedancia se representa por una línea recta a  $45^\circ$  respecto de los ejes.



**Figura 9.- Espectro de impedancias del circuito modificado de Randles.**

A altas frecuencias, el término  $\omega^{-1/2}$  es pequeño ya que la impedancia de Warburg describe un proceso de transferencia de masa que involucra difusión iónica; en consecuencia se observa sólo a bajas frecuencias, siendo la respuesta completa similar a la mostrada en la Fig. 9.

El coeficiente de Warburg,  $\sigma$ , se define como:

$$\sigma = \frac{RT}{2 n^2 F^2} [(C_R D_R)^{-1/2} + (C_O D_O)^{-1/2}]$$

donde:

- R constante general de los gases.
- T temperatura absoluta.
- n N° total de electrones puestos en juego.
- F constante de Faraday.
- $C_R$  concentración de la especie reducida.
- $D_R$  coeficiente de difusión de la especie reducida.

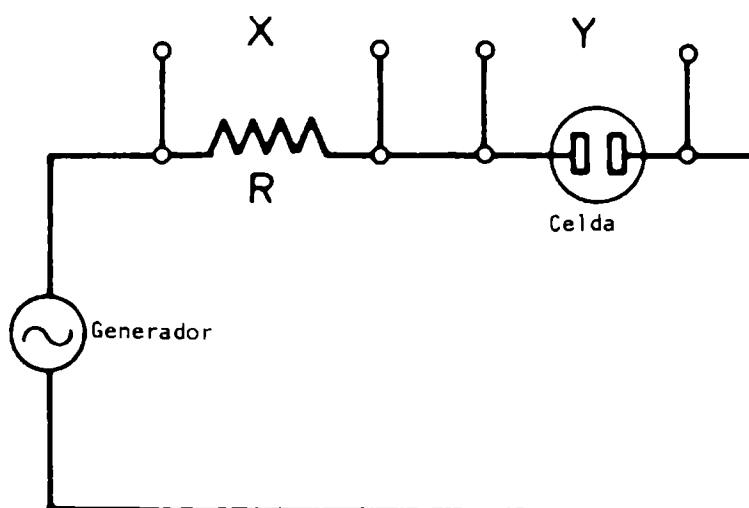
$C_O$  y  $D_O$  son, respectivamente, la concentración y el coeficiente de difusión de la especie oxidada.

### MEDIDAS DE IMPEDANCIA EN LA PRACTICA

Se dispone de varias técnicas para la medida de impedancia en celdas de corrosión. La experiencia indica que las medidas deben ser tomadas en un intervalo de frecuencias que depende del sistema particular estudiado y que puede variar entre  $10^6$  y  $10^{-3}$  Hz. Las medidas pueden llevarse a cabo usando dos electrodos planos o un potenciostato adecuado y el sistema de tres electrodos.

#### Técnica del osciloscopio

La impedancia puede medirse utilizando un osciloscopio X-Y y un adecuado generador de ondas por medio de un circuito como el de la Fig. 10.

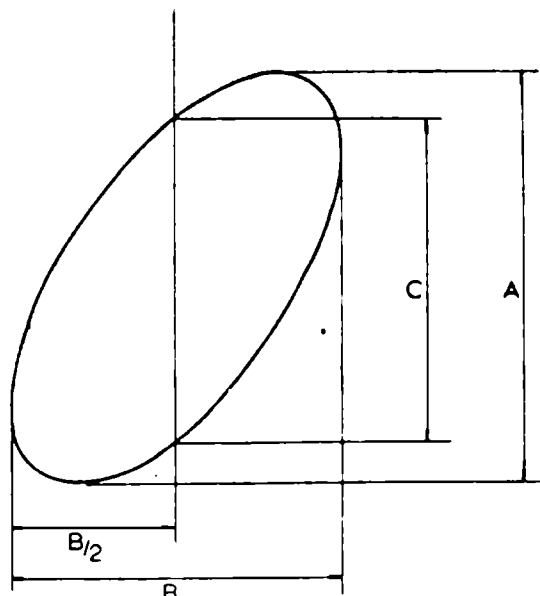


**Figura 10.- Circuito elemental para medidas de impedancia en sistemas con dos electrodos.**

El osciloscopio está conectado con la entrada vertical (Y) a través de la celda y con la entrada horizontal (X) a través de un resistor para medir la corriente. Una tensión alterna se aplica a la combinación resistor-celda usando la señal del generador, cuya tensión de salida es ajustada para dar un valor no mayor a 5 mV pico a pico en la celda. La pantalla del osciloscopio toma la forma de una elipse (Figura de Lissajous). La medida de tres dimensiones de la elipse (Fig. 11) suministra toda la información necesaria para calcular el módulo del vector impedancia  $|Z|$  y el ángulo de fase  $\phi$  a la frecuencia  $f$  seleccionada.

Teniendo en cuenta la ganancia de los amplificadores del osciloscopio y el valor de la resistencia R, resulta:

$$|Z| = \frac{A}{B} \quad y \quad \text{Sen } \phi = \frac{C}{A}$$



**Figura 11.- Determinación de parámetros a partir de las figuras de Lissajous.**

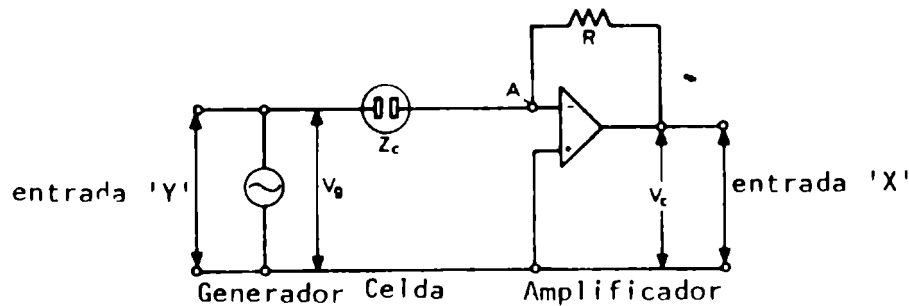
A las frecuencias más bajas (< 10 Hz) es esencial el uso de osciloscopio con memoria. Las medidas de impedancia a frecuencias hasta 0,1 Hz presentan pocos problemas, pero por debajo de este valor, la principal desventaja de la técnica es su sensibilidad a los ruidos, generados externamente o bien en la misma celda. Un cuidadoso "apantallamiento" puede reducir el ruido externo hasta un nivel aceptable, en cambio los ruidos en los electrodos son más difíciles de eliminar.

En la práctica, las condiciones de no equilibrio pueden causar una apreciable fluctuación en los potenciales de reposo o corrosión de los electrodos (de trabajo y auxiliar). Esta fluctuación es usualmente lenta pero resulta en la distorsión de las figuras (elipses) de Lissajous y hace imposible obtener medidas exactas a bajas frecuencias.

### **Técnicas digitales**

Las medidas de impedancia pueden realizarse con un alto grado de exactitud usando modernas técnicas digitales. Los analizadores de la función de transferencia (AFT) usan técnicas digitales para la generación de ondas sinusoidales que tengan amplitud y frecuencias estables. Los correladores digitales son usados para comparar las dos ondas, calcular y mostrar la información respecto a la magnitud de la impedancia y el ángulo de fase para un circuito de dos electrodos como se muestra en la Fig. 12.

Puesto que el amplificador tiene una impedancia de entrada que tiende a infinito y por lo tanto consume muy poca corriente, la que



**Figura 12.- Circuito mejorado para medidas de impedancia con dos electrodos.**

circula por ambos lazos es la misma y, por la ley de Ohm:

$$IZ_c = V_e \quad e \quad IR = V_s$$

de donde:

$$Z_c = R \frac{V_e}{V_s}$$

El AFT medirá la relación entre las tensiones de entrada y de salida ( $V_e/V_s$ ) y como  $R$  es conocida puede ser calculada la impedancia de celda,  $Z_c$ . Esta configuración también posibilita que la tensión a través de la celda sea fácilmente controlada y se mantenga siempre igual a  $V_e$  (tensión a la salida del generador).

Siempre que para  $R$  (ganancia del circuito simplificado) se elija un valor adecuado para mantener un factor de realimentación razonablemente alto, el amplificador operacional introducirá un error muy pequeño en la medida obtenida. Modernos amplificadores operacionales están caracterizados por impedancias de entrada del orden de  $10^{14} \Omega$ ; esto hace que usando una  $R$  adecuada puedan ser medidas impedancias de hasta  $10^{12} \Omega$  con un alto grado de exactitud.

Las técnicas digitales de correlación son selectivas en frecuencia; pueden mejorar la relación señal/ruido en varios órdenes de magnitud reduciendo el ancho de banda de la respuesta a sólo la frecuencia de medida. Así, señales profundamente encubiertas en ruidos podrían ser detectadas.

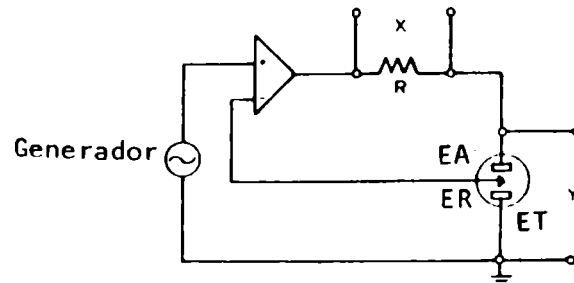
Esto hace al AFT especialmente útil para medidas en medios "ruidosos" tales como las celdas electroquímicas.

Se puede mejorar la exactitud de la medida integrando sobre

un número grande de ciclos de la frecuencia aplicada.

### Medidas potencioestáticas

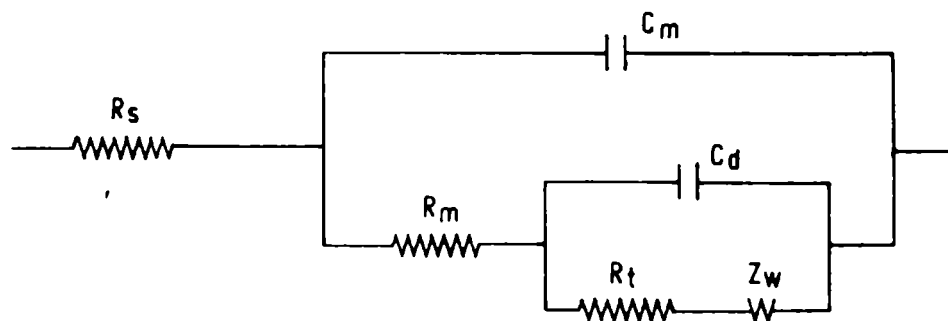
Las celdas de dos electrodos son útiles para determinar velocidades de corrosión en el potencial de reposo. Se puede obtener también adicional a potenciales desplazados del potencial de reposo; con este fin, es necesario usar una celda de tres electrodos en combinación con un potencioestado. Uno de los métodos más adecuados es el mostrado en la Fig. 13.



**Figura 13.- Circuito para medidas de impedancia empleando un potencioestado.**

El generador G, está conectado a la entrada externa del potencioestado. La entrada del sensor de corriente del AFT está conectada entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo. Esta distribución no convencional tiene la ventaja de eliminar cualquier cambio de fase que ocurra en el potencioestado.

El contraelectrodo debe tener un área mucho mayor que la del electrodo de trabajo para que su impedancia pueda ser despreciada. El voltaje de referencia impuesto por el potencioestado puede ser usado para polarizar al electrodo de trabajo en la cantidad deseada.



**Figura 14.- Circuito equivalente simplificado del sistema solución/recubrimiento/metal.**

Cuando se incorpora un recubrimiento orgánico al sistema descrito, el modelo general de circuito eléctrico equivalente propuesto para simular las interfases metal/recubrimiento/solución se representa en la Fig. 14.

Donde:

$C_m$  capacidad dieléctrica de la película orgánica.

$R_m$  resistencia de los poros de la película orgánica a la penetración de iones.

$R_s$ ,  $R_t$ ,  $C_d$  y  $Z_w$  tienen el significado indicado anteriormente.

El valor de  $C_m$  representa una medida de la constante dieléctrica del recubrimiento y suele incrementarse con el tiempo debido a la absorción de agua e iones presentes en el electrolito.

La resistencia  $R_m$  se asocia a la relativa facilidad con que las especies iónicas pueden atravesar el recubrimiento y alcanzar la superficie del metal, siguiendo caminos o poros resultantes de las imperfecciones, ya sean éstos intrínsecos o producidos en servicio. Su valor depende del tamaño, movilidad y carga de los iones así como también del número y dimensiones de los poros por unidad de área electrodo. La magnitud de  $R_m$  decrece debido al progresivo deterioro de la película.

En estos sistemas es posible detectar tres fases (tiempos cortos, intermedios y largos), cuyos diagramas de impedancia se describen, respectivamente, en la Fig. 15, así como también los circuitos equivalentes asociados a cada uno de ellos.

Inicialmente (Fase I) cuando el recubrimiento está intacto, el diagrama complejo muestra una línea recta, desplazada un cierto ángulo con respecto al eje real, debido a que  $C_m$  no es un capacitor ideal. En este caso, se define el comportamiento del sistema como "netamente capacitivo" y se lo asocia con una alta capacidad dieléctrica del recubrimiento en paralelo con una elevada resistencia en los poros.

A tiempos crecientes, la degradación de la cubierta origina la formación y crecimiento de poros o caminos, con lo cual la resistencia en los poros disminuye y a las frecuencias más bajas el espectro adquiere la forma de un arco de circunferencia (Fase II, cupla  $R_m C_m$ ).

Finalmente, cuando se desarrollan procesos de corrosión en el sustrato metálico recubierto (Fase III), el espectro de impedancia puede adoptar diferentes formas según cual sea la etapa controlante (proceso más lento) de la corrosión. Así, si está controlada por el proceso de transferencia de carga, el diagrama en el plano complejo muestra dos arcos de circunferencia; el correspondiente a altas frecuencias se atribuye a la presencia de la cubierta orgánica (cupla  $R_m C_m$ ) mientras que el de bajas frecuencias corresponde al proceso electroquímico de corrosión en la interfase metal/solución (cupla  $R_t C_d$ ). Si en cambio el control antes mencionado es por transferencia de materia, el arco, a altas frecuencias, atribuido a la cubierta es seguido por una línea recta que forma un ángulo de  $45^\circ$  con respecto al eje real. Una tercera posibilidad es un control mixto en cuyo caso el diagrama estará formado por dos semicírculos, seguidos de una línea recta.

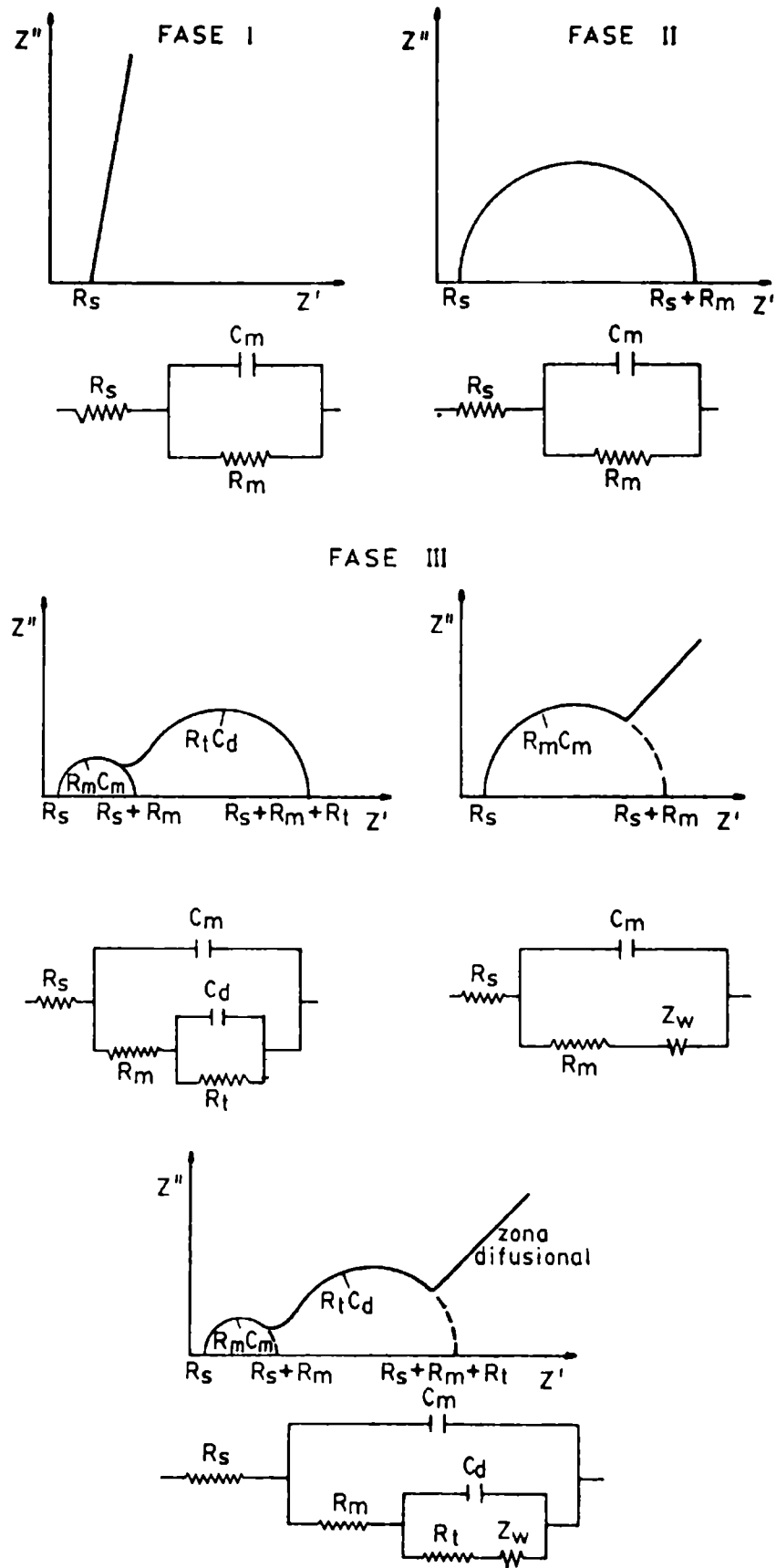
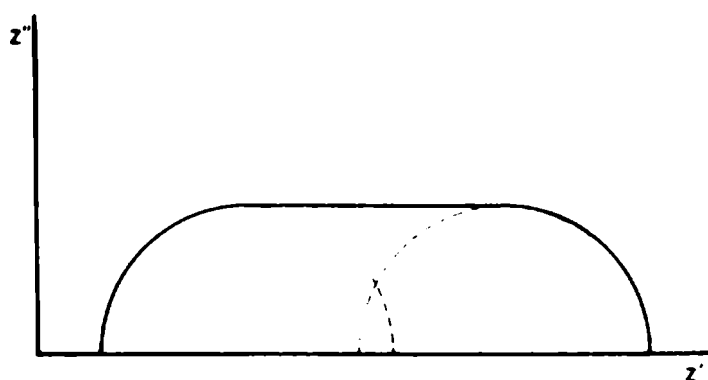


Figura 15

Cuando las constantes de tiempo de estos sistemas, definidas por los productos  $R_m C_m$  y  $R_t C_d$ , no están suficientemente alejadas entre sí (Fig. 16), se dificulta el análisis exacto del espectro de impedancias, debiéndose recurrir a técnicas de ajuste numérico que permiten clarificar notoriamente este tipo de situaciones.



**Figura 16.- Indefinición del diagrama de Nyquist .**

En base a lo expuesto, se puede concluir que la técnica de impedancia es una poderosa herramienta para estudiar el comportamiento de sistemas tan altamente complejos como el que nos ocupa, así como también el de aquéllos que ofrecen una muy baja conductividad (hidrocarburos, metales empotrados en concreto, etc.).

Las velocidades de corrosión, determinadas de esta manera, son suficientemente exactas para muchas situaciones prácticas en que es posible el análisis gráfico basado en conceptos desarrollados sobre circuitos equivalentes.

#### **Técnica coulóstática o de pulso de carga**

El método implica la inyección de una cantidad de carga ( $q$ ) conocida en el electrodo de trabajo (metal pintado) para apartarlo de su potencial de corrosión y el registro de la curva de relajación del sobrepotencial  $\eta(t)$  para su análisis.

El circuito eléctrico a utilizar se muestra en la Fig. 17.

Para cargar el capacitor ( $C_1$ ) con un potencial conocido se usa la fuente de corriente continua (DCPS), manteniendo el relay ( $Re$ ) en la posición '1. Antes de proporcionar la carga al electrodo de trabajo ( $WE$ ), se cancela la diferencia de potencial entre  $WE$  y el contraelectrodo ( $CE$ ) mediante el empleo de un potenciómetro compuesto por un resistor variable ( $VR$ ) y una batería ( $B_1$ ), lográndose así que el registro sea sólo el del sobrepotencial  $\eta(t)$ , cuando  $Re$  está en la posición 2.

Para aumentar la sensibilidad del sistema de medida, incrementando la impedancia de entrada y reduciendo la perturbación ( $q$ ) al mínimo, se emplea un amplificador operacional ( $OA$ ).

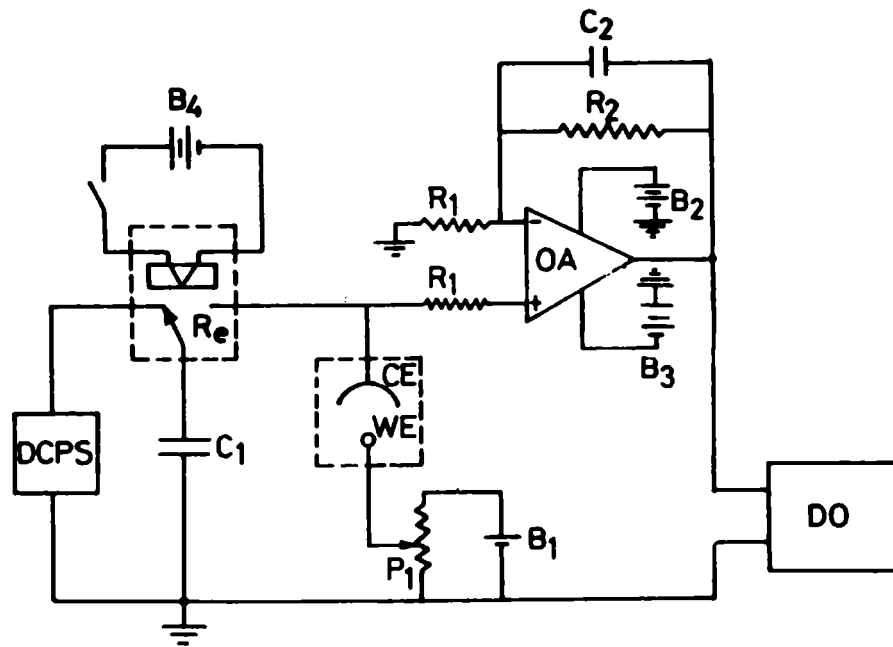


Figura 17.- Esquema del circuito eléctrico utilizado en la técnica coulométrica.

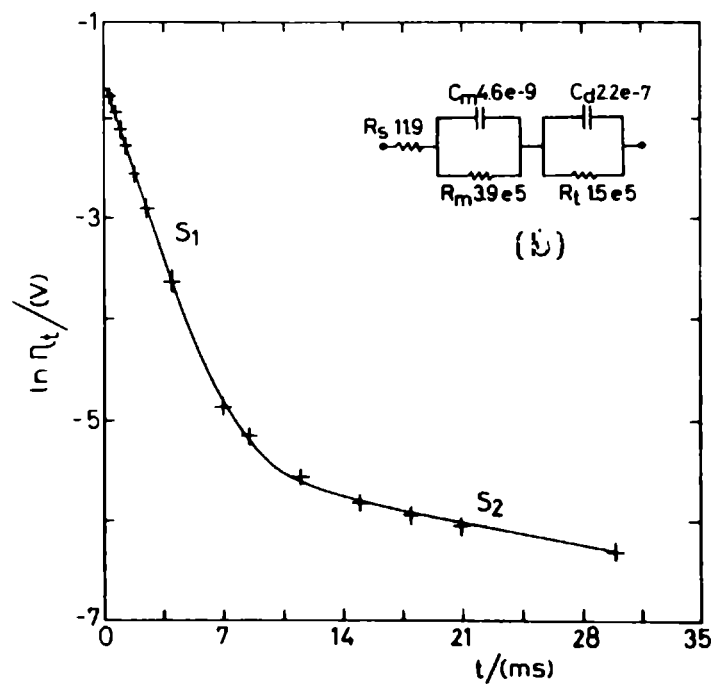


Figura 18.- (a) Gráfico de  $\ln(I_t/I)$  vs  $t$  de la celda con los valores indicados en (b).  
 $q = 1,02 \cdot 10^{-9} \text{ C}$   
 ++++++ curva experimental; — curva teórica.

Para la interpretación física de los resultados, el modelo de circuito equivalente de la interfase metal/recubrimiento/electrolito debe considerar, además de lo comúnmente usado para representar la interfase metal/electrolito, los parámetros propios de la cubierta orgánica.

Si como primera aproximación se supone un sistema libre de defectos en el recubrimiento, el modelo de circuito equivalente (b) y su respuesta (a) a una perturbación (q) se observan en la Fig. 18, donde se definen dos pendientes ( $S_1$  y  $S_2$ ) las cuales, de acuerdo con la teoría del modelo de circuito equivalente adoptado, corresponde a:

$$S_1 \equiv (R_m C_m)^{-1} \quad \text{y} \quad S_2 = (R_t C_d)^{-1}$$

donde:

- $R_s$  resistencia del electrolito ( $\Omega$ ).
- $R_m$  resistencia en los poros de la película orgánica ( $\Omega$ ).
- $C_m$  capacidad dieléctrica de la película orgánica (F).
- $R_t$  resistencia de transferencia de cargas del metal ( $\Omega$ ).
- $C_d$  capacidad de la doble capa electroquímica (F).
- $S_1$  pendiente de la recta que ajusta la curva de relajación a tiempos cortos; está definida por la inversa de la constante de tiempo del polímero.
- $S_2$  pendiente de la recta que ajusta la curva de relajación a tiempos largos; está definida por la inversa de la constante de tiempo del proceso faradaico.

Los valores de  $R_m$ ,  $C_m$ ,  $R_t$  y  $C_d$  se calculan en base a algoritmos matemáticos que surgen de la resolución analítica del circuito de medida simplificado mostrado en la Fig. 19, de la que se obtiene la siguiente fórmula como expresión final para la respuesta transitoria del sobrepotencial a la señal de excitación aplicada:

$$\eta(t) = I_1(t)R_s + (I_1(t) - I_2(t))R_m + (I_1(t) - I_3(t))R_t$$

La curva teórica de relajación de  $\eta(t)$  obtenida mediante esta expresión, se compara gráficamente con la experimental  $\eta(t_i)$ . Para el ajuste de los parámetros  $R_m$ ,  $C_m$ ,  $R_t$  y  $C_d$  del modelo se utiliza un algoritmo de regresión hasta que la diferencia entre ambas curvas, y en consecuencia, entre los parámetros que las definen sea mínima (< 1 %).

Finalmente, las velocidades de corrosión (aparente y real) del sustrato metálico se estiman por medio de la ecuación de Stern-Geary, donde la densidad de corriente de corrosión metálica aparente (extendida a toda el área del electrodo) se calcula por:

$$i_{\text{corr.ap}} = \frac{1}{R_t} \frac{1}{A_p} \frac{b_a \cdot b_c}{2,3 (b_a + b_c)} = \frac{1}{R_t} \frac{1}{A_p} B$$

y la densidad de corriente de corrosión metálica ( $A\text{ cm}^{-2}$ ) en las fallas del recubrimiento (real) por:

$$i_{\text{corr. r}} = \frac{1}{R_t} \frac{1}{A_r} \frac{b_a \cdot b_c}{2,3 (b_a + b_c)} = \frac{1}{R_t} \frac{1}{A_r} B$$

donde:

$A_r$  área de contacto directo entre el metal y el electrolito en la falla del recubrimiento =  $C_m/C_d$  ( $\text{cm}^2$ ).

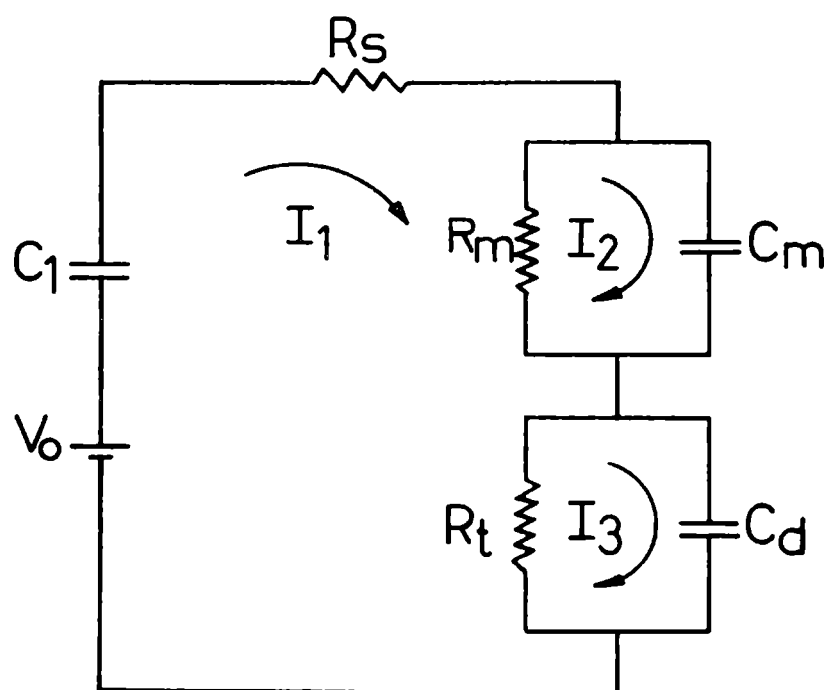
$A_p$  área aparente del electrodo de trabajo ( $\text{cm}^2$ ).

$B$  constante de la resistencia de polarización de Stern-Geary (V).

$b_a$  pendiente de Tafel anódica (V/década).

$b_c$  pendiente de Tafel catódica (V/década).

$C_d$  valor normal de la capacidad de la doble capa electroquímica en la interfase metal/electrolito ( $20 \cdot 10^{-6} \text{ Fcm}^{-2}$ ).

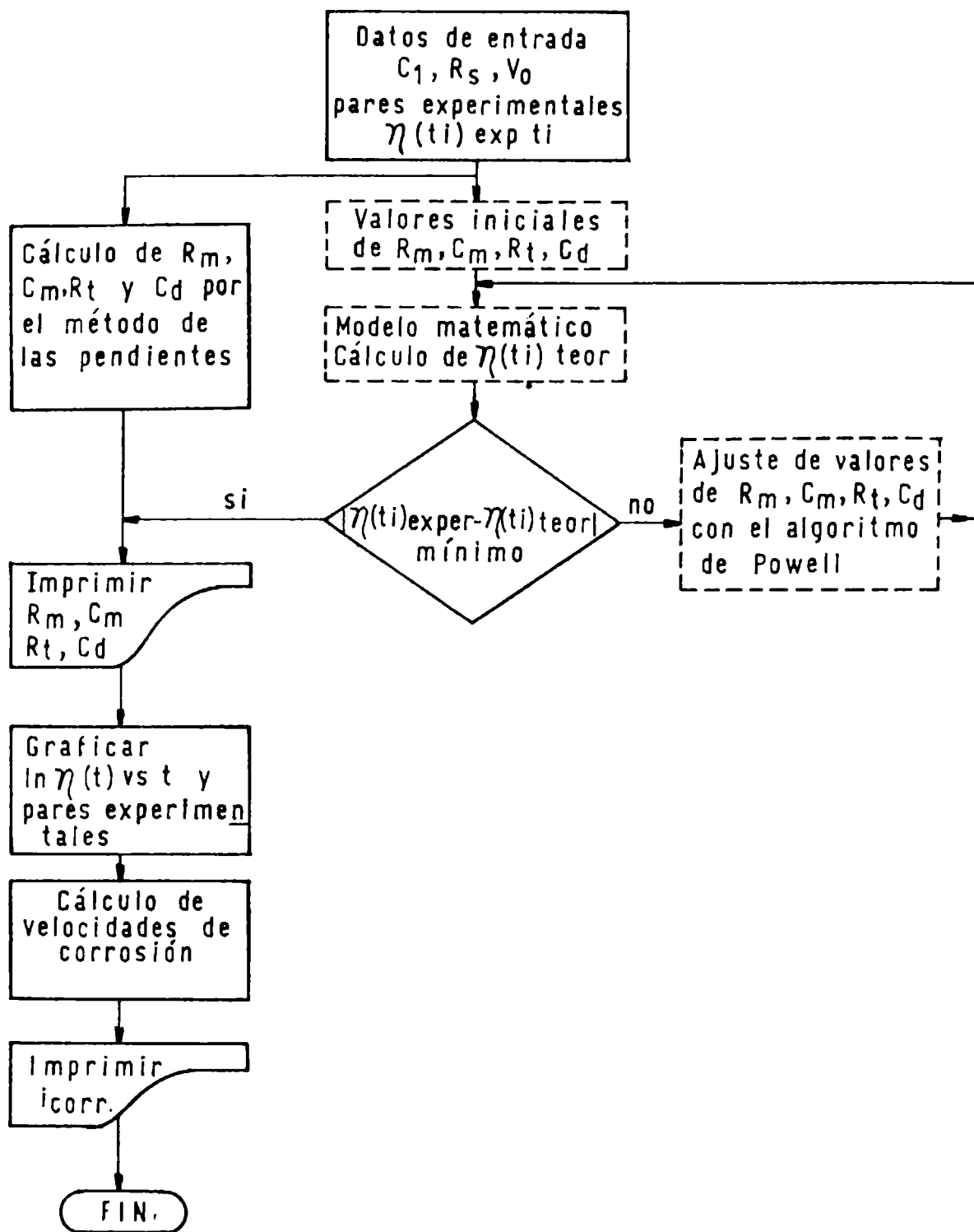


**Figura 19.- Modelo del circuito eléctrico.**

La secuencia de cálculo de los parámetros eléctricos ( $R_m$  y  $C_m$ ) y electroquímicos ( $R_t$ ,  $C_d$ ,  $i_{\text{corr}}$ ) se muestra en el diagrama de bloques simplificado de la Fig. 20.

Las conclusiones que surgen tras el desarrollo y empleo de esta técnica son las siguientes:

a) El método coulométrico es una técnica de relajación fácilmente aplicable a sistemas con alta impedancia tales como los metales cubiertos con pinturas.



**Figura 20.- Diagrama de bloques simplificado para el cálculo por computadora de los parámetros eléctricos ( $R_m$  y  $C_m$ ) y electroquímicos ( $R_t$ ,  $C_m$ ,  $i_{corr}$ ).**

b) La variación del sobrepotencial se mide aplicando una corriente mínima entre los electrodos de trabajo y auxiliar. Esta perturbación mínima del sistema permite la realización de ensayos repetidos para establecer la confiabilidad de los resultados.

c) La instrumentación de las medidas resulta muy simple.

d) Las propiedades fisicoquímicas de las membranas y la velocidad de corrosión instantánea del sustrato metálico pueden ser fácilmente evaluadas a partir de los valores de  $R_m$ ,  $C_m$ ,  $R_t$  y  $C_d$  determinados por este método.

## CONCLUSION

Nunca debe confiarse en un único método de control de la corrosión. Deben, si es posible, usarse varias técnicas simultáneamente y mantenerse registros completos porque la historia de un sistema, en general, proporciona una valiosa ayuda para la evaluación criteriosa de los pasos a seguir para contrarrestar los procesos de corrosión.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] Wolstenholme, J.- Corros. Sci., **13**, 521 (1973).
- [2] Leidheiser, H. Jr.- **Corrosion Control by Coatings**, Science Press, Princeton, p.143 (1979).
- [3] Menges, G., Schneider, W.- Kunststofftechnik, **12**, 265, 316 (1973).
- [4] Kendig, M.W., Leidheiser, H. Jr.- J. Electrochem. Soc., **123**, 982 (1976).
- [5] McDonald, A.A., Mc Kubre, M.C.H.- **Electrochemical impedance techniques in corrosion science. Electrochemical corrosion testing**, ASTM STP 727, Mansfeld, F. and Bertocci, U. Ed. American Society for Testing and Materials, p. 110 (1981).
- [6] Beaunier, L., Epelboin, I., Lestrade, J. C., Takenouti, H.- Surf. Technol., **4**, 237 (1976).
- [7] Szauer, J.- Prog. Org. Coatings, **10**, 171 (1982).
- [8] Reinhardt, G., Hahn, K.- Plaste Kautschuk, **22**, 56 (1975).
- [9] Scantlebury, J. D., Ho, K. N.- J. Oil Col. Chem. Assoc., **62**, 89 (1979).
- [10] Potente, H., Braches, E.- Adhesion, **11**, 34 (1979).
- [11] Piens M', Verbist, R.- **Corrosion Control by Organic Coatings**, NACE, p. 32 (1981).
- [12] Mansfeld, F., Kendig, M. W., Tsai, S.- Corrosion, **38**, 478 (1982).
- [13] Di Sarli, A. R., Aldasoro, R., Paús, G. F., Podestá, J. J.- CIDEPINT-Anales, **45** (1988).
- [14] Henthorne, M.- Chem. Engineering, August **23**, 89 (1971).

**PINTURAS ANTIINCRUSTANTES PARA FAJA DE FLOTACION  
A BASE DE COMPUESTOS ORGANOESTANNICOS**

**J. C. Benítez\* y C. A. Giúdice\*\***

- \* Miembro de la Carrera del Investigador Científico de la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires.**
- \*\* Miembro de la Carrera del Investigador Científico del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas y Responsable del Area Planta Piloto del CIDEPINT.**



## **SUMMARY \***

The aim of the present research was to study the raft behaviour of water line soluble matrix antifouling paints, formulated with binders based on WW rosin and VYHH vinyl resin.

Triphenyl tin fluoride (TPTF), tributyl tin fluoride (TBTF) and tributyl tin oxide (TBTO) were employed as toxicants. Zinc oxide was used in all the samples as reinforcing bioactive agent.

Lamp black and an extender (kaolin, hydrated aluminum silicate or chalk, calcium carbonate) completed the samples pigmentation.

Laboratory tests were made for evaluating flexibility, adhesion and abrasion resistance.

Antifouling efficiency of paints was tested during 8, 16 and 25 months immersion on an experimental raft, evaluating gloss retention in the emerged part and bioactivity in the submerged one of the panel.

At the end of the immersion test four of the samples formulated with TPTF (WW rosin/vinyl resin ratio 3/1 and 2/1 by weight) and another in which that toxicant was complemented by TBTO attained the trial target showing rare or very rare fouling settlement (80-90 % of efficiency).

A clear relation between the above mentioned results and WW rosin content was established employing correlation matrixes. Same correlation was determined between gloss and vinyl resin content.

\* Benítez, J. C. & Giúdice, C. A.- Water line antifouling paints based on organotin toxicants. CIDEPINT-Anales, 215 (1988).



## INTRODUCCION

El desarrollo actual de la industria naval y las exigencias de servicio para los diferentes tipos de embarcaciones, plantea requerimientos cada vez más rigurosos en todo lo relativo a la conservación y protección del casco y de la superestructura.

El problema es muy complejo por la diversidad de características de las zonas a proteger. En particular, mantener limpia y sin deterioro la zona de línea de flotación o franja variable adquiere una importancia significativa, dado la influencia que ejerce sobre las condiciones operativas de la embarcación. La pintura de terminación debe proporcionar una película suficientemente dura e impermeable como para resistir el contacto permanente con el agua de mar y además la exposición al aire, luz, etc., según las condiciones de carga del barco. También deberá soportar, y eventualmente evitar, la fijación de organismos incrustantes; éstos si el material está incorrectamente formulado, podrían perforar la película, facilitando así el ataque del metal de base por el electrolito.

El objetivo del presente trabajo fue estudiar el comportamiento en balsa experimental de pinturas tipo matriz soluble para franja de flotación, basadas en una resina vinílica y en tóxicos organoestánicos diversos.

## VARIABLES ESTUDIADAS

La formulación de las pinturas se indica en las Tablas I, II y III. Se han considerado diferentes variables de composición:

### Tipo y contenido de tóxico

El fluoruro de trifenil estaño (TPTF) y el fluoruro de tributil estaño (TBTF) fueron empleados como tóxicos fundamentales [1]. El TPTF se incluyó en las formulaciones 1 a 8 y 9 a 16, en dos niveles porcentuales (29,7 y 22,5 % en volumen), mientras que el TBTF se seleccionó para las muestras 17 a 24, en un sólo nivel (29,7 % en volumen).

El óxido de tributil estaño (TBTO) se utilizó como tóxico complementario en las muestras 9 a 16 (relación TPTF/TBTO 4/1 en peso).

Además, se empleó en todos los casos óxido de cinc de elevada pureza como tóxico de refuerzo (relación 1/1 en peso con respecto al tóxico fundamental) [2,3].

### Composición del ligante

Las pinturas antiincrustantes para franja de flotación formuladas

TABLA I  
COMPOSICION DE LAS PINTURAS (POR CIENTO DE SOLIDOS EN VOLUMEN) Y FIJACION DE "FOULING"

Pintura.....	1	2	3	4	5	6	7	8
TPTF (Triphenyltin fluoride).....	29,7	29,7	29,7	29,7	29,7	29,7	29,7	29,7
Negro de humo.....	5,6	5,6	5,6	5,6	5,6	5,6	5,6	5,6
Oxido de cinc.....	7,6	7,6	7,6	7,6	7,6	7,6	7,6	7,6
Caolín.....	7,9	7,9	7,9	7,9	-	-	-	-
Tiza.....	-	-	-	-	7,9	7,9	7,9	7,9
Resina colofonia WW.....	36,8	32,7	29,6	24,8	36,8	32,7	29,6	24,8
Resina vinílica VYHH.....	9,7	13,1	15,7	19,7	9,7	13,1	15,7	19,7
Fosfato de tricresilo.....	2,0	2,7	3,2	4,0	2,0	2,7	3,2	4,0
Aditivos.....	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
<b>Fijación de "fouling":</b>								
8 meses de inmersión.....	0	0-1	0-1	0-1	0	0	0-1	0-1
16 meses de inmersión.....	0-1	1	1	1	0-1	0-1	1	1-2
25 meses de inmersión.....	1	1	1-2	2	0-1	1	1-2	2

son del tipo matriz soluble. La disolución del ligante en agua de mar se logró mediante el empleo de resina colofonia WW (gum rosin), regulando su velocidad de solubilización mediante la incorporación de resina vinílica VYHH, adecuadamente plastificada con fosfato de tricresilo.

En las pinturas formuladas con TPTF, solo y mezclado con TBTO, se seleccionaron relaciones resina colofonia/resina vinílica 3/1, 2/1, 1,5/1 y 1/1 en peso; la primera de estas relaciones corresponde a la matriz de mayor solubilidad. En las pinturas a base de TBTF se emplearon relaciones resina colofonia/resina vinílica 1/3, 1/4 y 1/5, incluyéndose también formulaciones sin colofonia.

### **Otros pigmentos**

A fin de obtener pinturas de color negro intenso, se utilizó negro de humo del tipo High Color Channel (5,6 % en volumen sobre película seca), por su alta resistencia a la luz ultravioleta, demostrada en ensayos de exposición a la intemperie [4].

Se emplearon además dos extendedores: caolín (silicato de aluminio hidratado) y tiza (carbonato de calcio natural). En ambos casos se incorporó 7,9 % en volumen sobre película seca.

## **PARTE EXPERIMENTAL**

### **Elaboración de las muestras**

La preparación de las muestras se realizó en un equipo de alta velocidad de agitación solubilizando la resina colofonia en una mezcla de tolueno/xileno en la relación 1/1 en peso, incorporándose luego y con agitación permanente el fosfato de tricresilo y los aditivos. Luego se procedió a dispersar en la mencionada disolución el óxido de cinc, el negro de humo y los extendedores (caolín o tiza) durante 24 horas, empleando para ello un molino de bolas con jarras de porcelana de 3,3 litros de capacidad; las características operativas del molino fueron descriptas en un trabajo previo [5].

Se solubilizó la resina vinílica VYHH en una mezcla de acetato de cellosolve/metil isobutil cetona/tolueno (relación 4/1/1 en peso), bajo agitación constante. Esta solución fue incorporada a la jarra de porcelana del molino de bolas y homogeneizada durante unos minutos.

Los tóxicos organoestánicos sólidos fueron incorporados al final de la dispersión y sólo durante el tiempo indispensable para alcanzar un tamaño medio de partícula de aproximadamente 0,9  $\mu\text{m}$ . En el caso de las muestras con TBTF el tiempo de dispersión fue de 90 minutos y para TPTF se extendió a 180 minutos. El TBTO, por ser un líquido, fue agregado a la pintura terminada y dispersado durante 3 a 4 minutos. El método para la medición del tamaño de partícula fue detallado en un trabajo anterior [6].

TABLA II  
COMPOSICION DE LAS PINTURAS (POR CIENTO DE SOLIDOS EN VOLUMEN) Y FIJACION DE "FOULING"

Pintura.....	9	10	11	12	13	14	15	16
TPTF (Triphenyltin fluoride).....	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5
TBTO (Tributyltin oxide).....	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2
Negro de humo.....	5,6	5,6	5,6	5,6	5,6	5,6	5,6	5,6
Oxido de cinc.....	7,6	7,6	7,6	7,6	7,6	7,6	7,6	7,6
Caolín.....	7,9	7,9	7,9	7,9	-	-	-	-
Tiza.....	-	-	-	-	7,9	7,9	7,9	7,9
Resina colofonia WW.....	36,8	32,7	29,6	24,8	36,8	32,7	29,6	24,8
Resina vinílica VYHH.....	9,7	13,1	15,7	19,7	9,7	13,1	15,7	19,7
Fosfato de tricresilo.....	2,0	2,7	3,2	4,0	2,0	2,7	3,2	4,0
Aditivos.....	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
Fijación de "fouling":								
8 meses de inmersión.....	0	0	0	0-1	0	0	0-1	0-1
16 meses de inmersión.....	1	0-1	0-1	1	0-1	1	1	1-2
25 meses de inmersión.....	2-3	1	2-3	1-2	1-2	2	2	2-3

## Ensayos mecánicos

Se realizaron ensayos mecánicos por triplicado con el objeto de determinar las características de flexibilidad, adhesión y resistencia a la abrasión de la película de las diferentes muestras preparadas (Tabla IV).

**Flexibilidad.** Se prepararon películas de 30-40  $\mu\text{m}$  de espesor, aplicando las pinturas sobre paneles de hojalata de 0,8 mm de espesor. Después de transcurrido un secado de 24 horas, en ambiente acondicionado a  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ , se procedió a doblar dichos paneles sobre varillas de 6 y 3 mm de diámetro (IRAM 1109, Método B-V) y sobre mandril cónico (ASTM D-522-41).

**Adhesión.** Se emplearon chapas similares a las del ensayo anterior, arenadas a A Sa 2½ (especificación SIS 05 59 00/67), con una rugosidad máxima (Rm) de 40  $\mu\text{m}$ . Previo a la aplicación de las pinturas antiincrustantes, las probetas fueron protegidas con una pintura de alta resistencia (similar a la empleada en el ensayo en balsa experimental), obteniéndose un espesor de 20-25  $\mu\text{m}$  de película seca. Luego de 24 horas de secado, se aplicaron con pincel las muestras experimentales, alcanzándose un espesor de 25-30  $\mu\text{m}$  de película seca. El tiempo de secado a una temperatura controlada de  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ , fue de 24 horas. La adhesión (resistencia a la tracción) se determinó en un Elcometer modelo 106.

**Resistencia a la abrasión.** Se utilizaron también chapas SAE 1010 de 1,8 mm de espesor, arenadas en forma similar a las empleadas en el ensayo de adhesión. Las muestras antiincrustantes se aplicaron con pincel directamente sobre el sustrato metálico, alcanzando 25-30  $\mu\text{m}$  de espesor de película seca. Luego de 24 horas de secado en ambiente de laboratorio ( $20 \pm 2^\circ\text{C}$ ), se determinó la resistencia a la abrasión empleando un Taber Abraser (ASTM D-1044-78, 500 vueltas, 500 g de carga y abrasivo CS 10).

## Ensayo en balsa

Con el propósito de evaluar el comportamiento de las pinturas antiincrustantes para franja de flotación en una zona de clima templado, con comunidades incrustantes constituidas por especies de gran agresividad y alto grado de epibiosis [7,8], los paneles fueron ensayados en la balsa experimental fondeada en la Base Naval Puerto Belgrano (latitud  $38^\circ 54'$  S, longitud  $62^\circ 06'$  W).

Las distintas muestras de pintura fueron aplicadas sobre paneles de acero de bajo tenor de carbono, de 20 x 40 cm y 3 mm de espesor, los que fueron tratados previamente mediante un esquema anticorrosivo de comprobada eficacia [9]. Dos manos de pintura antiincrustante fueron aplicadas con pincel, ajustando previamente la viscosidad de las muestras a un valor similar en todos los casos (2,6 Poise).

La tarea fue realizada por un operario entrenado lográndose espesores uniformes de película seca (40-45  $\mu\text{m}$  por mano), transcurriendo 24 horas entre manos y 48 horas antes de la inmersión en agua de mar.

TABLA III  
COMPOSICION DE LAS PINTURAS (POR CIENTO DE SOLIDOS EN VOLUMEN) Y FIJACION DE "FOULING"

Pintura.....	17	18	19	20	21	22	23	24
TBTF (Tributyltin fluoride).....	29,7	29,7	29,7	29,7	29,7	29,7	29,7	29,7
Negro de humo.....	5,6	5,6	5,6	5,6	5,6	5,6	5,6	5,6
Oxido de cinc.....	7,6	7,6	7,6	7,6	7,6	7,6	7,6	7,6
Caolín.....	7,9	7,9	7,9	7,9	-	-	-	-
Tiza.....	-	-	-	-	7,9	7,9	7,9	7,9
Resina colofonia WW.....	12,5	10,1	8,3	-	12,5	10,1	8,3	-
Resina vinílica VYHH.....	29,9	31,9	33,4	40,2	29,9	31,9	33,4	40,2
Fosfato de tricresilo.....	6,1	6,5	6,8	8,3	6,1	6,5	6,8	8,3
Aditivos.....	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
Fijación de "fouling":								
8 meses de inmersión.....	1	1	1	0-1	1	1	0-1	0-1
16 meses de inmersión.....	2-3	2-3	2	1	3	2-3	2	1-2
25 meses de inmersión.....	5	5	4-5	4-5	5	5	4-5	4

### **Medición de brillo (parte emergente)**

El equipo empleado en el presente trabajo fue un reflectómetro digital portátil con un ángulo de incidencia de 85°, dado que estas películas de pintura poseen en general poco brillo.

Todas las mediciones fueron realizadas en la zona emergente de los paneles (sobre la línea de flotación) tanto en el momento previo a su inmersión como en cada una de las inspecciones llevadas a cabo.

Dado que el brillo puede variar en las diferentes zonas de la película, se realizaron varias medidas sobre la misma muestra colocando el aparato en posición paralela a la dirección de aplicación de la pintura y luego se promediaron los valores registrados.

Para su calificación se adoptó la siguiente escala: muy brillante entre 100 y 80 unidades; brillante, entre 79 y 60 unidades; poco brillante, entre 59 y 35 unidades; semimate, entre 34 y 15 unidades y mate, si es menor de 15 unidades.

### **Evaluación de la bioactividad (parte sumergida)**

La eficiencia de las diferentes muestras se determinó mediante inspecciones realizadas a los 8, 16 y 25 meses de inmersión, tomando fotografías de la zona sumergida de los paneles a fin de comparar y ajustar los valores con criterio uniforme. Un factor de contraste estuvo dado por paneles inertes de acrílico colocados en condiciones similares a los de ensayo de las pinturas. Esto permitió además, la identificación de los organismos que colonizan el nivel de franja de flotación.

Los registros del "fouling" se realizaron de acuerdo con la escala siguiente: 0 (panel sin fijación, eficiencia 100 %); 0-1 (muy poco, 90 %); 1 (poco, 80 %); 2 (escaso, 60 %); 3 (regular, 40 %); 4 (mucho, 20 %) y 5 (panel totalmente incrustado, eficiencia 0 %). Se consideraron como satisfactorias todas las muestras cuya fijación fue 1 o menor.

## **DISCUSION DE RESULTADOS**

### **Ensayos mecánicos**

Las muestras presentaron flexibilidad satisfactoria en los ensayos con varillas de 6 y 3 mm. Las pinturas 1 a 5 mostraron regular cuarteado sobre varilla de 3 mm.

Los valores obtenidos en los ensayos de elongación empleando el mandril cónico (mínimo, 17,9 %; máximo, 29,7 %), de adhesión (4 kg cm<sup>-2</sup>; 13 kg cm<sup>-2</sup>) y de resistencia a la abrasión, por pérdida de peso (286,9 mg; 151,2 mg) indican un comportamiento adecuado para pinturas antiincrustantes de tipo matriz soluble (Tabla IV).

### **Brillo (parte emergente)**

Los valores de brillo original (luego de 24 h de secado de la película)

TABLA IV  
 RESULTADOS DE LOS ENSAYOS MECANICOS REALIZADOS SOBRE LAS PINTURAS PARA FRANJA DE FLOTACION (\*)

	1	2	3	4	5	6	7	8
Pintura.....								
Flexibilidad:								
a) Sobre varilla de 6 mm.....	B	B	B	B	B	B	B	B
b) Sobre varilla de 3 mm.....	R	R	R	R	R	R	R	R
c) Mandril cónico, %.....	17,9	18,6	19,0	19,6	18,3	19,1	20,5	21,4
Adhesión, resistencia a la tracción, kg.cm <sup>-2</sup> .....	7	8	8	9	10	11	11	11
Resistencia a la abrasión, pérdida de peso, mg.....	189,2	207,6	216,0	228,8	151,2	158,4	165,7	179,3
Pintura.....	9	10	11	12	13	14	15	16
Flexibilidad:								
a) Sobre varilla de 6 mm.....	B	B	B	B	B	B	B	B
b) Sobre varilla de 3 mm.....	B	B	B	B	B	B	B	B
c) Mandril cónico, %.....	25,6	27,1	28,3	29,0	27,7	28,3	29,1	29,7
Adhesión, resistencia a la tracción, kg.cm <sup>-2</sup> .....	4	4	4	4	5	6	7	7
Resistencia a la abrasión, pérdida de peso, mg.....	191,4	243,1	270,5	286,9	171,2	185,3	217,8	229,9
Pintura.....	17	18	19	20	21	22	23	24
Flexibilidad:								
a) Sobre varilla de 6 mm.....	B	B	B	B	B	B	B	B
b) Sobre varilla de 3 mm.....	B	B	B	B	B	B	B	B
c) Mandril cónico, %.....	20,9	22,2	23,1	25,0	22,1	22,8	24,0	25,3
Adhesión, resistencia a la tracción, kg.cm <sup>-2</sup> .....	6	7	7	7	7	8	8	9
Resistencia a la abrasión, pérdida de peso, mg.....	195,3	203,6	215,8	225,4	168,3	175,4	190,9	199,8

(\*) Clave de la Tabla: Flexibilidad: B, buena; R, regular (Norma IRAM 1109, B-V)  
 Doblado sobre mandril cónico: ASTM D-522-41.  
 Resistencia a la abrasión Taber: ASTM D-1044-78.  
 Adhesión: Tester Elcometer Mod. 106 Pat. UK 1.179.149

y los determinados luego de 8, 16 y 25 meses de ensayo en balsa experimental se indican en la Tabla V. Se observa que las muestras a base de TPTF presentaron antes de la inmersión mayores valores de brillo (película poco brillante o semimate) que las que incluyen TPTF/TBTO en su composición (semimate), seguidas finalmente de aquéllas elaboradas con TBTF (también semimate).

Un análisis comparativo de los valores de brillo determinados durante el ensayo en balsa permitió concluir que las muestras con mayor brillo también estuvieron formuladas con TPTF, seguidas de aquéllas con TPTF/TBTO y TBTF. Se observó una clara y rápida evolución de los valores originales hasta mate luego de sólo 8 meses de ensayo; la muestra 1 presentó, al cabo de dicho lapso, brillo semimate.

El tipo de extendedor empleado (tiza o caolín) no estableció en general una diferencia significativa de los valores de brillo de las diferentes muestras.

### **Bioactividad (parte sumergida)**

La observación de los **paneles testigo acumulativos** al cabo del período de ensayo de 25 meses de inmersión indica que la colonización en el nivel de flotación ha sido muy importante presentándose especies que promueven procesos de epibiosis.

Se detectó la presencia de Clorofitas (algas verdes), que en algunos casos superaron los 10 cm de largo y Rodofitas (algas marrones). En la parte inferior de los paneles testigo pudo observarse también la presencia de cirripedios y celenterados, que totalizaron en conjunto con las algas, una capa de incrustaciones de hasta 5 cm de espesor (Fig. 1).

Las **pinturas que incluyeron TPTF como tóxico fundamental** (muestras 1 a 8), al cabo de 8 y 16 meses de inmersión, presentaron un comportamiento satisfactorio (fijación 0, 0-1 ó 1), con excepción de la muestra 8, formulada con relación resina colofonia/resina vinílica 1/1 en peso, que luego de 16 meses, excedió el límite máximo admisible (fijación 1-2). En la inspección realizada a los 25 meses, se observó que sólo las pinturas con relación resina colofonia/resina vinílica 3/1 y 2/1 (muestras 1, 2, 5 y 6) cumplían con las exigencias del ensayo, al exhibir fijación 0-1 ó 1.

Las **pinturas basadas en TPTF y TBTO** (muestras 9 a 16), luego de 8 meses de ensayo, mostraron una muy buena eficiencia antiincrustante (cinco muestras con fijación nula y las restantes 0-1). Este comportamiento se extendió en general hasta los 16 meses (la muestra 16 fue la única que presentó una fijación mayor que 1); sin embargo, a los 25 meses de inmersión sólo la muestra 10 (relación 2/1) mostró una adecuada capacidad antiincrustante (fijación 1), Fig. 2 y 3.

Comparando los resultados del ensayo de inmersión de las muestras 1 a 8 y 9 a 16, que difieren entre sí porque se ha reemplazado parcialmente TPTF por TBTO, se observa un mejor comportamiento de las primeras en períodos de inmersión prolongados y de las últimas, en períodos inferiores a los 16 meses.

**TABLA V**  
**ENSAYO EN BALSA - MEDICIÓN DE BRILLO (parte emergente del panel)**  
**Escala: 0-100 unidades**

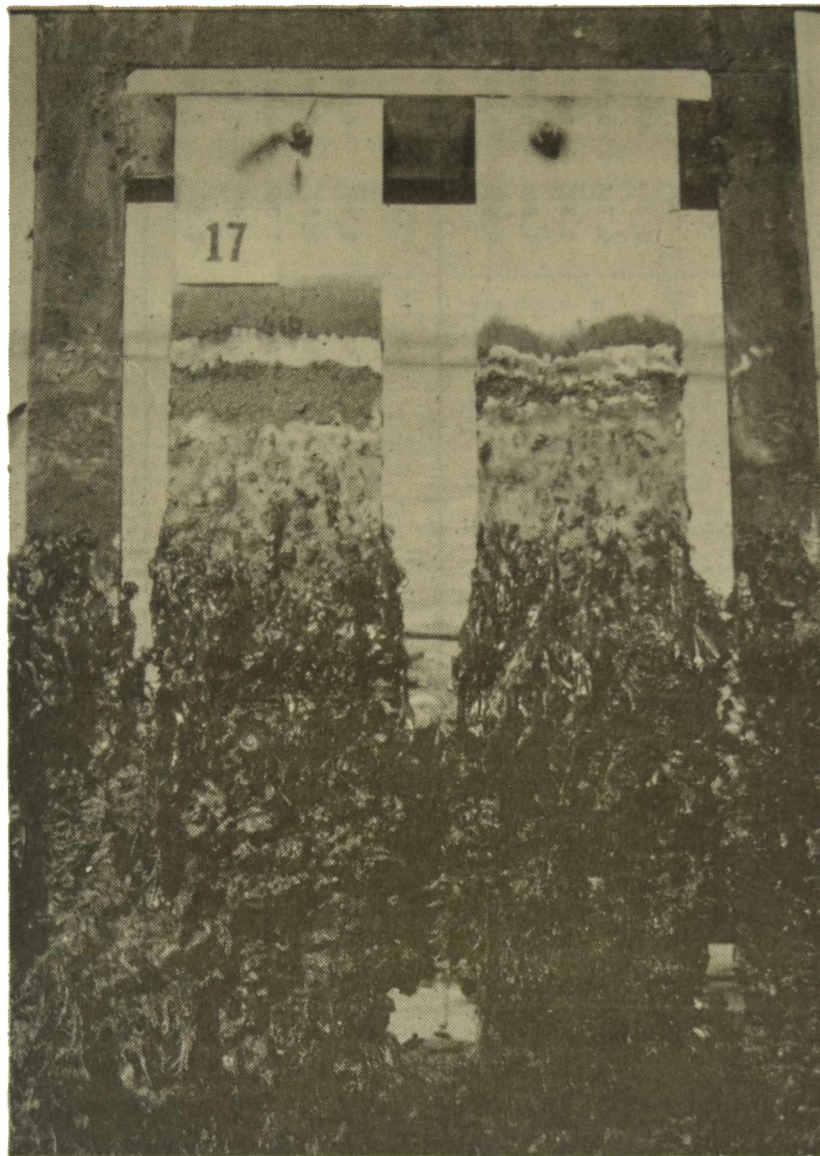
Pintura....	1	2	3	4	5	6	7	8
Brillo original.....	38	37	35	34	37	36	36	34
8 meses.....	18	11	11	9	13	11	9	10
16 meses.....	9	7	3	4	7	8	6	6
25 meses.....	6	3	2	2	5	5	3	2

Pintura....	9	10	11	12	13	14	15	16
Brillo original....	27	25	24	22	27	24	22	20
8 meses.....	8	6	6	6	7	7	6	5
16 meses.....	3	3	2	2	3	2	1	1
25 meses.....	2	1	1	1	2	1	0	0

Pintura....	17	18	19	20	21	22	23	24
Brillo original...	21	20	19	17	19	19	16	16
8 meses.....	6	5	6	3	4	4	3	2
16 meses.....	3	2	1	1	2	1	0	0
25 meses.....	1	1	0	0	1	0	0	0



**Figura 1.- Panel testigo de acrílico,  
luego de 25 meses de inmersión**

Dado que ambas series tienen similares relaciones resina colofonia/resina vinílica, este comportamiento debe ser atribuido a la efectiva acción del TBTO y su alta solubilidad en agua de mar (51,4 ppm) [10], aunque ello conduce a su rápido agotamiento. Por ser la estructura química del TBTO la de un éter, se comporta en la pintura como un solvente [11]; esto limita la cantidad a emplear y condiciona el tipo y el contenido de pigmento extendedor que resulta factible agregar en la formulación.

En cambio, aquéllas formuladas solamente con TPTF mostraron una bioactividad uniforme durante todo el ensayo de inmersión. Su adecuada solubilidad en agua de mar, compatible con su alto poder tóxico (requiere sólo  $1,5 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{día}^{-1}$  calculado como Sn) para impedir la fijación de cirripedios [3,12], y la correcta elección de la relación resina

TABLA VI  
MATICES DE CORRELACION - BRILLO

	Brillo original	8 meses	16 meses	25 meses	% resina vinílica	Brillo original	8 meses	16 meses	25 meses	% resina vinílica
<b>MATRIZ A'</b> Pinturas 1/4										
Brillo original	1,00	0,83	0,93	0,87	-0,98	Brillo original	1,00	0,76	0,84	-0,95
8 meses	0,83	1,00	0,80	0,97	-0,89	8 meses	0,58	0,97	0,75	-0,80
16 meses	0,93	0,80	1,00	0,91	-0,85	16 meses	0,97	1,00	0,87	-0,92
25 meses	0,87	0,97	0,91	1,00	-0,88	25 meses	0,75	0,87	1,00	-0,93
% resina vinílica	-0,98	-0,89	-0,85	-0,88	1,00	% resina vinílica	-0,80	-0,92	-0,93	1,00
<b>MATRIZ B'</b> Pinturas 5/8										
<b>MATRIZ C'</b> Pinturas 9/12										
Brillo original	1,00	0,80	0,83	0,80	-1,00	Brillo original	1,00	0,96	0,96	-0,99
8 meses	0,80	1,00	0,58	1,00	-0,78	8 meses	0,90	0,82	0,82	-0,94
16 meses	0,83	0,58	1,00	0,58	-0,86	16 meses	0,82	1,00	1,00	-0,92
25 meses	0,80	1,00	0,58	1,00	-0,78	25 meses	0,82	1,00	1,00	-0,92
% resina vinílica	-1,00	-0,78	-0,86	-0,78	1,00	% resina vinílica	-0,94	-0,92	-0,92	1,00
<b>MATRIZ D'</b> Pinturas 13/16										
<b>MATRIZ E'</b> Pinturas 17/20										
Brillo original	1,00	0,90	0,90	0,58	-0,86	Brillo original	1,00	0,87	0,85	-0,99
8 meses	0,90	1,00	0,82	0,52	-0,94	8 meses	0,83	0,49	0,40	-0,78
16 meses	0,90	0,82	1,00	0,87	-0,92	16 meses	0,87	1,00	0,90	-0,92
25 meses	0,58	0,52	0,87	1,00	-0,78	25 meses	0,85	0,90	1,00	-0,86
% resina vinílica	-0,86	-0,94	-0,92	-0,78	1,00	% resina vinílica	-0,99	-0,92	-0,86	1,00
<b>MATRIZ F'</b> Pinturas 21/24										

TABLA VII  
MATRICES DE CORRELACION - BIOACTIVIDAD

MATRIZ A PINT. 1/4	8 meses	16 meses	25 meses	% colofonia
8 meses	1,00	1,00	0,52	-0,76
6 meses	1,00	1,00	0,52	-0,76
25 meses	0,52	0,52	1,00	-0,95
% colof.	-0,76	-0,76	-0,95	1,00

MATRIZ B Pint. 5/8	8 meses	16 meses	25 meses	% colofonia
8 meses	1,00	0,90	0,89	-0,87
16 meses	0,90	1,00	0,94	-0,95
25 meses	0,89	0,94	1,00	-1,00
% colof.	-0,87	-0,95	-1,00	1,00

MATRIZ C Pint. 9/12	8 meses	16 meses	25 meses	% colofonia
8 meses	1,00	0,58	-0,33	-0,82
16 meses	0,58	1,00	0,19	-0,05
25 meses	-0,33	0,19	1,00	0,29
% colof.	-0,82	-0,05	0,29	1,00

MATRIZ D Pint.13/16	8 meses	16 meses	25 meses	% colofonia
8 meses	1,00	0,71	0,71	-0,87
16 meses	0,71	1,00	1,00	-0,96
25 meses	0,71	1,00	1,00	-0,96
% colof.	-0,87	-0,96	-0,96	1,00

MATRIZ E Pint. 17/20	8 meses	16 meses	25 meses	% colofonia
8 meses	1,00	0,94	0,98	0,80
16 meses	0,94	1,00	0,81	0,93
25 meses	0,58	0,81	1,00	0,88
% colof.	0,80	0,93	0,88	1,00

MATRIZ F Pint.21/24	8 meses	16 meses	25 meses	% colofonia
8 meses	1,00	0,89	0,90	0,75
16 meses	0,89	1,00	0,94	0,93
25 meses	0,90	0,94	1,00	0,95
% colof.	0,75	0,93	0,95	1,00

vinílica permitieron lograr un período de protección más prolongado.

Con respecto a las pinturas a base de TBTF se observó que mostraban signos de agotamiento luego de 8 meses de inmersión. En el análisis químico de la película de las pinturas ensayadas se determinó un contenido de TBTF remanente muy bajo, lo que justifica la rápida disminución de la bioactividad; es así como luego de 16 meses de inmersión sólo la muestra 16 cumplió con las exigencias del ensayo. Su alta solubilidad en agua de mar (6 ppm) [10] y la baja resistencia a la abrasión de la película de las diferentes muestras (Tabla IV) explican la disminución de espesor y el prematura agotamiento.

### **Matrices de correlación**

En lo relativo a **brillo (parte emergente)** es posible la aplicación de las matrices de correlación [9] a los valores observados de brillo inicial y a los 8, 16 y 25 meses de inmersión, respecto del contenido de resina vinílica VYHH plastificado.

Los coeficientes de las matrices A' a F' (Tabla VI) permiten, para la parte emergente del panel ensayado, relacionar la retención de brillo (en el ensayo de envejecimiento por exposición en balsa experimental) con la composición del ligante. En los diferentes valores determinados en las inspecciones a lo largo del ensayo existe una clara vinculación entre brillo y contenido de resina VYHH; esto está expresado en los altos coeficientes de correlación determinados en cada observación.

A fin de establecer la influencia de las diferentes variables de formulación estudiadas sobre la **bioactividad en balsa experimental (parte sumergida)** se calcularon los respectivos coeficientes de correlación (Tabla VII).

Con respecto a las pinturas pigmentadas con TPTF solo y TBTF (matrices A, B, E y F), se corrobora a través de los altos coeficientes de correlación obtenidos la relación que existe entre fijación y velocidad de disolución del ligante, expresada esta última a través del contenido de la resina colofonia.

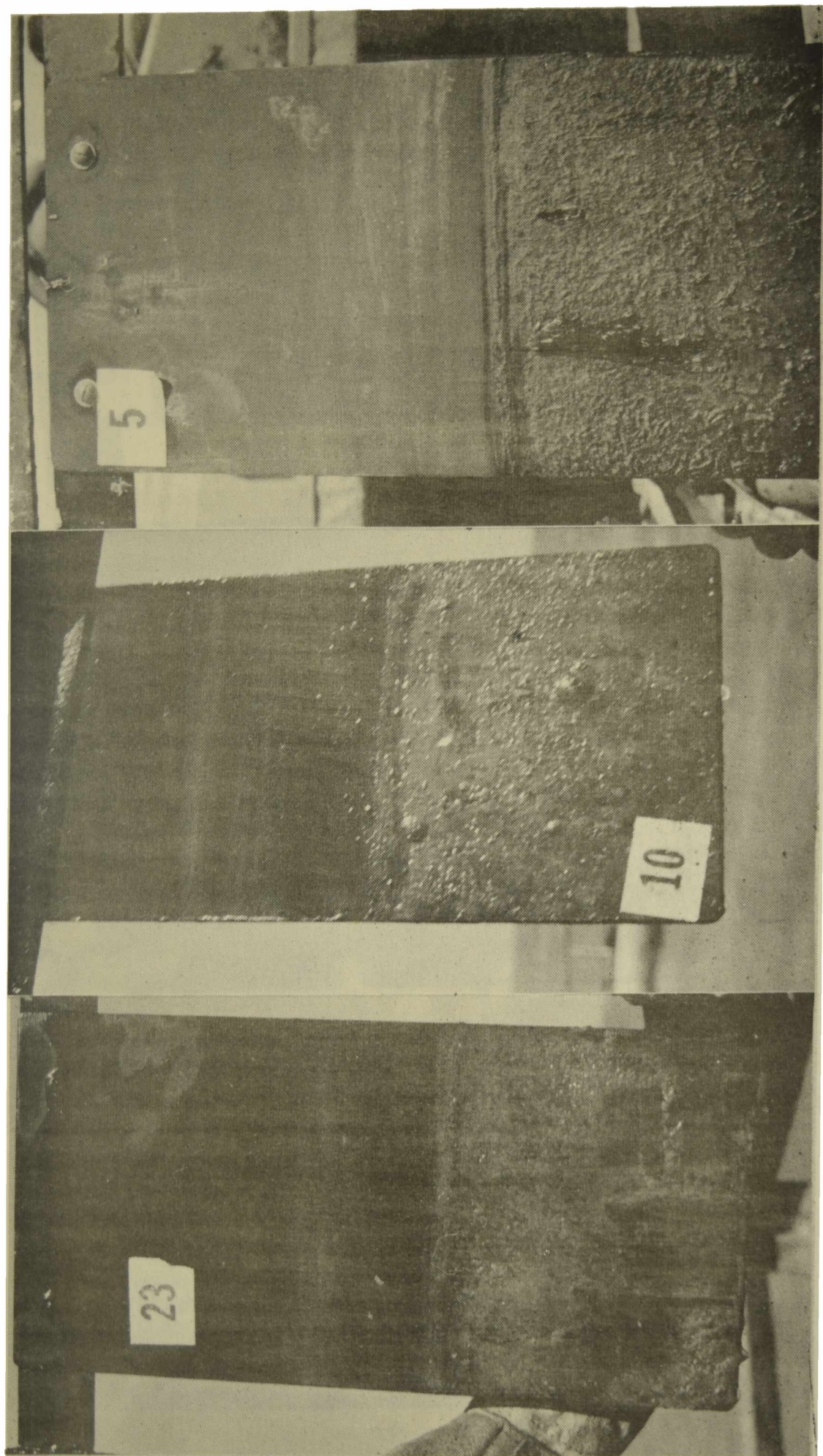
En el caso de las muestras basadas en la mezcla TPTF/TBTO (matrices C y D), sólo para el período de 8 meses de inmersión se observó una significativa correlación entre bioactividad y contenido porcentual de resina colofonia en la composición.

### **BIBLIOGRAFIA**

- [1] Weast, R. C.- **Handbook of Chemistry and Physics**, 51st Ed. Ohio, EE.UU., (1971).
- [2] Johnsen, S., Rendbaeck, V.- **Proc. 4th Int. Congress on Marine Corrosion and Fouling**, Antibes - Juan Les Pins, France, 271 (1976).
- [3] De la Court, F.H. de Vries, H.J., **Proc. 4th Int. Congress on Marine Corrosion and Fouling**, Antibes - Juan Les Pins, France, 113 (1976).

- [4] Garret, M.D.- **Pigment Handbook**, Vol. 1, 728, Patton Ed.- Wiley & Sons, EE.UU. (1973).
- [5] Giúdice, C.A., Benítez, J.C., Rascio, V., Presta, M.- **J. Oil Chem. Assoc.**, 63, (4), 153 (1980).
- [6] Giúdice, C.A., Benítez, J.C., Rascio, V.- **Rev. Iberoamericana de Corrosión y Protección**, Número Extraordinario, 14, 290 (1983).
- [7] Bastida, R. et al.- **Corrosión y Protección**, 8 (8-9), 11 (1977).
- [8] Bastida, R., Lichtschein, V.- **Corrosión y Protección**, 10 (3-4), 7 (1979).
- [9] Benítez, J.C., Giúdice, C.A., Rascio, V.- **J. Chem. Tech. Biotech.**, 35A (8), 387 (1985).
- [10] Ghanem, N., Abd El Malek, M.- **J. Paint Technol.**, 51 (652), 29 (1979).
- [11] Lorenz, J.- **J. Oil Color Chem. Assoc.**, 56 (8), 369 (1973).
- [12] De la Court, F.H.- **Bulletin de Liaison du COIPM**, N° 14, 1-34 (1983).





**Figura 2.- Paneles correspondientes a 16 meses de inmersión: panel 23, pintura a base de TPTF; panel 10, a base de TPTF + TBTO; y panel 5, a base de TBTF**





**Figura 3.- Paneles correspondientes a 25 meses de inmersión; panel 11, pintura a base de TPTF; panel 27, a base de TPTF + TBFO; y panel 9, a base de TBTF**



**PINTURAS ANTIINCRUSTANTES DE MATRIZ SOLUBLE  
TIPO ALTO ESPESOR ("HIGH BUILD")**

**V. Rascio\*, C. A. Giúdice\*\* y B. del Amo\*\*\***

- \* Director del CIDEPINT y Miembro de la Carrera del Investigador Científico del CONICET.**
- \*\* Responsable del Area Planta Piloto del CIDEPINT y Miembro de la Carrera del Investigador Científico del CONICET.**
- \*\*\* Miembro de la Carrera del Investigador Científico del CONICET.**



## SUMMARY \*

Characteristics and properties of experimental high-build soluble matrix antifouling paints were studied in this paper. Thixotropic samples were elaborated with WW rosin and grade 10 chlorinated rubber as binder, using red cuprous oxide as main toxicant and zinc oxide as reinforcing toxicant. Non thixotropic reference samples having the same composition but with grade 20 chlorinated rubber in the formulation were also prepared. 2.0 and 1.0 per cent of rheological additive were employed for high-build and conventional formulations, respectively.

Paints were tested to determine bioactivity by means of raft and ship trials. Films of 50-60  $\mu\text{m}$  thicknesses were obtained, with the aim to establish the influence of this variable on the antifouling characteristics of the elaborated products.

Good antifouling protection was obtained with some of the samples during periods of 14, 26 and 36 months, in the case of the raft panels and 25 months for the paints applied on the ship hull.

\* Rascio, V., Giúdice, C. A. & del Amo, B.- High-build soluble matrix antifouling paints. CIDEPINT-Anales, 239 (1988).



## INTRODUCCION

La corrosión de las estructuras metálicas sumergidas en agua de mar y las incrustaciones biológicas que se depositan sobre las mismas obligan a encarar periódicamente la limpieza y el mantenimiento de los cascos de embarcaciones, apoyos de estructuras fuera de costa, etc.

Es un hecho conocido la influencia que ejerce la incrustación de los organismos del "fouling" sobre las condiciones operativas de los buques, alterando la continuidad del revestimiento protector, acelerando los procesos de corrosión, y provocando una merma de velocidad o un aumento de consumo de combustible por la rugosidad que produce.

La necesidad de resolver este problema de la forma más efectiva posible impulsa investigaciones a fin de obtener productos de larga vida útil, compatibles con los aspectos económicos involucrados.

Una pintura antiincrustante eficiente debe prevenir la fijación del "fouling" durante lapsos prolongados [1-6]. En un producto de tipo matriz soluble la velocidad de liberación del tóxico, que define el poder biocida, puede ser controlada tanto por el contenido de dicha sustancia en la película como también por la velocidad de disolución de la matriz. El contenido de tóxico puede ser variado entre límites muy amplios y la pintura mantendrá su efectividad si se ajusta correctamente la velocidad de disolución del ligante. De esa manera se logrará disponer sobre la superficie de la película la concentración de tóxico requerida para repeler las larvas del "fouling".

Estudios previos realizados sobre este problema [7-8] permitieron llegar a la conclusión que pinturas eficaces y más confiables incluyen ligantes con alta velocidad de disolución en agua de mar. Sin embargo, para períodos prolongados de inmersión, la película se agota parcialmente y comienza a verificarse el proceso de fijación de organismos incrustantes.

Un aumento de la vida útil de estos productos puede lograrse aplicando un mayor espesor de película de pintura antiincrustante (p. ej. 100-120  $\mu\text{m}$ ) en lugar del espesor empleado habitualmente (50-60  $\mu\text{m}$ ). Este propósito puede obtenerse empleando mayor número de manos de un producto convencional o con una capa de pintura tixotrópica ("high-build").

La incorporación de un aditivo reológico le imparte a la pintura propiedades particulares, lo que permite lograr un producto con satisfactoria resistencia al escurrimiento durante la aplicación, que proporciona alto espesor de película por mano (y en consecuencia alto poder cubritivo), adecuada nivelación, buenas propiedades de pintabilidad y correcta adhesión.

El objetivo del presente trabajo es evaluar la influencia de diversas variables de formulación sobre el poder biocida de este tipo de

**TABLA I**  
**COMPOSICION DE LAS PINTURAS ANTIINCRUSTANTES (g/100 g)**

Pintura .....	1	2	3	4	5	6
Oxido cuproso rojo .....	25,3	25,3	20,2	20,3	25,4	25,2
Oxido de cinc .....	2,5	2,5	2,0	2,0	2,5	2,5
Carbonato de calcio .....	24,1	16,1	29,7	21,6	24,0	16,2
Colofonia WW .....	13,9	18,1	13,9	18,1	12,1	15,8
Caucho clorado (*) .....	6,9	9,1	6,9	9,1	8,1	10,6
Parafina clorada 42 % ...	3,5	4,6	3,5	4,6	4,0	5,3
Aditivos .....	0,3	0,4	0,3	0,3	0,5	0,4
Disolv. y diluyentes .....	23,5	23,9	23,5	24,0	23,4	24,0
Relación colofonia/cau- cho clorado .....	2/1	2/1	2/1	2/1	1,5/1	1,5/1

Pintura .....	7	8	9	10	11	12
Oxido cuproso rojo .....	20,1	20,2	25,3	25,4	20,1	20,1
Oxido de cinc .....	2,0	2,0	2,5	2,5	2,0	2,0
Carbonato de calcio .....	29,3	21,2	24,1	16,1	20,3	21,4
Colofonia WW .....	12,1	15,8	9,7	12,6	9,7	12,6
Caucho clorado (*) .....	8,1	10,6	9,7	12,6	9,7	12,6
Parafina clorada 42 % ...	4,0	5,3	5,0	6,5	5,0	6,5
Aditivos .....	0,4	0,3	0,3	0,4	0,3	0,4
Disolv. y diluyentes .....	24,0	24,6	23,4	23,9	23,9	24,4
Relación colofonia/cau- cho clorado .....	1,5/1	1,5/1	1/1	1/1	1/1	1/1

(\*) Las pinturas antiincrustantes tipo "high build" se elaboraron con caucho clorado grado 10 y 2,0 % de aditivo tixotrópico; las pinturas antiincrustantes convencionales se prepararon con caucho clorado grado 20 y 1,0 % de aditivo reológico.

pinturas, en relación con el de productos de comportamiento conocido, no tixotrópicos, estudiados previamente.

## **PARTE EXPERIMENTAL**

### **Composición de las muestras**

Todos los productos estudiados son de tipo matriz soluble (Tabla I). Fueron elaborados empleando resina colofonia WW como material soluble formador de película y caucho clorado grado 10 como regulador de la velocidad de disolución. En las pinturas no tixotrópicas empleadas como testigo se utilizó para dicho fin caucho clorado grado 20.

Se ensayaron las relaciones resina colofonia/caucho clorado 2/1, 1,5/1 y 1/1 en peso; con la primera de dichas relaciones se obtiene el ligante con mayor velocidad de disolución en agua de mar.

Para lograr una película de adecuadas propiedades fisicomecánicas el caucho clorado fue plastificado con parafina clorada 42 % (relación resina/plastificante 70/30 en peso).

A fin de estudiar la influencia del contenido de ligante se seleccionaron dos niveles: 24,3 y 31,8 % en peso sobre la pintura.

Como tóxico fundamental se empleó el óxido cuproso rojo, debido a su comprobada acción letal sobre los organismos incrustantes [9-11], en la proporción de 20,2 y 25,3 % sobre la pintura. Como tóxico de refuerzo se utilizó óxido de cinc (10 % en peso con respecto al tóxico fundamental).

Se empleó como aditivo reológico aceite de ricino hidrogenado estabilizado (castor oil). A cada muestra de las pinturas tipo alto espesor se le incorporó 2 % en peso de este aditivo, mientras que a las convencionales se le agregó 1 %.

### **Preparación de las pinturas**

La elaboración de las muestras se llevó a cabo en un molino de bolas de 28 litros de capacidad total, ajustando las condiciones operativas de modo de lograr una buena dispersión de los pigmentos [12-13] reduciendo al mínimo la reacción entre el ácido abiético de la resina colofonia y los compuestos de cinc, calcio y cobre ( $\text{Cu}^{2+}$ ) presentes [14-15].

El aditivo reológico fue incorporado a cada una de las muestras en forma de gel, luego de finalizada la dispersión de los pigmentos. La operación se llevó a cabo en un equipo de alta velocidad, termostalizando el sistema a 40-45°C.

El gel fue preparado previamente dispersando el aditivo en xileno (15 % en peso) mediante la aplicación de un esfuerzo de corte y trabajando a 40-45°C, hasta alcanzar una estructura coloidal estable.

**TABLA II**  
**FIJACION DE "FOULING" EN EL ENSAYO EN Balsa**  
**(14, 26 y 36 meses de inmersión)**

Pintura .....	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
<b>Producto "high build":</b>												
14 meses (100-120 $\mu\text{m}$ ) .....	0	0	0-1	0	0	0	0-1	0	0-1	0	0-1	0-1
26 meses (100-120 $\mu\text{m}$ ) .....	0	0	0-1	1	0	0-1	1	0-1	1	0-1	1	1
36 meses (100-120 $\mu\text{m}$ ) .....	0	0	1-2	1-2	0-1	1	3	2	2	1-2	3	2-3
<b>Producto convencional:</b>												
14 meses (50-60 $\mu\text{m}$ ) .....	0-1	1-2	1	1-2	0-1	2	1	1-2	0	0-1	0-1	0-1
14 meses (100-120 $\mu\text{m}$ ) .....	0	0	0-1	0-1	0	0	0-1	0-1	0-1	0	0	0
26 meses (50-60 $\mu\text{m}$ ) .....	2-3	3-4	3-4	4	1-2	2-3	2-3	3-4	0-1	1	1	0-1
26 meses (100-120 $\mu\text{m}$ ) .....	0	0	1	1	0-1	0-1	1	1	1	0	1	0
36 meses (50-60 $\mu\text{m}$ ) .....	4-5	5	5	5	3-4	4-5	4	5	3-4	4	4-5	5
36 meses (100-120 $\mu\text{m}$ ) .....	0-1	0	2	1-2	1	1	2-3	2	1-2	1-2	2-3	2

## Ensayos de inmersión

La capacidad antiincrustante de las muestras (poder biocida) fue evaluada en el medio natural (agua de mar), empleando para tal fin una balsa experimental. Las pinturas con mayor contenido de tóxico (25,3 % en peso) fueron ensayadas también sobre la carena de una embarcación de la Armada Argentina.

Para la experiencia en balsa se utilizaron chapas de acero SAE 1010, arenadas a grado ASa 2½ (SIS 05 59 00/67). Los paneles se protegieron con una pintura anticorrosiva (120-150 µm de película seca) y un sellador (40-50 µm), ambos de eficacia comprobada en experiencias anteriores. Sobre dichas pinturas se aplicaron las diferentes muestras experimentales, con espesores de 100-120 µm en el caso de los productos tipo alto espesor (1 capa) y de 50-60 ó 100-120 µm (según el número de manos) en el de las pinturas convencionales. El tiempo de secado entre manos fue de 24 horas, dejándose transcurrir igual lapso luego de la última capa, antes de la inmersión.

La balsa fue fondeada en la Base Naval Puerto Belgrano (38°54'S y 62°06'W), zona de condiciones hidrológicas y biológicas conocidas [16-18].

Las inspecciones se realizaron a los 14, 26 y 36 meses, lapso en el cual estuvieron involucrados tres períodos de intensa actividad biológica de los organismos del "fouling" (primavera-verano).

Para el ensayo en servicio se procedió a lavar con agua a presión la carena de la embarcación seleccionada, se realizaron retoques en diversas zonas con pintura anticorrosiva y luego se aplicó una mano del sellador. Ambos productos tenían composición similar a la de los aplicados en los paneles de la balsa.

Las zonas pintadas (paneles de 16 m<sup>2</sup> cada uno) se dispusieron a ambos costados de la carena, desde la línea de flotación hasta las aletas antirrolido. En servicio sólo se aplicaron las formulaciones 1, 2, 5, 6, 9 y 10, tixotrópicas y convencionales. En el primer caso se utilizó soplete tipo "airless" y en el segundo soplete con aire comprimido; en ambos casos la operación estuvo a cargo de operadores expertos y el tiempo de secado fue similar al de los paneles de la balsa.

Esta experiencia en servicio se prolongó durante 25 meses, durante los cuales la embarcación navegó en mar abierto o estuvo fondeada en un lugar próximo al de la balsa experimental, lo cual aseguró similares características en cuanto a factores abióticos y "fouling".

## RESULTADOS

El comportamiento de las pinturas antiincrustantes fue evaluado mediante la escala de fijación ya mencionada en anteriores publicaciones: 0, superficie exenta de "fouling"; 0-1, muy poco; 1, poco; 2, escaso; 3, regular; 4, abundante; 5, superficie completamente incrustada.

Los valores de fijación sobre los paneles de la balsa o sobre la carena de la embarcación se indican en las Tablas II y III, respectivamente.

**TABLA III**

**FIJACION DE "FOULING" EN LA CARENA DE UNA EMBARCACION  
DE LA ARMADA ARGENTINA  
(25 meses de inmersión)**

Pintura *	1	2	5	6	9	10
<b>Producto "high build":</b>						
Babor .....	0	0	0	0-1	0-1	0
Estribor .....	0	0	0-1	0	0	0
<b>Producto convencional:</b>						
Babor .....	0	0	0-1	0	0-1	0
Estribor .....	0	0-1	0	0-1	0-1	0-1

\* El espesor de película varió entre 90 y 110  $\mu\text{m}$ .

Se consideró el valor 1 (poco) como el máximo admisible para calificar una pintura como de bioactividad aceptable (80 % de eficiencia).

En todos los casos las observaciones se completaron con registros fotográficos en color, lo que permitió comparar los resultados obtenidos en las diferentes etapas y unificar el criterio de calificación.

En el ensayo en balsa, luego de 14 meses de inmersión, los resultados obtenidos indicaron que el espesor de película había influido decisivamente en el comportamiento de las formulaciones. Las muestras tipo alto espesor y las convencionales aplicadas con espesores de 100-120  $\mu\text{m}$  cumplieron con los requerimientos del ensayo (fijación 0 ó 0-1), mientras que las últimas citadas, con espesores de 50-60  $\mu\text{m}$ , manifestaron un poder biocida inferior (fijación entre 0 y 2). En el caso de los productos elaborados con ligantes con una relación resina colofonia/caucho clorado 2/1 y 1,5/1 (mayor velocidad de disolución) y con el menor espesor de película se notaron zonas de completo desgaste, lo que permitió la fijación de "fouling" en las mismas.

Al cabo de 26 meses de inmersión la influencia del espesor de película se acentuó, con fijación sensiblemente mayor en los paneles de menor espesor y fundamentalmente en los productos con mayor velocidad de disolución (relación colofonia/caucho clorado 2/1 y 1,5/1).

Se debe remarcar que en el caso de las pinturas tipo "high build" y en las convencionales aplicadas con el espesor más alto, en todos los casos se obtuvo un satisfactorio poder antiincrustante (0, 0-1 ó 1).

En la observación final (36 meses) de la experiencia en balsa se pudo constatar que en los paneles de pinturas convencionales con menor espesor de película, la fijación había aumentado significativamente. Las mismas pinturas, aplicadas con un espesor de película de 100-120  $\mu\text{m}$  mostraron, en algunos casos, elevado poder biocida. Al respecto se deben citar en primer término las pinturas 1 y 2 (mayor relación colofonia/caucho clorado, mayor contenido de tóxico), seguidas luego por las formulaciones 5 y 6 (relación 1/1 y mayor contenido de tóxico), que también cumplieron el ensayo (fijación 0-1 ó 1).

En el ensayo en la carena del navío de la Armada, tanto en las pinturas tipo "high-build" como en las formulaciones convencionales aplicadas con espesores de película de 90-110  $\mu\text{m}$ , se observó buen poder biocida, sin fijación o con muy poco "fouling" (0 ó 0-1) luego de 25 meses de inmersión. No se registró influencia de ninguna de las otras variables consideradas en este estudio.

## CONCLUSIONES

1. En el caso de la importante influencia del espesor de película sobre la eficiencia de las pinturas, fundamentalmente en aquéllas formulaciones elaboradas con los ligantes de mayor velocidad de disolución (relaciones colofonia/caucho clorado 2/1 y 1,5/1 en peso) es necesario remarcar la trascendencia del empleo de las pinturas tipo "high-build". Estas formulaciones permitieron obtener espesores de película seca de 100-120  $\mu\text{m}$  con una sola mano (aplicación sistema airless), lo cual representa una importante economía de mano de obra. Las pinturas formuladas resultaron aptas para la prevención de las incrustaciones biológicas por un período mínimo de 25 meses, no habiéndose continuado la experiencia por la necesidad de entrada de la embarcación a dique seco por problemas ajenos a la protección antiincrustante ó 36 meses en balsa (ensayo estático). En el caso de las muestras 1, 2, 5 y 6, de acuerdo a los espesores remanentes al final de la experiencia, cabría esperar efectiva acción tóxica durante un lapso mayor.

2. Las variables velocidad de disolución del ligante y contenido de pigmento son importantes. La primera por cuanto es factor determinante de la puesta en libertad del veneno, aspecto esencial en cuanto al poder biocida de la pintura y al lapso de mantenimiento del mismo cuando la misma protege una superficie sumergida en el mar. La cantidad de tóxico también tiene, en última instancia importancia con respecto al tiempo total de protección (un contenido de 20 % sobre la pintura significa un compromiso razonable entre calidad y economía).

3. Las pinturas tipo alto espesor formuladas presentaron buena resistencia al escurrimiento ("sagging") durante la aplicación, buen nivelado de la película y adecuadas características de pintabilidad.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CIC), al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), al Servicio Naval de Investigación y Desarrollo (SENID), a la Dirección de Unidades Navales de la Armada (DIUN) y al personal del Laboratorio de Talleres Generales de la Base Naval Puerto Belgrano, por el apoyo prestado para la realización de este trabajo.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] Barnes, H. J.- **Iron and Steel Institute**, 175. London, June (1948).
- [2] Bureau of Ships, Navy Department.- **Marine Fouling and its Prevention**. Woods Hole Oceanographic Institution, Woods Hole, Massachusetts (1952).
- [3] Devoluy, R., Nowacki, L. J., Fink, F. W.- **Marine Technology**, 4 (2), 189 (1967).
- [4] van Londen, A. M.- Treatment and Protection of Ships Hulls. **Fairplay Int. Shipping J.**, Nov. (1971).
- [5] de la Court, F. H., de Vries, H. J.- **Progress in Organic Coatings**, 1, 375 (1973).
- [6] Herbert, P. A., Bowerman, D. F., Ford, K. S.- **J. Paint Technol.**, 47 (1), 48 (1975).
- [7] Giúdice, C. A., del Amo, B., Benítez, J. C.- **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, 64 (1), 12 (1981).
- [8] Giúdice, C. A., del Amo, B., Rascio, V., Sánchez, R.- **J. Coat. Technology**, 55 (697), 23 (1983).
- [9] Rascio, V., Giúdice, C. A., Benítez, J. C., Presta, M.- **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, 61 (10), 383 (1978).
- [10] Rascio, V., Giúdice, C. A., Benítez, J. C., Presta, M.- **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, 62 (8), 282 (1979).
- [11] Giúdice, C. A., Benítez, J. C., Rascio, V.- **Revista Iberoamericana de Corrosión y Protección**, XV (1), 16 (1984).
- [12] Giúdice, C. A., Benítez, J. C., Rascio, V., Presta, M.- **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, 63 (4), 153 (1980).
- [13] Giúdice, C.A., Benítez J. C., del Amo, B.- **Proc. 6th Int. Congress on Marine Corrosion and Fouling**, Vol. II, Marine Biology, 283 (1984).
- [14] Giúdice, C. A., del Amo, B., Benítez, J. C.- **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, 64 (1), 12 (1981).
- [15] Giúdice, C. A., del Amo, B., Rascio, V., Sánchez, R.- **J. Coatings Technology**, 55 (697), 23 (1983).

- [16] Bastida, R., Spivak, E., l'Hoste, S. G., Adabbo, H. E.- **Corrosión y Protección**, **8** (8-9), 11 (1977).
- [17] Bastida, R., l'Hoste, S. G., Spivak, E., Adabbo, H. E.- **Corrosión y Protección**, **8** (8-9), 33 (1977).
- [18] Bastida, R., Lichtschein, V.- **Corrosión y Protección**, **10** (3), 7 (1979).



**ESTUDIO POTENCIOMETRICO CON ELECTRODO DE COBRE  
EN SOLUCIONES ACUOSAS DE PERCLORATO CUPRICO  
CONTENIENDO CLORURO**

**PROPUESTA DE UN MODELO DE REACCION PARA EL  
ELECTRODO DE COBRE**

**R. Romagnoli y V. F. Vetere\***

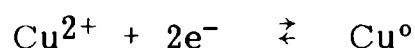
\* Responsable del Area Estudios Electroquímicos aplicados a problemas de Corrosión y Anticorrosión del CIDEPINT.



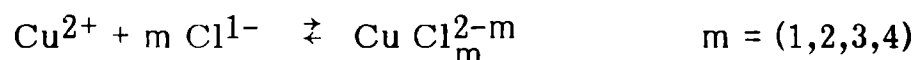
## SUMMARY\*

Metallic electrodes are widely used in potentiometric analysis. However, in most of the cases, the reaction mechanism remains unknown; this causes the electrode to be out of service. Many of these metallic electrodes are covered with insoluble films (salts or oxides) or show complex equilibriums at the interface when were used in a particular medium. From other point of view, these electrodes can undergo corrosion processes because of atmospheric oxygen or as a consequence of the presence of equilibriums among ions in different oxidation states. This last fact causes redox reactions taking place at the electrode-solution interface. Each one of the above mentioned features produces a particular and definite electrode potential response.

It was suggested that copper electrode, in the presence of cupric ions can be described by the equation:

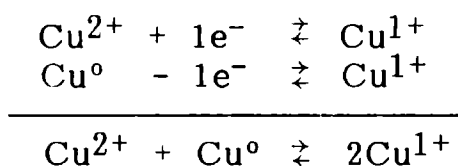


and when chloride ions are added, by the following:



The electrode potential will vary according to chloride ion concentration.

The aim of this work is to establish that:



is the fundamental electrode reaction, both in the presence or in the absence of chloride, instead of the previously mentioned equation.

This would imply that the copper electrode is a mixed electrode, and it is not a "first kind" electrode. It would also be true that ionic concentrations, cupric ion concentration and cuprous ion concentration, are related through a constant value.

In this paper, it was presented a potentiometric study of the system copper-cupric perchlorate-sodium chloride-distilled water, using the previous corrosion reaction and taking into account that cupric and cuprous ions are involved in complex equilibriums with chloride ions.

From the stoichiometric value for the equilibrium constants and the determination of number and type of complex species at the electrode-solution interface, it may be predicted the theoretical potential response of the copper electrode when chloride ion concentration is varied. These theoretical results are compared with experimental values.

From the experimental results, the following conclusions were

outlined:

a) There exists great accordance between theoretical and experimental values of the electrode potential, especially for 0,1 M perchlorate solutions.

b) Copper electrode in the presence of cupric ions is a mixed electrode; when chloride ion is added to the system cuprous species are stabilized.

c) The only complex anion which has influence on the electrode potential is  $\text{CuCl}_2^-$ . Other complex cuprous anions and the cupric complex cation do not influence the value of the electrode potential.

d) The electrode response does not depend on the concentration of cupric complex ions; but it does depend on the concentration of cuprous compounds for chloride concentrations greater than 0,01 M. At high chloride concentrations the electrode becomes reversible towards  $\text{CuCl}_2^-$ .

e) The copper electrode sensitivity towards cuprous ion is enhanced by chloride ions; concentrations of about  $10^{-9}$  M were detected.

f) It is impossible to determine the stability constant of  $\text{CuCl}^{1+}$  by means of potentiometric techniques because of the equilibrium constant of the complex anion  $\text{CuCl}_2^-$  and the solubility product constant of  $\text{CuCl}$  are of much more significance than the mentioned constant. The determination would be seriously affected by error.

g) This procedure is absolutely general; it may be applied to every electrode in a predetermined medium and it does no matter whether complex anions or precipitates are formed at the electrode surface.

\* Romagnoli, R. & Vetere, V.- Potentiometric study with copper electrode in aqueous solutions of cupric perchlorate containing chloride. Proposal of a reaction model for copper electrode. CIDEPINT-Anales, 255 (1988).

## INTRODUCCION

Los electrodos metálicos se usan intensamente en química analítica, en potenciometría directa e indirecta. Sin embargo, en la mayoría de los casos no se conoce cabalmente el modelo de reacción del electrodo, lo cual impide un mejor aprovechamiento del método. Además, en muchos casos se forman sobre el electrodo películas insolubles de sales u óxidos que complican el seguimiento de la respuesta del electrodo en un medio particular. Por ejemplo, el electrodo de cobre en soluciones aireadas presenta sobre su superficie una película formada por óxido cuproso y óxido cúprico luego de 24 horas de exposición. Si dicho electrodo, en cambio, se usa en soluciones alcalinas que contengan aniones tales como perclorato, sulfato, nitrato, etc., se forma sobre su superficie una película de sales básicas. Por otro lado, al usar el electrodo en medios complejantes, en la interfase electrodo-solución aparecerán equilibrios de formación de especies complejas que influirán en la respuesta del electrodo según su constante de estabilidad.

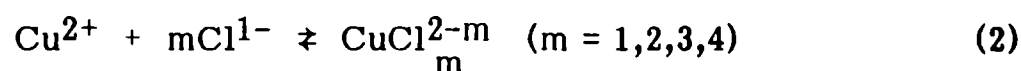
Casi todos los electrodos que se usan en mediciones potenciométricas pueden sufrir reacciones de corrosión por varias causas. Como todas las medidas potenciométricas se efectúan en atmósfera de laboratorio, el oxígeno del aire puede producir una reacción de corrosión sobre la superficie de aquél. Esto limita el rango de concentraciones donde es útil el electrodo.

Otra causa que hace que el electrodo experimente reacciones de corrosión es la existencia de equilibrios entre iones en diferentes estados de oxidación, del mismo o de otros metales. Esto hace que se produzcan reacciones redox en la interfase electrodo-solución que determinan el potencial del electrodo,

Volviendo a considerar el caso del electrodo de cobre, la reacción electroquímica que normalmente se utiliza para interpretar la respuesta del electrodo en presencia de ion cúprico es [1-3]:

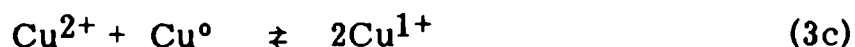
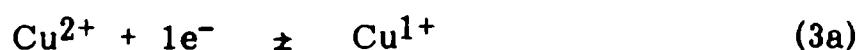


y en presencia de cloruro:



Esto indicaría que el electrodo variará su potencial de acuerdo a la concentración de cloruro, por formación de los cuatros complejos descritos.

El objeto de este trabajo es proponer como reacción fundamental del electrodo de cobre en presencia de iones  $\text{Cu}^{2+}$  la representada por la ecuación:



No existe un criterio definido acerca de cual es la reacción de electrodo en el potencial de equilibrio y mucho menos acerca de cuál es la etapa determinante de la misma [4-9]. Sin embargo, últimamente se están realizando estudios acerca de los procesos espontáneos sobre superficies de cobre metálico en contacto con ion cúprico, en diferentes medios [7-8,10-13]. En estos casos se ha detectado la presencia de ion Cu(I) en la interfase electrodo-solución. No hay acuerdo entre los diferentes autores acerca de si la concentración de ion Cu(I) depende de la concentración de ion cúprico y se han propuesto diversas interpretaciones acerca de lo que ocurre en esas interfases, según la composición del medio [7,9-11,13-17].

Si se acepta como reacción del electrodo de cobre en presencia de ion cúprico la representada por la ecuación (3), el electrodo de cobre resultaría un electrodo mixto y no un electrodo de primera especie. En consecuencia, el electrodo se corroe, en ausencia de aire, por la acción de los iones  $\text{Cu}^{2+}$  presentes. Además, en todo momento se cumple la relación:

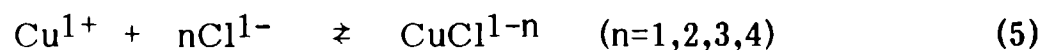
$$\frac{(\text{Cu}^{1+})^2}{(\text{Cu}^{2+})} = K_r \quad (4)$$

donde  $K_r$  es una constante de reproporcionamiento.

Esto implica que siempre habrá una concentración de ion cuproso en equilibrio con una determinada concentración de ion cúprico, de manera que satisfaga la relación anterior. La reacción de corrosión del electrodo de cobre indicada en la ecuación (3) puede ser desplazada hacia la derecha o hacia la izquierda por la acción de agentes complejantes que estabilicen alternativamente a uno u otro ion. Para poder expresar en forma cuantitativa este desplazamiento sería necesario conocer el valor de  $K_r$  y los valores de las constantes de estabilidad de los complejos formados.

Los estudios potenciométricos con electrodo de cobre en medios que contienen ion cúprico e ion cloruro son de antigua data [1,2] y su propósito fundamental ha sido determinar las constantes de estabilidad de los clorocomplejos del ion cobre ( $\text{Cu}^{2+}$ ). Estos trabajos consideraban como reacción de electrodo la representada por la ecuación (1). Los equilibrios de complejación del ion cúprico, fueron criticados por Schwing-Weill [18], ya que no tuvieron en cuenta la corrosión del cobre metálico por la presencia de cloruro en el medio. Los estudios potenciométricos más modernos de Moreau et al. [19,20], si bien presentan un cuadro complejo de reacciones electródicas, en ningún momento plantean como reacción fundamental de electrodo la que indica la ecuación (3).

En este trabajo se realizó un estudio potenciométrico del sistema cobre-perclorato cúprico-cloruro de sodio-agua, utilizando como reacción del electrodo de cobre la que ha sido mencionada previamente en la ecuación (3), y teniendo en cuenta que existe el equilibrio mencionado en la ecuación (2) y el siguiente:



Como se dijo previamente, es necesario conocer el valor de las constantes de estabilidad de todos los complejos formados y, además, los valores de n y de m para conocer el número de especies en solución. En el laboratorio se determinaron las constantes de estabilidad:

$K_r = 3,5 \times 10^{-6}$	por volumetría redox
$K = 8,4$	por conductimetría, para el complejo ( $\text{CuCl}^{1+}$ )
$K_2 = 5,7 \times 10^5$	por potencimetría, para el complejo ( $\text{CuCl}^{1-}$ )
$K_{ps} = 2,5 \times 10^{-7}$	por medidas de solubilidad, para la sal $\text{CuCl}_2$

Todas las determinaciones se realizaron en medios de acidez perclórica 1 M y fuerza iónica total 4M [21]. Es obvio que la constante que se obtuvo a partir de medidas conductimétricas no fue determinada en las condiciones de acidez y fuerza iónica mencionadas, pero puede ser calculada para ese valor de fuerza iónica total utilizando las expresiones adecuadas [22]. El resultado obtenido fue  $K = 7,60$  para las condiciones estipuladas.

En relación al valor que asume n existen discrepancias en la bibliografía revisada, asignándosele valores comprendidos entre 1 y 4 [20, 23-29]. El valor de m también es objeto de controversia habiéndosele asignado valores desde 1 hasta 4 [1, 29-31]. Las experiencias realizadas en el laboratorio arrojan valores de  $n = 1$  y  $2$  y  $m = 1$  [21]. Esto no quiere decir que las otras especies no existan, pero son irrelevantes en la determinación del potencial del electrodo.

Con estos datos se calculó, utilizando ecuaciones de balance de material, la concentración de las diferentes especies presentes en la interfase electrodo-solución, para cada concentración analítica de cloruro (Tablas I a IV). A partir de estos cálculos se determinó cual es la respuesta teórica de potencial del electrodo de cobre en el medio mencionado. Para ello se consideró que el potencial mixto (E) está dado por:

$$E = E^{\circ}_{\text{Cu}^{1+}/\text{Cu}^{\circ}} + a \log [\text{Cu}^{1+}] = E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{\circ}} + \frac{a}{2} \log [\text{Cu}^{2+}] = E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{\circ}} + \frac{a}{2} \log \frac{[\text{Cu}^{1+}]^2}{K_r} \quad (6)$$

$$a = 58,2$$

Luego se midieron los potenciales del electrodo de cobre en

TABLA I

DISTRIBUCION DE CONCENTRACIONES Y POTENCIAL DEL ELECTRODO DE COBRE PARA UNA SOLUCION DE PERCLORATO CUPRICO 0,01 M PARA EL CASO EN QUE SE FORMA CLORURO CUPROSO, QUE PUEDE DISOLVERSE PARCIALMENTE COMO ANION DICLOROCUPRATO (I)

$[Cl^{1-}]$	$[Cu^{1+}]$	$[Cu^{2+}]$	$[CuCl^{1+}]$	X	$C_L$	$Log[Cu^{1+}]$	$LogC_L$	$Log[Cl^{1-}]$	E(mv)
$10^{-4}$	$2,5 \times 10^{-3}$	1,79	-	-	-	-	-	-	-
$5 \times 10^{-4}$	$5,0 \times 10^{-4}$	0,071	$2,98 \times 10^{-4}$	-0,126	-	-	-	-	-
$10^{-3}$	$2,5 \times 10^{-4}$	0,018	$1,52 \times 10^{-4}$	-0,017	-	-	-	-	-
$5 \times 10^{-3}$	$5,0 \times 10^{-5}$	$7,14 \times 10^{-4}$	$3,00 \times 10^{-5}$	0,018	0,023	-4,30	-1,63	-2,30	+23,8
$10^{-2}$	$2,5 \times 10^{-5}$	$1,79 \times 10^{-4}$	$1,50 \times 10^{-5}$	0,020	0,030	-4,60	-1,53	-2,00	+6,2
$5 \times 10^{-2}$	$5,0 \times 10^{-6}$	$7,14 \times 10^{-6}$	$3,00 \times 10^{-6}$	0,020	0,070	-5,30	-1,16	-1,30	-34,5
$10^{-1}$	$2,5 \times 10^{-6}$	$1,79 \times 10^{-6}$	$1,50 \times 10^{-6}$	0,020	0,12	-5,60	-0,92	-1,00	-52,0
0,5	$5,0 \times 10^{-7}$	$7,14 \times 10^{-8}$	$3,00 \times 10^{-7}$	0,020	0,52	-6,30	-0,28	-0,30	-92,7
1	$2,5 \times 10^{-7}$	$1,79 \times 10^{-8}$	$1,50 \times 10^{-7}$	0,020	1,02	-6,60	$9 \times 10^{-3}$	0	-110,0

el medio en cuestión. Finalmente se construyeron las curvas E vs log  $C_L$  para los valores teóricos y para los valores experimentales de E, siendo  $C_L$  la concentración analítica de ligando. Esta curva presenta diversas zonas según cual sea la especie ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{1+}$ ,  $\text{CuCl}$  ó  $\text{CuCl}_2$ ) que defina el potencial del electrodo.

Los valores

$$E^\circ_{\text{Cu}^{1+}/\text{Cu}^0} = +274 \text{ mv (vs ECS)}$$

y

$$E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0} = +115 \text{ mv (vs ECS)}$$

se determinaron previamente [21], en las condiciones operativas mencionadas.

Quedaría así descrito el comportamiento del electrodo según las especies dominantes, a medida que va cambiando la concentración de cloruro y quedaría calificado el electrodo de cobre como un electrodo mixto y no como un electrodo de primera especie.

#### **ANALISIS TEORICO DE LA CURVA DE RESPUESTA DEL ELECTRODO A TRAVES DE ECUACIONES DE BALANCE DE MATERIAL PARA LAS ESPECIES INVOLUCRADAS**

En esta sección se tratará de encontrar una serie de ecuaciones de balance de material para las especies presentes en la interfase electrodo-solución, de modo tal que conociendo sus concentraciones se pueda predecir el potencial del electrodo. Para cada tramo de la curva E vs log  $C_L$  habrá un conjunto de ecuaciones de balance de material que permitirá estudiar las relaciones de concentración correspondientes según las reacciones descritas previamente.

En todos los tramos de la curva, se puede calcular el potencial del electrodo por la ecuación:

$$E = E^\circ_{\text{Cu}^{1+}/\text{Cu}^0} + 58,2 \log [\text{Cu}^{1+}] \quad (6)$$

Lo que ocurre es que la concentración de cuproso en la interfase sigue leyes de variación distintas según la concentración de cloruro en el medio.

El seguimiento de la respuesta del electrodo se hará considerando las siguientes instancias:

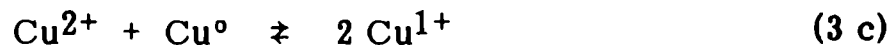
##### **a) Sólo se forman sales cuprosas no complejas y solubles:**

En este caso la reacción de electrodo es:

TABLA II

DISTRIBUCION DE CONCENTRACIONES Y POTENCIAL DE ELECTRODO DE COBRE PARA UNA SOLUCION DE PERCLORATO CUPRICO 0,01 M  
PARA EL CASO EN QUE SOLO SE FORMA EL ANION DICLOROCUPRATO (1)

[Cl <sup>1-</sup> ]	[Cu <sup>1+</sup> ]	[CuCl <sub>2</sub> <sup>-1</sup> ]	[Cu <sup>2+</sup> ]	[CuCl <sup>1+</sup> ]	X	C <sub>L</sub>	Log[Cu <sup>1+</sup> ]	Log[Cl <sup>1-</sup> ]	LogC <sub>L</sub>	E (mv)
5x10 <sup>-4</sup>	5,0x10 <sup>-4</sup>	7,16x10 <sup>-5</sup>	0,071	2,98x10 <sup>-4</sup>	-0,123	-	-3,30	-3,30	-	+81,9
10 <sup>-3</sup>	2,5x10 <sup>-4</sup>	1,43x10 <sup>-4</sup>	0,018	1,51x10 <sup>-4</sup>	-0,017	-	-3,60	-3,30	-	+99,4
5x10 <sup>-3</sup>	5,0x10 <sup>-5</sup>	7,11x10 <sup>-4</sup>	7,14x10 <sup>-4</sup>	3,00x10 <sup>-5</sup>	0,018	0,024	-4,30	-2,30	-1,62	+23,7
10 <sup>-2</sup>	2,5x10 <sup>-5</sup>	1,43x10 <sup>-3</sup>	1,79x10 <sup>-4</sup>	1,50x10 <sup>-5</sup>	0,018	0,031	-4,60	-2,00	-1,51	+ 6,3
5x10 <sup>-2</sup>	5,0x10 <sup>-6</sup>	7,11x10 <sup>-3</sup>	7,14x10 <sup>-6</sup>	3,00x10 <sup>-6</sup>	0,013	0,077	-5,30	-1,30	-1,11	-34,5
10 <sup>-1</sup>	2,5x10 <sup>-6</sup>	0,014	1,79x10 <sup>-6</sup>	1,50x10 <sup>-6</sup>	5,7x10 <sup>-3</sup>	0,133	-5,60	-1,00	-0,87	-51,9
0,25	5,6x10 <sup>-7</sup>	0,02	-	-	-	0,27	-6,25	-0,60	-0,57	-89,8
0,5	1,4x10 <sup>-7</sup>	0,02	-	-	-	0,54	-6,85	-0,30	-0,27	-124,7
1	3,5x10 <sup>-8</sup>	0,02	-	-	-	1,04	-7,46	0	0,02	-160,2
2	8,7x10 <sup>-9</sup>	0,02	-	-	-	2,04	-8,06	0,30	0,31	-195,1
3	3,9x10 <sup>-9</sup>	0,02	-	-	-	3,04	-8,41	0,48	0,48	-215,5
4	2,2x10 <sup>-9</sup>	0,02	-	-	-	4,04	-8,66	0,60	0,61	-230,0



y la concentración de cloruro es insuficiente como para precipitar cloruro cuproso. La constante de la reacción (3 c) es:

$$K_r = \frac{[\text{Cu}^{1+}]^2}{[\text{Cu}^{2+}]} \quad (4)$$

$$[\text{Cu}^{1+}] = (K_r [\text{Cu}^{2+}])^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

La concentración de ion cuproso en la interfase es independiente de la concentración de cloruro. La función  $E = f(C_L)$  es del tipo  $E = \text{constante}$ . El potencial del electrodo queda dado por:

$$E = E^{\circ}_{\text{Cu}^{1+}/\text{Cu}^0} + 58,2 \log K_r^{\frac{1}{2}} + 58,2 [\text{Cu}^{2+}]^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

Calculando E con esta ecuación resulta:

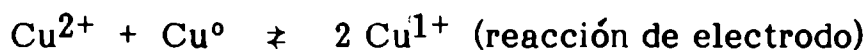
$$E = +57,0 \text{ mV para } \text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \text{ } 0,01 \text{ M}$$

y

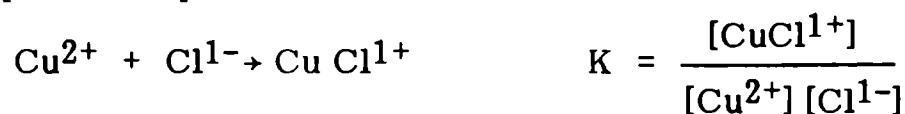
$$E = +86,1 \text{ mV para } \text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \text{ } 0,1 \text{ M}$$

**b) Sólo se forma un precipitado de cloruro cuproso.**

Las reacciones que se producen en la interfase son:



y el cobre cúprico en equilibrio



La ecuación de balance de material es:

$$C_A = C^{2+} + \frac{1}{2} C^{1+} + \frac{1}{2} X \quad (7)$$

donde:

- $C_A$  concentración analítica de cobre cúprico
- $C^{2+}$  concentración de todas las especies de cobre (II) solubles
- $C^{1+}$  concentración de todas las especies de cobre (I) solubles
- X fracción precipitada como cloruro cuproso

TABLA III  
DISTRIBUCION DE CONCENTRACIONES Y POTENCIAL DEL ELECTRODO DE COBRE PARA UNA SOLUCION DE PERCLORATO  
CUPRICO 0,1 M PARA EL CASO EN QUE SE FORMA CLORURO CÚPROSO QUE PUEDE DISOLVERSE  
PARCIALMENTE COMO ANION DICLOROCUPRATO (I)

$[Cl^{1-}]$	$[Cu^{1+}]$	$[Cu^{2+}]$	$[CuCl^{1+}]$	X	$C_L$	$\log [Cu^{1+}]$	$\log C_L$	$\log [Cl^{1-}]$	E(mv)
$10^{-4}$	$2,5 \times 10^{-3}$	1,79	-	-	-	-	-	-	-
$5 \times 10^{-4}$	$5,0 \times 10^{-4}$	0,071	$2,98 \times 10^{-4}$	0,057	0,058	-3,30	-1,24	-3,30	+81,9
$10^{-3}$	$2,5 \times 10^{-4}$	0,018	$1,52 \times 10^{-4}$	0,160	0,160	-3,60	-0,80	-3,00	+64,4
$5 \times 10^{-3}$	$5,0 \times 10^{-5}$	$7,14 \times 10^{-4}$	$3,00 \times 10^{-5}$	0,198	0,203	-4,30	-0,69	-2,30	+23,7
$10^{-2}$	$2,5 \times 10^{-5}$	$1,79 \times 10^{-4}$	$1,50 \times 10^{-5}$	0,200	0,210	-4,60	-0,68	-2,00	+6,16
$5 \times 10^{-2}$	$5,0 \times 10^{-5}$	$7,14 \times 10^{-6}$	$3,00 \times 10^{-6}$	0,200	0,250	-5,30	-0,60	-1,30	-34,5
$10^{-1}$	$2,5 \times 10^{-6}$	$1,79 \times 10^{-6}$	$1,50 \times 10^{-6}$	0,200	0,300	-5,60	-0,53	-1,00	-52,0
0,5	$5,0 \times 10^{-7}$	$7,14 \times 10^{-8}$	$3,00 \times 10^{-7}$	0,200	0,700	-6,30	-0,15	-0,30	-92,7
1	$2,5 \times 10^{-7}$	$1,79 \times 10^{-8}$	$1,50 \times 10^{-7}$	0,200	1,200	-6,60	0,08	0	-110,0

El factor  $\frac{1}{2}$  se justifica en la ecuación (7) pues por cada mol de ión cúprico que reacciona se forman dos moles de especies de Cu(I).

$$[\text{Cu}^{2+}] = [\text{Cu}^{1+}]^2 / K_p \quad (8)$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{K_p S^2}{K_p [\text{Cl}^{1-}]^2} \quad (9)$$

$$C^{2+} = [\text{Cu}^{2+}] + [\text{CuCl}^{1+}] \quad (10)$$

$$C^{2+} = [\text{Cu}^{2+}] + K [\text{Cu}^{2+}] [\text{Cl}^{1-}] \quad (11)$$

$$C^{2+} = [\text{Cu}^{2+}] (1 + K [\text{Cl}^{1-}]) \quad (12)$$

$$[\text{Cu}^{1+}] = K_p S / [\text{Cl}^{1-}] \quad (13)$$

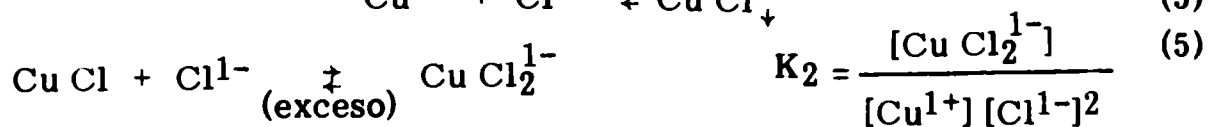
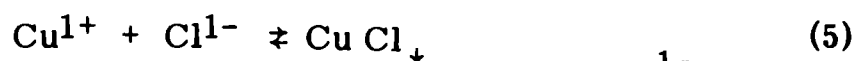
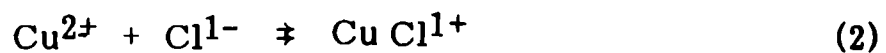
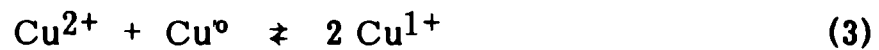
$$X = 2 (C_A - C^{2+}) - [\text{Cu}^{1+}] \quad (14)$$

$$C_L = [\text{Cu Cl}^{1+}] + X + [\text{Cl}^{1-}] \quad (15)$$

$$C_L = \text{Concentración analítica de ligando.}$$

**c) Se forma cloruro cuproso precipitado que se disuelve parcialmente como anión diclorocuprato (I).**

Las ecuaciones que interpretan el comportamiento del electrodo son:



En este caso sigue siendo válida la ecuación (7)

$$C_A = C^{2+} + \frac{1}{2} C^{1+} + \frac{1}{2} X \quad (7)$$

$$[\text{Cu}^{1+}] = \frac{K_{ps}}{[\text{Cl}^{1-}]} \quad (13)$$

pero las ecuaciones de balance para cada especie deben modificarse:

$$C^{1+} = [\text{Cu}^{1+}] + [\text{CuCl}_2^{1-}] \quad (16)$$

TABLA IV  
DISTRIBUCION DE CONCENTRACIONES Y POTENCIAL DEL ELECTRODO DE COBRE PARA UNA SOLUCION DE PERCLORATO  
CUPRICO 0,1 M PARA EL CASO EN QUE SOLO SE FORMA EL ANION DICLOROCUPRATO (I)

$[Cl^{1-}]$	$[Cu^{1+}]$	$[CuCl_2^{1-}]$	$[Cu^{2+}]$	$[CuCl^{1+}]$	X	$C_L$	$\text{Log}[Cu^{1+}]$	$\text{Log}[Cl^{1-}]$	$\text{Log } C_L$	E(mv)
$5 \times 10^{-3}$	$5,0 \times 10^{-5}$	$7,1 \times 10^{-4}$	$7,1 \times 10^{-4}$	$3,0 \times 10^{-5}$	0,198	0,204	-4,30	-2,30	-0,69	23,7
$10^{-2}$	$2,5 \times 10^{-5}$	$1,4 \times 10^{-3}$	$1,8 \times 10^{-4}$	$1,5 \times 10^{-5}$	0,198	0,211	-4,60	-2,00	-0,68	6,28
$10^{-1}$	$2,5 \times 10^{-6}$	0,014	$1,8 \times 10^{-6}$	$1,5 \times 10^{-6}$	0,186	0,314	-5,60	-1,00	-0,50	-51,9
0,2	$1,2 \times 10^{-6}$	0,029	$4,5 \times 10^{-7}$	$7,5 \times 10^{-7}$	0,171	0,429	-5,90	-0,70	-0,37	-69,4
0,3	$8,3 \times 10^{-7}$	0,043	$2,0 \times 10^{-7}$	$5,0 \times 10^{-7}$	0,157	0,563	-6,08	-0,52	-0,27	-79,9
0,5	$5,0 \times 10^{-7}$	0,071	$7,1 \times 10^{-8}$	$3,0 \times 10^{-7}$	0,128	0,772	-6,30	-0,30	-0,11	-92,7
1	$3,5 \times 10^{-7}$	0,2	-	-	-	1,4	-6,46	0	0,15	-102,0
2	$8,8 \times 10^{-8}$	0,2	-	-	-	2,4	-7,06	0,30	0,38	-136,9
3	$3,9 \times 10^{-8}$	0,2	-	-	-	3,4	-7,41	0,48	0,53	-157,3
4	$2,2 \times 10^{-8}$	0,2	-	-	-	4,4	-7,66	0,60	0,64	-171,8

$$C^{1+} = [Cu^{1+}] + K_2 [Cu^{1+}][Cl^{1-}]^2 \quad (17)$$

$$C^{1+} = [Cu^{1+}] (1 + K_2 [Cl^{1-}]^2) \quad (18)$$

Luego:

$$K_{pS} K_2 = [Cu^{1+}][Cl^{1-}] \frac{[Cu Cl_2^{1-}]}{[Cu^{1+}] [Cl^{1-}]^2} \quad (19)$$

$$[Cu Cl_2^{1-}] = K_{pS} K_2 [Cl^{1-}] \quad (20)$$

Las expresiones de cálculo para  $[Cu^{2+}]$ ,  $C^{2+}$  y  $X$  son similares a las anteriores:

$$[Cu^{2+}] = \frac{K_{pS}^2}{K_r [Cl^{1-}]^2} \quad (9)$$

$$C^{2+} = [Cu^{2+}] (1 + K [Cl^{1-}]) \quad (12)$$

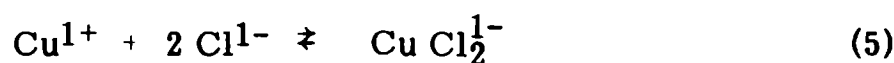
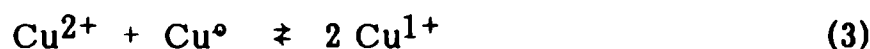
$$X = 2(C_A - C^{2+}) - C^{1+} \quad (21)$$

y ahora:

$$C_L = [CuCl^{1+}] + 2 [CuCl_2^{1-}] + X + [Cl^{1-}] \quad (22)$$

**d) Sólo se forma el anión complejo diclorocuprato (I)**

Las ecuaciones completas para los equilibrios en la interfase electrodo/solución son:



y las expresiones de balance:

$$C_A = C^{2+} + \frac{1}{2} C^{1+} \quad (23)$$

$$C^{1+} = [Cu^{1+}] + [CuCl_2^{1-}] \quad (16)$$

$$C^{1+} = [Cu^{1+}] (1 + K_2 [Cl^{1-}]^2) \quad (18)$$

De manera análoga a la sección b):

$$C^{2+} = [Cu^{2+}] (1 + K [Cl^{1-}]) \quad (12)$$

## PARTE EXPERIMENTAL

### Estudios preliminares para establecer el modelo de respuesta del electrodo de cobre

Una serie de ensayos y observaciones experimentales fueron los que permitieron bosquejar el modelo de reacción del electrodo de cobre propuesto en este trabajo, que puede explicar los diferentes casos estudiados.

Se observó que las láminas de cobre colocadas en soluciones que contenían cloruro, en ausencia de iones  $\text{Cu}^{2+}$ , y normalmente aireadas, luego de veinticuatro horas se cubrieron de una película de cloruro cuproso que se fue disolviendo en forma más o menos lenta, siendo la velocidad de disolución proporcional a la concentración de cloruro. Paralelamente los compuestos de Cu(I) sufrieron un proceso de oxidación por el oxígeno disuelto, formándose sales básicas de Cu(II) cuando el pH de la solución no era demasiado bajo [32].

El siguiente ensayo ha sido decisivo en el desarrollo del modelo de reacción del electrodo de cobre: se colocaron placas delgadas de cobre (3 x 5 x 0,02 cm) en soluciones aireadas de perclorato cúprico 0,1 M y acidez 1 M en ácido perclórico, ajustando la fuerza iónica al valor 4 M y agregando cloruro de sodio en tres concentraciones diferentes:  $10^{-3}$ , 0,1 y 2 M, respectivamente. En el primer caso hubo un leve ataque de la placa, en el segundo se formó una película blanca de cloruro cuproso y en el tercero se consumió totalmente la placa de cobre no quedando residuos sólidos de ningún tipo. Estas experiencias indican que el electrodo de cobre es corroído por los iones  $\text{Cu}^{2+}$ . El grado y los productos de corrosión que se forman dependen de la concentración analítica de cloruro. Esto sugiere una reacción de corrosión del tipo de la descrita por la ecuación (3).

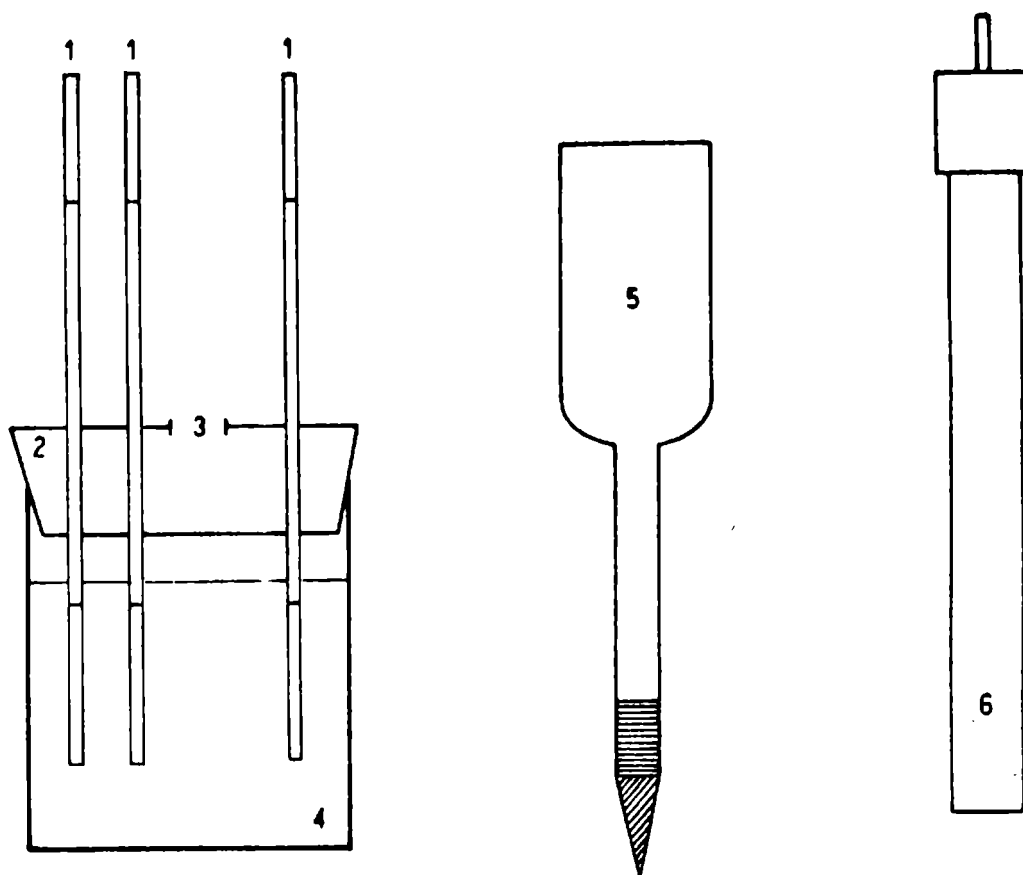
Una prueba adicional de este modelo es el hecho de haber encontrado ion cuproso en equilibrio con cobre metálico y perclorato cúprico equilibrio que según la bibliografía se alcanza en menos de 15 minutos [33-35].

### Reactivos, equipamiento y técnica de trabajo

Para realizar este trabajo se midieron los potenciales del electrodo de cobre en soluciones de perclorato cúprico de dos concentraciones diferentes: 0,01 y 0,1 M, respectivamente. En cada caso la concentración de cloruro se varió desde  $10^{-4}$  hasta 4 M. Los resultados de estas medidas figuran en la tabla V. Para preparar las soluciones se utilizó agua destilada y drogas de calidad pro-análisis. En el caso del perclorato cúprico se preparó una solución madre a partir de carbonato básico de cobre (II) y de ácido perclórico, hirviendo la solución resultante para eliminar el dióxido de carbono y llevando a volumen en matraz aforado. En todas las soluciones la acidez fue 1 M en ácido perclórico para evitar la formación de películas de óxido sobre el electrodo.

TABLA V  
VALORES TEORICOS Y VALORES EXPERIMENTALES DEL  
POTENCIAL DEL ELECTRODO DE COBRE vs ECS

C <sub>L</sub>	Cu(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 0,01 M		Cu(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 0,1 M	
	E(mv) teórico	E(mv) experimental	E(mv) teórico	E(mv) experimental
10 <sup>-4</sup>	+ 57,0	+ 46,8	+ 86,1	+ 86,0
10 <sup>-3</sup>	+ 57,0	+ 46,8	+ 86,1	+ 85,7
10 <sup>-2</sup>	+ 57,0	+ 40,5	+ 86,1	+ 80,9
10 <sup>-1</sup>	- 45,4	- 57,5	+ 75,5	+ 68,0
0,5	- 120,4	- 127,0	- 79,5	- 73,3
1	- 157,2	- 167,0	- 96,6	- 92,9
2	- 193,1	- 203,0	- 125,4	- 126,7
3	- 215,1	- 222,2	- 150,0	- 154,3
4	- 229,2	- 235,1	- 167,0	- 173,3



**Figura 1.- Celda para medidas potenciométricas:**  
 1) electrodos de cobre; 2) tapón; 3) orificio; 4) vaso de vidrio Pyrex capacidad 250 ml; 5) compartimiento para el electrodo de referencia; 6) electrodo de referencia.

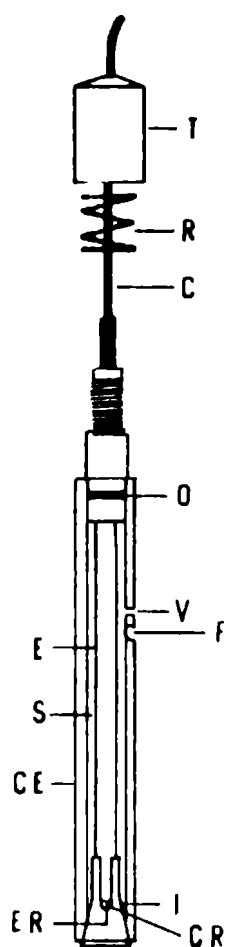
En todo momento, la fuerza iónica se llevó al valor que corresponde a una solución de perclorato de sodio 4 M, y se mantuvo en ese valor en todas las experiencias. Para ello se utilizó una solución de perclorato de sodio 4 M.

Al trabajar a fuerza iónica controlada, en este caso se puede considerar que el coeficiente de actividad de los iones involucrados se mantiene constante [36-38].

La temperatura de trabajo fue  $20 \pm 1^\circ\text{C}$ .

Los electrodos utilizados fueron contruidos con varillas de cobre de pureza espectroscópica, marca Johnson, Mathey & Co. Ltd., de 5 mm de diámetro. El área expuesta del electrodo fue de  $3,93 \text{ cm}^2$ . El resto de la varilla se cubrió con un material inerte de naturaleza parafínica.

Los electrodos fueron pulidos mecánicamente, desengrasados con sustancias alcalinas y sumergidos en solución de ácido perclórico 1 + 1 durante 30 segundos. Finalmente fueron electrocristalizados con una solución de perclorato cúprico 0,1 M y acidez 0,2 M en ácido perclórico, con agitación constante de 1800 rpm. La densidad de corriente empleada en la electrocristalización fue  $5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Terminada esta



**Figura 2.- Electrodo de referencia Orion (Modelo 90-01)**

- T:** Tapa
- R:** Resorte recubierto con resina epoxi.
- O:** O-Ring.
- C:** Cable.
- V:** Ventana.
- F:** Agujero de llenado.
- I:** Cono interno.
- CR:** Canal de referencia.
- ER:** Elemento de referencia.
- CE:** Cubierta externa.
- S:** Solución de llenado.
- E:** Cuerpo del electrodo.

operación se los lavó cuidadosamente con agua destilada y se los secó. La celda usada en las determinaciones potenciométricas está esquematizada en la Fig. 1. El electrodo de referencia se colocó en un compartimiento aparte para evitar la precipitación de sales insolubles en el punto de contacto de la solución de llenado del electrodo de referencia con el electrolito perclorato de sodio. El electrodo de referencia usado, en este caso y en todas las medidas realizadas en este trabajo, fue el de calomel saturado, marca Orion, modelo 90-01 (Fig. 2). La solución de llenado del compartimiento del electrodo de referencia fue nitrato de sodio 5 %. El extremo de este compartimiento que iba sumergido en la solución a medir fue sellado con un tapón de agar con nitrato sódico de igual concentración. La celda de medida fue construida con vidrio Pyrex.

Todas las medidas de potencial fueron realizadas con un voltímetro Orion, digital, modelo 701 A.

Las medidas se hicieron en soluciones agitadas a 1800 rpm; para ello se utilizó un agitador Sargent, tipo KYC-22.

Antes de efectuar la potenciometría, y con agitación continua, se hizo burbujear nitrógeno purificado por la celda de medida durante treinta minutos.

En relación al tiempo al cual se efectuaron las medidas, es necesario

decir que el potencial del electrodo se estabilizó rápidamente (antes de 30 minutos); sin embargo a fin de obtener resultados confiables, se midió por espacio de dos horas, cada quince minutos. Las determinaciones se hicieron por triplicado. En ningún momento, durante el tiempo que duró la medida se agotó el Cu(II) presente en la solución.

### **Consideraciones fundamentales acerca de las condiciones en que se efectuaron las medidas potenciométricas**

Antes de realizar el análisis de los resultados es conveniente discutir las condiciones en que se realizaron las medidas potenciométricas.

De acuerdo con Vetter [39] los metales se disuelven en medios complejantes formando los complejos correspondientes. Según este autor, los estudios de disolución de metales bajo polarización deben realizarse predominantemente en estado no estacionario, analizando así, el comportamiento transitorio de la interfase. La razón que alega Vetter para medir en esas condiciones es que las medidas en estado estacionario, en general, requieren un tiempo más o menos largo. Esto trae aparejado, en el caso de los electrodos sólidos, por lo menos un cambio apreciable en el tamaño de la superficie del electrodo durante el período de medida.

Otra posibilidad es hacer medidas en la interfase en estado estacionario. En este caso, los fenómenos son independientes del tiempo y no varía la estructura de la interfase ni la diferencia de potencial a través de la misma. Las concentraciones de las diferentes especies en la interfase son constantes en el tiempo [40,41].

En el caso de procesos de corrosión, como el estudiado aquí, los valores de los potenciales de corrosión se obtienen en condiciones estacionarias y son llamados por Uhlig "potenciales en estado estacionario" [42,43]. Estos potenciales son reproducibles y se mantienen constantes por largos períodos de tiempo, controlando las condiciones en que se realiza el proceso de corrosión [42].

La disolución del electrodo de cobre en presencia de iones  $\text{Cu}^{2+}$  es un proceso de corrosión, como ya se mencionó. La disolución del electrodo está condicionada por la presencia de iones  $\text{Cu}^{2+}$  en la interfase. Como las densidades de corriente de intercambio de las reacciones (3a) y (3b) son elevadas [44], el ion cúprico presente en la interfase se agota rápidamente y luego es provisto en la interfase por difusión desde el seno de la solución. A tiempos suficientemente largos se puede llegar a un estado estacionario controlado por difusión de las especies de Cu(II) desde el seno de la solución [39]. En estos casos se pueden usar, según Vetter, las constantes de estabilidad de todos los equilibrios que existen en la interfase electrodo-solución para realizar los cálculos de las concentraciones de las diferentes especies presentes en la interfase. El potencial medido en estas condiciones es el potencial de corrosión y permanecerá constante siempre y cuando haya difusión de las especies cúpricas desde el seno de la solución y no se agote el metal constituyente del electrodo. Además, en este estado, las concentraciones de las especies

presentes en la interfase permanecerán constantes.

Vetter [39] menciona que en los procesos controlados por difusión acoplados con reacciones de complejación, la concentración del complejo es constante y alcanza un valor máximo en un espesor de película que es, en general, menor que el espesor de película difusional de Nernst. En ese espesor, las concentraciones libres de ligando y de metal alcanzan valores mínimos y son constantes.

En esta situación, la agitación de la solución si bien aumenta la velocidad de corrosión, no tiene influencia en el valor del potencial, que dependerá de las concentraciones relativas de las especies oxidada y reducida [45].

El hecho mencionado por Vetter de que el tamaño de la superficie cambia considerablemente mientras se alcanza el estado estacionario no es importante en este tipo de medidas, que son potenciométricas; lo que sí es importante es que el área geométrica del electrodo sea siempre grande.

En las medidas que se efectuaron se ha esperado el tiempo suficiente para que se establezca el potencial para evitar el hecho de estar midiendo en estado transitorio.

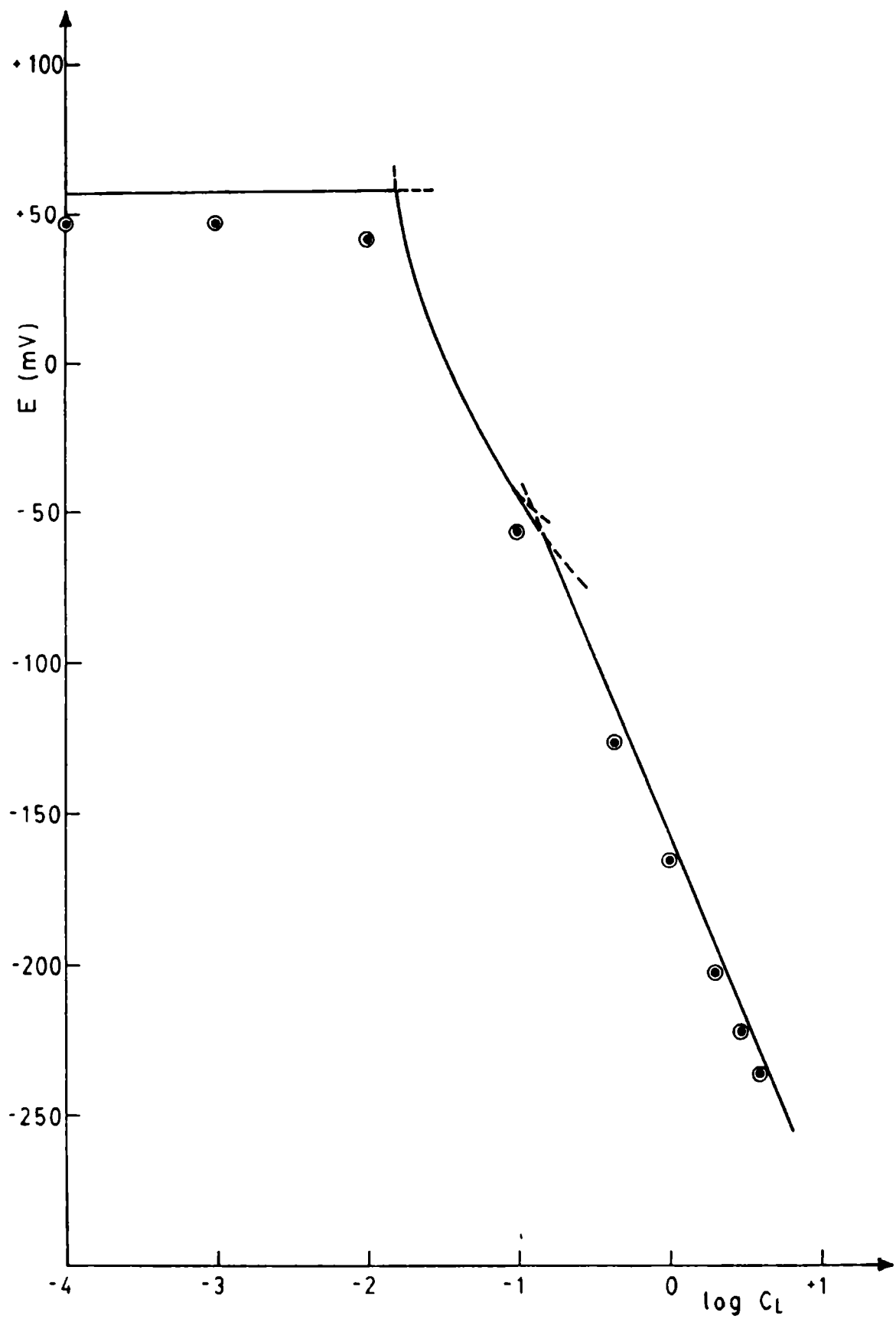
## CONSIDERACIONES FINALES

Las Tablas I a IV se construyeron de la siguiente manera: se dieron valores arbitrarios a la concentración de cloruro libre, y a partir de esos valores, utilizando las expresiones de balance de material, se calcularon las concentraciones de todas las especies presentes en la interfase y también la concentración analítica de ligando. Los valores de las constantes de estabilidad utilizados en estos cálculos fueron los que se mencionaron previamente. Utilizando la ecuación de Nernst (6), se pudo calcular el potencial del electrodo de cobre. A partir de estas tablas se pudieron construir las Fig. 1 y 2 vs  $\log C_L$ .

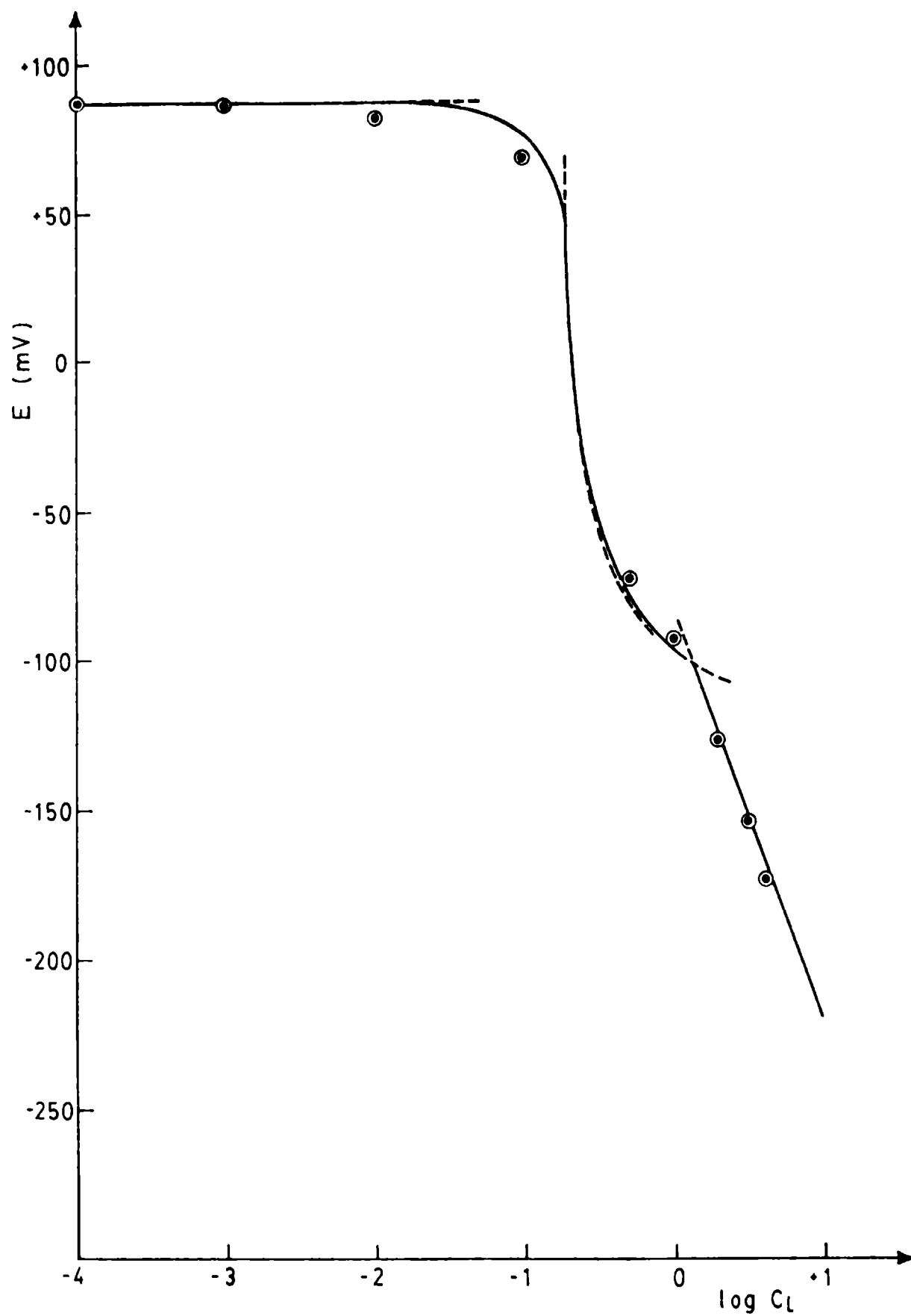
Examinando las mismas, que se obtienen a partir de las ecuaciones de balance de material, se puede apreciar claramente:

a) Que existen tres zonas definidas en cada gráfico: la **primera zona**, donde no se forman compuestos de Cu(I) complejos y la reacción de reproporcionamiento gobierna el potencial del electrodo. La **segunda**, donde se forma cloruro cuproso; en esta parte el potencial del electrodo se hace más negativo al aumentar la concentración de cloruro. Esta porción se confunde con la que representa el control mixto por parte de las especies  $CuCl$  precipitado y  $CuCl^{1-}$ . Esto significa que la influencia que tiene el complejo es mínima, salvo a altas concentraciones de cloruro donde las dos curvas se separan, siendo esta separación más notable en las soluciones que contienen perclorato cúprico 0,1 M. Finalmente la **tercera zona** es la que muestra que el electrodo se ha hecho reversible al anión complejo diclorocuprato (I).

b) En las soluciones de perclorato cúprico 0,01 M la influencia



**Figura 3.- Potencial del electrodo del cobre con respecto al E.C.S. en función de la concentración analítica de cloruro de sodio para soluciones de perclorato cúprico 0,01 M**  
 ——— curva teórica; ○○○○ puntos experimentales.



**Figura 4.-** Potencial del electrodo de cobre con respecto al E.C.S. en función de la concentración analítica de cloruro de sodio para soluciones de perclorato cúprico 0,1 M.  
 — curva teórica; ○○ puntos experimentales.

de los compuestos cuprosos comienza a concentraciones más bajas de cloruro que para la concentración 0,1 M de perclorato cúprico y en éste prácticamente es despreciable la contribución del anión  $\text{CuCl}_2^{1-}$  al potencial de la segunda zona.

c) En las soluciones que contienen perclorato cúprico 0,01 M es mucho más extensa la tercera zona; abarca un ámbito de concentraciones mayor que en el caso de las soluciones de perclorato cúprico 0,1 M.

Completando estas consideraciones se puede expresar lo siguiente:

a) La concordancia con los valores calculados teóricamente es buena, especialmente en el caso de las soluciones de perclorato cúprico 0,1 M. Cuando la concentración de perclorato cúprico en las soluciones es 0,01 M, la diferencia entre el valor teórico esperado para el potencial del electrodo de cobre y el determinado experimentalmente es algo mayor que en el caso anterior. Esto se debe a que, según Vetter [39], al bajar la concentración de sales cúpricas comienzan a aparecer gradientes lineales de concentración. Al aumentar la agitación, mejora la concordancia entre los valores teóricos del potencial del electrodo de cobre y los valores experimentales.

b) El electrodo de cobre en presencia de ion cúprico es un electrodo mixto que reacciona según el modelo propuesto en la ecuación (3), aunque no haya complejantes en el medio. La presencia de cloruro en el medio estabiliza las especies de Cu(I).

c) El único anión complejo cuya formación gravita en forma significativa en la respuesta del electrodo es el anión diclorocuprato (I); los otros aniones complejos de Cu(I) y el anión complejo de Cu(II) no influyen en el potencial del electrodo.

d) Para concentraciones del orden de 0,01 M de cloruro y mayores, la respuesta del electrodo no depende de la concentración de los clorocomplejos de Cu(II), como se piensa generalmente [1,2], sino que depende de la de los compuestos de Cu(I). A concentraciones altas de cloruro el electrodo se hace reversible al anión diclorocuprato (I).

e) Dejando las soluciones en reposo durante veinticuatro horas y tal como se planteó en el análisis teórico efectuado, se pudo observar el aumento de grosor de la película blanca de cloruro cuproso. Para las soluciones de perclorato cúprico 0,01 M se observa dicho fenómeno a partir de la concentración 0,05 M de cloruro de sodio, y para la concentración de perclorato cúprico 0,1 M a partir de la concentración 0,1 M.

f) El electrodo de cobre en presencia de cloruro, es sensible a concentraciones de ion cuproso muy bajas (del orden de  $10^{-9}$  M), a las que no se pueden aplicar otras técnicas electroquímicas. También el electrodo exhibe una gran selectividad a las especies de Cu(I), en relación a las de Cu(II) presentes en el seno de la solución.

g) No es posible determinar la constante de estabilidad del complejo  $\text{CuCl}^+$  por potenciometría. Aunque se tuviera en cuenta el conjunto de reacciones mencionadas en este trabajo, resultaría aun difícil, dado que la constante de formación del complejo  $\text{CuCl}_2^{1-}$  y la constante de producto

de solubilidad del CuCl son mucho más significativas y la determinación del mencionado valor resultaría seriamente afectada de error.

h) El procedimiento utilizado aquí es absolutamente general y sería aplicable a cualquier electrodo en cualquier medio, ya sea que se formen complejos, precipitados sobre la superficie del electrodo, etc. Conocida la reacción de electrodo e identificados y cuantificados todos los equilibrios que ocurren en la interfase electrodo-solución, el comportamiento del electrodo puede describirse, a concentraciones moderadas, por medio de las ecuaciones de balance de material y la correspondiente ecuación de Nernst.

### BIBLIOGRAFIA

- [1] Ferrel, E., Ridgion, J.M., Riley, H.L.- **J. Chem.Soc.**, 1448 (1934).
- [2] Riley, H.L., Gallafent, V.- **J. Chem. Soc.**, 514 (1932).
- [3] Allmand, A.J.- **J. Chem. Soc.**, **95**, 2151 (1909).
- [4] Mituya, A., Ikezawa, Y., Chiba, H., Toda, G.- **J. Res. Inst. Catal. Hokkaido Univ.**, **23**, 155 (1976).
- [5] Jenkins, H.L., Stiegler, J.O.- **J. Electrochem. Soc.**, **109**, 467 (1962).
- [6] Reeve, J.C.- **Proc. 14 th Semin. Electrochem.**, 1973, 147-155, (publicados en 1974).
- [7] Molodov, A.I., Markos-yan, G.N., Lyakh, L.I., Losev V.V.- **Elektrokhimiya**, **14**, 522 (1978).
- [8] Kiss, L., Farkas, J., Mátrai, I.- **Acta Chem. Acad. Sci. Hung.**- **100**, 135 (1979).
- [9] Lepesov, K.K., Kobrand, E.E., Kozin, L.F.- **C.A.** 94382, **90**, 440 (1979).
- [10] Baeshov, A., Makarov, G.V., Buketov, E.A.- **C.A.** 87057, **83**, 535 (1975).
- [11] Kiss, L., Farkas, J., Kovacs, P., Kozari, L.- **Acta Chim. Acad. Sci. Hung.**, **97**, 399 (1978).
- [12] Joo, P., Farkas, J., Kiss, L.- **Acta Chim. Acad. Sci. Hung.**, **112**, 433 (1983).
- [13] Kozin, L.F., Egorova, A.G., Kurakbaeva, R.Kh.- **C.A.** 217748, **91**, 411 (1979).
- [14] Kurdyumova, T.A., Kobrand, E.E., Kozin, L.F.- **C.A.**, 131173, **103**, 512 (1985).
- [15] Nobe, K., Sorensen, L.L.C., Bjorndahl, W.P., Pintauro, P.N.- **Proc. Electrochem. Soc.**, 306 (1984).
- [16] Kadek, V., Krastsh, H., Lepin, L., Kozhan, L.P.- **C.A.** 23679, **84**, 452 (1976).
- [17] Korolev, G.V., Kucherenko, V.I., Flerov, V.N.- **C.A.** 157224, **84**, 475 (1976).
- [18] Schwing-Weill, M.J.- **Bull. Soc. Chim. Fr.**, 823 (1973).

- [19] Moreau, A.- **Electrochim. Acta**, **26**, 497 (1981).
- [20] Moreau, A., Frayret, J.P., Roland, J.M., Quillard, X.- **Met. Corros. Ind.**, **51**, 349 (1976).
- [21] Romagnoli, R.- Resultados no publicados (1986).
- [22] Nasanen, R.- **Acta Chem. Scand.**, **4**, 140 (1950).
- [23] Brossard, L.- **J. Electrochem. Soc.**, **130**, 403 (1983).
- [24] Brossard, L.- **Can. J. Chem.**, **60**, 616 (1982).
- [25] Kozin, L.F., Lepasov, K.K., Nagibin, S.N.- **C.A.** 175948, **93**, 512 (1980).
- [26] Kozin, L.F., Lepasov, K.K., Nagibin, S.N.- **C.A.** 190225, **97**, 530 (1982).
- [27] Szabó, N., Szabó, Z.- **Z. Phys. Chem. A.**, **166**, 228 (1933).
- [28] Ahrlund, S., Rawsthorne, J.- **Acta Chem. Scand.**, **24**, 157 (1970).
- [29] Simões Gonçalves, M.L.S., Correia, Dos Santos, M.M.- **J. of Electroanal. Chem. Interfac. Electrochem.**, **143**, 397 (1983).
- [30] Ohlson, M., Vannerberg, N.G.- **Acta Chem. Scand. A.**, **28**, 1021 (1974).
- [31] Hogfeldt, E.- Stability constants of metal ions complexes. Part A. Inorganic Ligands. **I.U.P.A.C. Chemical Data**, N° 21. Pergamon Press. Great Britain (1982).
- [32] Nasanen, R., Tamminem, V.- **J. Amer. Chem. Soc.**, **71**, 1994 (1949).
- [33] Klyain, S.E., Naboichenko, S.S., Shumailova, N.L., Khudyakov, I.F.- **C.A.** 85808, **83**, 443 (1975).
- [34] Fenwick, F.- **J. Am. Chem. Soc.**, **48**, 860 (1926).
- [35] Ciavatta, L., Ferri, D., Palombari, R.- **J. Inorg. Nucl. Chem.**, **42**, 593 (1980).
- [36] Laitinen, H.A., Harris, W.E.- **Chemical Analysis**. Mc Graw-Hill (Series in Advanced Chemistry), Japan (1975).
- [37] Pytkowicz, R.M.- **Activity coefficients in electrolyte solutions**. Vol. I y II. CRC Press, Inc. USA (1979).
- [38] Lanier, R.D.- **J. Phys. Chem.** **69**, 3992 (1965).
- [39] Vetter, K.J.- **Electrochemical Kinetics**. Academic Press, N.Y. (1967).
- [40] Bockris, J'OM., Reddy, A.K.N.- **Electroquímica Moderna**, Vol. 2., Ed. Reverté, Barcelona (1980).
- [41] Costa, J.M.- **Fundamentos de Electrónica**. Ed. Alhambra, España (1981).
- [42] Uhlig, H.H.- **The Corrosion Handbook**. J. Wiley & Sons, Inc., N.Y. (1976).
- [43] Staehle, R.W., Brown, B.F., Kruger, J., Agrawal, A. (Editors).- **Localized corrosion**. Vol. 3, NACE, U.S.A. (1981).
- [44] Vetere, V.F.- **CIDEPINT-Anales**, 75 (1987).
- [45] Delahay, P.- **New Instrumental Methods Electrochemistry**. Interscience Publishers Inc., N.Y. (1954).

**RESEARCH AND DEVELOPMENT ON SOLUBLE MATRIX  
ANTIFOULING PAINTS TO BE USED ON SHIPS, OFFSHORE  
PLATFORMS AND POWER STATIONS.  
A REVIEW \***

**V. Rascio\*\*, C.A. Giúdice\*\*\* y B. del Amo\*\*\*\***

- \* Prepared as a requirement of the Editor of "Corrosion Reviews".**
- \*\* Director del CIDEPINT y Miembro de la Carrera del Investigador Científico del CONICET.**
- \*\*\* Responsable del Area Planta Piloto del CIDEPINT y Miembro de la Carrera del Investigador Científico del CONICET.**
- \*\*\*\* Miembro de la Carrera del Investigador Científico del CONICET.**



## SUMMARY\*

Antifouling paints research is related to the significant deterioration produced by fouling in ship hulls, offshore platforms, power stations refrigerating equipments, etc. The use of antifouling paints is the most satisfactory and economical method for submerged structures protection.

The principal variables studied were related to binders (type of resin, type of plasticizer, resin/plasticizer ratio, sea water dissolution rate), to the pigments (type and content of toxicant, inert pigment and extender, particle shape and size), to the additives (rheological, dispersant and antisetling agents), to the elaboration processes (ball mills operative condition, dispersion time, reactions involving pigments and acidic components of binder), to the immersion tests (raft and ships hull, dry film thickness, immersion time, neutralization chemical reactions between sea water cations and remaining acidic components of binder) and, finally, characteristics of aged paints after storage (physical and mechanical properties of paint film and paint bioactivity).

Antifouling paints included in these studies were formulated using mainly red cuprous oxide; other toxicants, as zinc oxide, TPTP, TBTF and TBTO were also employed. Binders were prepared on the basis of a sea water soluble resinous material (WW rosin or calcium resinate) and a phenolic varnish, chlorinated rubber or vinyl resin as co-binder.

Paints elaboration was performed using ball mills of 3.3, 10.9, 28.5, 141.5 and 400.8 liters capacity; two experimental rafts, which were anchored at Mar del Plata and Puerto Belgrano harbours and also the hulls of different ships (aircraft carrier, cruiser, destroyers, tugboats) were employed. Some formulated paints showed a satisfactory fouling control during 18, 24 and 36 months immersion in temperate sea water and in the presence of high aggressive species.

Sixteen compositions of oleoresinous, chlorinated rubber and vinyl efficient antifouling paints were included in this paper. They were selected from the studies made by CIDEPINT research team in Argentine.

\* Rascio, V., Giudice, C.A. & del Amo, B.- Research and development on soluble matrix antifouling paints to be used on ships, offshore platforms and power stations. A review. CIDEPINT-Anales, 179 (1988).



## I. INTRODUCTION

The problems related to the fixation of marine fouling organisms on substrates submerged in sea water (commercial or war ships, ports, buoys, offshore platforms, pipelines, power stations refrigerating equipments, etc) are very important from both technical and economical points of view (Table I).

To obtain surfaces free from fouling during long immersion periods it is necessary to use adequate anticorrosive-antifouling paint systems.

Bacteria, fungi, diatoms and algae are the most frequent vegetable organisms fixed on those surfaces while hydroids, bryozoa, tunicates, serpulids and balanus are often registered among animal species. In some cases fouling deteriorates the paint coating and then, the contact of the electrolyte (sea water) with the metallic surface produces corrosion processes.

The antifouling paint film based on organic and inorganic toxicants, soluble in the marine medium, generates a layer of high bioactivity in the painted surface/sea water interface. Some degree of pollution is produced as a consequence of that solubilization, specially in ports and estuaries; toxicity problems are avoided employing lethal substances for fouling organisms but not harmful for humans. The actual trends are related to the employ of biodegradable or non toxic products.

The antifouling paints can be classified according to the chemical characteristics of the binder (matrix) defining its solubility in sea water.

The soluble matrix antifouling paints are characterized for the fact that both toxicant and binder are dissolved during sea water immersion. This type of paints was widely studied by the researchers of CIDEPINT along a 20 years period.

Not so common is the use of insoluble matrix antifouling paints in which the only soluble component is the toxicant. In service, the toxicant leaching takes place by a complex mechanism which involves permeation of sea water through the film, dissolution of the toxicant, the outward diffusion of the dissolved substance and the final release from the paint surface.

In the case of soluble matrix antifouling paints, coat thickness decreases during immersion; in the insoluble matrix type no thickness reduction is observed and at the end of the useful life the exhausted skeleton of the matrix rests adhered to the substrate. In the last one, considering the high toxicant content

Table I.  
Problems related to the action of  
fouling organisms

Action	Problem generated
Obstruction of power stations and factories refrigerating systems or pipelines when sea water is used. [9,11]	Interruption of electric current generation or industrial production.
Fixation on metallic materials as mines, cables, buoys, underwater acoustic devices, port instalations, offshore platforms, etc.	Destruction of protective coatings, which accelerates corrosion processes; increasing of frequency of repairing or materials reposition; reduction of operativity.
Settlement on ships hulls , particularly during staying at ports.	Speed reduction due to roughness generated; higher frictional resistance increasing fuel consumption; destruction of protective coats generating corrosion; more frequent dry-docking operations (hull cleanliness, pretreatment and paint application, etc.).

in the composition, polymeric substances of high molecular weight are employed as binder (vinyl, epoxy or chlorinated rubber resins).

In both types of paints the toxic materials must be released in a concentration exerting a lethal effect on the fouling organisms.

In another antifouling paints, toxicant dissolution is regulated employing an hydrophilic polymeric film, which controls the sea water absorption and the leaching of the biocidal agent.

Paints with biologically active binders employ some copolymers of acrylic resins and organotin compounds, of high toxicity. In this form it is possible to regulate film water solubility: an hydrolysis takes place and the exterior layers of the film are removed by erosion, with the consequent exposition of new toxic layers. This mechanism of hydrolysis-erosion is repeated till complete exhaustion of the film. The hydrolytic reaction is regulated adjusting adequately composition parameters or modifying the paint formulation by the incorporation of pigments or additives soluble in sea water. As the paint is completely removed from the ship hull, it is possible to apply directly a new coat (after jet water cleaning) and without elimination of the previous one.

Finally, it is possible to mention the non toxic antifouling paints, products which are in the stage of research and development. These materials control the velocity of fouling settlement, the electric charge and the hydrophobic-hydrophilic balance of the surfaces. Some species, as bacteria, have affinity for hydrophobic surfaces; in the case of electric charges, positive or non charged surfaces were preferred to negative ones.

As above mentioned and taking into account the experience of the authors, only results obtained at CIDEPINT in the formulation, elaboration and use of soluble matrix antifouling paints were included in this review.

## II: COMPONENTS OF THE ANTIFOULING PAINTS

### Related to the binders

[12,13,20,21,23,24,28,32,37,38,40,44,56]

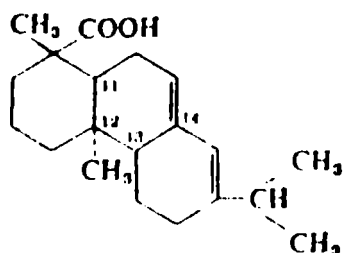
Binder composition has a significant importance in the behaviour of soluble matrix antifouling paints, which are formulated with a sea water-soluble resin (WW rosin or gum rosin,

Table IIGeneral characteristics of MW rosin

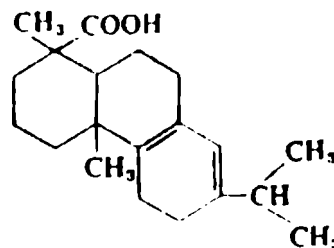
Density at 20°C, g·ml <sup>-1</sup> .....	1.08
Melting point, °C .....	130
Saponification value .....	175
Iodine value .....	115
Acid value .....	152
Ester number .....	23
Volatile materials at 100°C, % .....	0.3
Ashes, % .....	0.03

Table II).

Rosin is a natural resin obtained from the exudation of pine and fir trees, specially *Pinus palustris* and *Pinus carribea*. It is composed of about 85-90% of acidic materials (resinic acids), being the most important abietic and levopimaric acids:

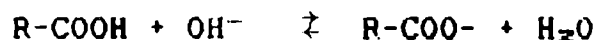


abietic acid



levopimaric acid

The mentioned acids contain two carbon-carbon double bonds (-C=C-) and one carboxyl group per molecule. The former are related to the instability of rosin, being the resin, when exposed to air, easily oxidable. Carboxyl groups react with sodium and potassium ions present in sea water, giving resinates (soaps) of high solubility; with calcium and magnesium, the corresponding soaps have low solubility. The reaction in alkaline medium can be expressed by the following equation:



This reaction explains the dissolution of the antifouling paint film, favouring toxicant lixiviation.

Commercial rosin resins are identified on the basis of the colour, using letters: B, D, E, F, G, H, I, K, M, N, WG, WW or X, in order decreasing of intensity.

Sea water solubility of the resin depends fundamentally on the following variables:

a) pH OF THE MEDIUM. Solubility is directly proportional to the pH of sea water (Fig. 1). The normal pH 8.0-8.2 of non-polluted sea water constitutes an adequate medium for the normal solubilization of the antifouling film. When pH increases (pH>8.2) solubility also increases. It is very important take into account the conditions of the medium for the design of efficient soluble matrix antifouling paints. In an acidic medium (pH<7) solubility of rosin is strongly reduced.

b) SODIUM CHLORIDE CONTENT IN SEA WATER. A concentration of sodium chloride in sea water higher than normal values (30-32 g o/oo) modified the intermolecular forcees; rosin solubility

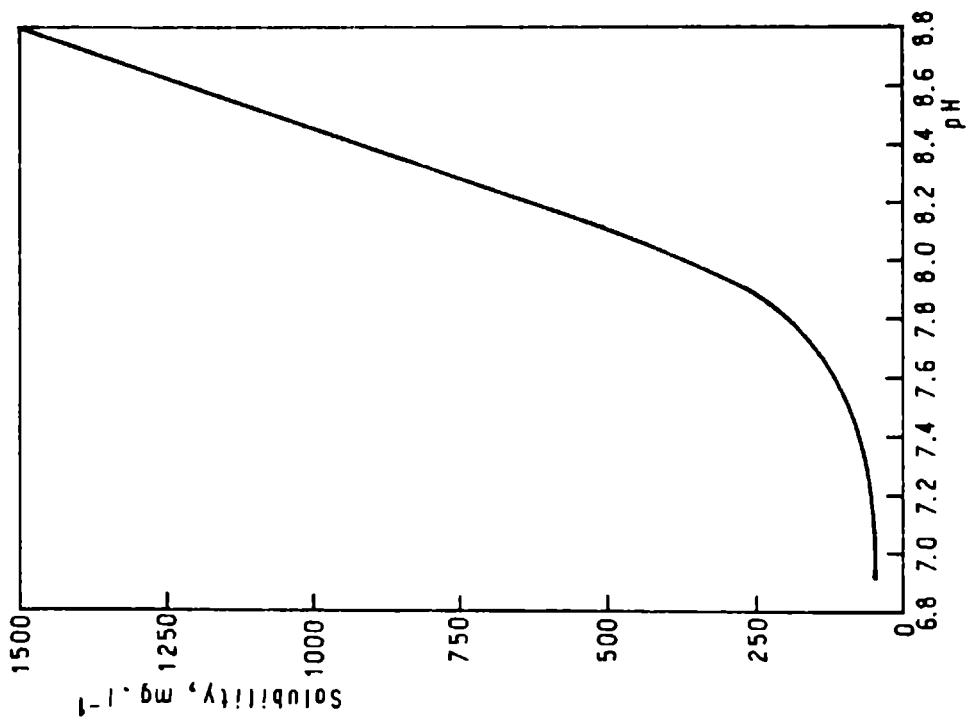


Fig. 1.- Solubility of MW rosin in sea water at different pH values.

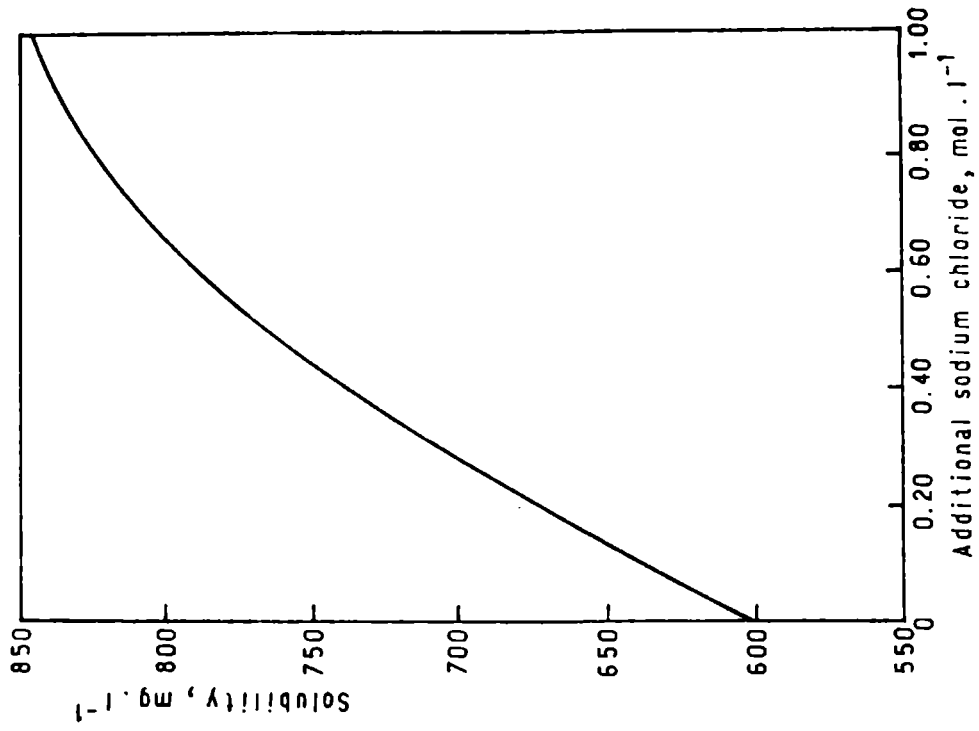


Fig. 2.- Solubility of MW rosin in sea water (pH 8.2) as a function of sodium chloride content

increases when additional quantities of sodium chloride are present in the medium (Fig. 2).

c) CALCIUM AND MAGNESIUM IONS CONCENTRATION. The influence is inversely proportional (Fig. 3); calcium and magnesium resins have low solubility in sea water as it was previously mentioned.

d) OXIDATION BY THE ACTION OF THE AIR. The colour of the resin is intensified, increasing the free acidity and therefore the solubility. For this reason it is convenient reduce to a minimum the exposition of the coat before immersion (24 hours till 2-3 days as a maximum).

The dissolution rate of WW rosin, evaluated by means of the loss of weight of panels protected with a coat of that resin and submerged in artificial sea water in static condition, is high at the starting of immersion and then gradually decreases for reach in a few days a constant or stationary value (steady state), which ranges from 40 to 45  $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$  (Fig. 4).

Rosin is not used as the sole binder in the formulation of antifouling paints, due to its higher dissolution rate in sea water and poor mechanical properties of the obtained film. Plasticizers or co-binders are used, improving in this form adhesion and flexibility and permitting also a better control of rosin dissolution rate.

The plasticizers usually employed are phenolic varnishes, chlorinated rubber resins, vinyl or epoxy resins. For plasticizer selection it is necessary take into account the mechanical and physicochemical properties of the paint film, and also the influence on film dissolution rate in according to flow characteristics of the medium.

In the experiences performed by the authors to evaluate the dissolution rate of the different experimental binders studied, it was employed a similar methodology as that mentioned for pure rosin films. As a consequence of the obtained results, the binders were classified according to its solubility in products of high dissolution rate ( $>25 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ ), regular dissolution rate ( $15-25 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ ) and low dissolution rate ( $<15 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ ).

Related to paints manufacture, it is important to remark that rosin is soluble both in aliphatic (as white spirit) and aromatic solvents (toluene, xylene). In the compositions based on chlorinated rubber in general only aromatic solvents are used; in the case of vinyl resins the solvent is a mixture of methyl-ethyl, methyl-isobutyl and methyl-isopropyl ketone, using an aromatic compound as thinner; finally, for epoxy formulations, different

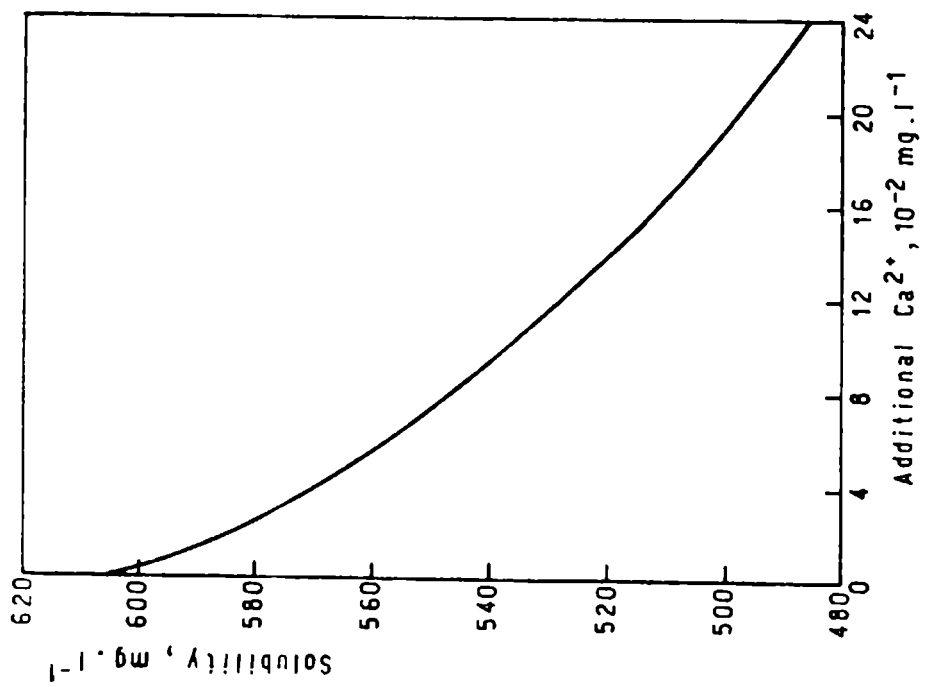


Fig.3.- Solubility of MW rosin in sea water (pH 8.2) as a function of Ca (II) concentration.

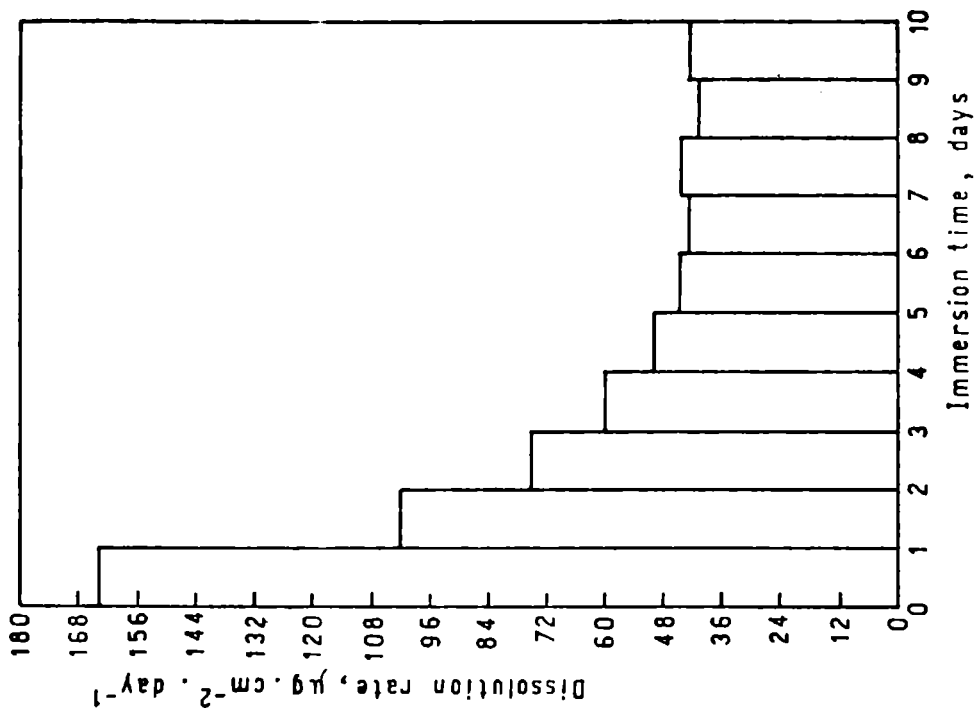


Fig.4.- Dissolution rate of MW rosin in sea water, related to immersion time.

ethers and esters are employed.

An adequate selection of the solvent mixture permits to adjust drying time; solvent evaporation must be regulated in order to allow the rearrangement of the polymeric chains to obtain an adequate film formation.

The experiences performed to determine the specific dissolution rate of the experimental binders permitted to conclude that the steady state is reached rapidly in the binders with a high concentration of WW rosin, for each type of plasticizer employed. Several binder formulations required a different immersion period to attain the mentioned steady state.

### Related to the pigments

#### Toxicants [2,10,18,25,26,39,41,43,45,46,50]

The period of effective action of an antifouling paint depends on the biocidal characteristics of the employed toxicant and on its leaching rate from the film when the paint film is in contact with sea water. This value is defined as the quantity of toxicant released from a considered area in a determined period of time and expressed as ( $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ ). For controlling fouling fixation it is necessary to obtain an adequate concentration of toxicant in the layer adjacent to the antifouling coat; no lethal action is registered if that condition is not reached.

Leaching must be continuous along service life of the paint; the loss of toxicant takes place not only in static conditions (i.e., ship staying at port) but also in dynamic ones (sailing), being the last a condition favourable for no larvae fixation, due to it takes place generally under 4-6 knots displacement velocity (except in the case of spores of some algae species).

Research performed on experimental raft corresponds to the first condition; flow velocity on the panels is low and film dissolves slowly. Not always raft test results are in agreement with those obtained in moving structures.

According to Wisely, toxicants can act by one of the following mechanisms:

- a) Repelling larvae, avoiding fixation.
- b) Increasing mortality or producing important organic alterations before complete fixation.
- c) Producing mortality after fixation.

From the practical point of view it is important to produce the effects mentioned in a) or b); cuprous, mercurous, organotin

and organoled compounds are able to accomplish this objective. In the case of mortality post-fixation, an important roughness is produced in the immersed structure, which deteriorates paint coat and, in the case of ships, increases fuel consumption, with the consequent velocity decrease.

Toxicant dissolution starts on the film surface, forming the mentioned toxic layer at the coat/sea water interface. In the soluble matrix paints, binder solubilization favours the obtention of an adequate toxicant leaching rate. Binder dissolution rate must be selected to obtain paints with good bioactivity along a determined period (18, 24 or 36 months).

An inorganic toxicant commonly employed is cuprous oxide, a substance with bioactive properties over a wide spectrum of fouling organisms. Cuprous oxide has an adequate sea water solubility and besides a low cost. To be effective in a formulation it is necessary a minimum leaching rate of  $10 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ , value expressed as copper.

The following equation:



represents the solubilization of a molecule of cuprous oxide in pure water.

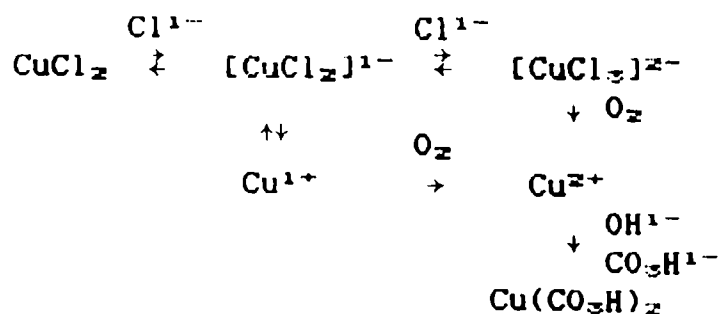
The concentration of cuprous oxide is directly proportional to hydrogen ion concentration:

$$[\text{Cu}^{1+}] = 0.18 [\text{H}^{1+}]$$

but sea water solubility is greater due to the association with chloride ion to form the complexes  $[\text{CuCl}_2]^{1-}$  and  $[\text{CuCl}_3]^{2-}$ , arriving in this case to the following value:

$$[\text{Cu}^{1+}] = 1.06 \times 10^4 [\text{H}^{1+}]$$

The dissolution mechanism of cuprous oxide in sea water is represented as follows:



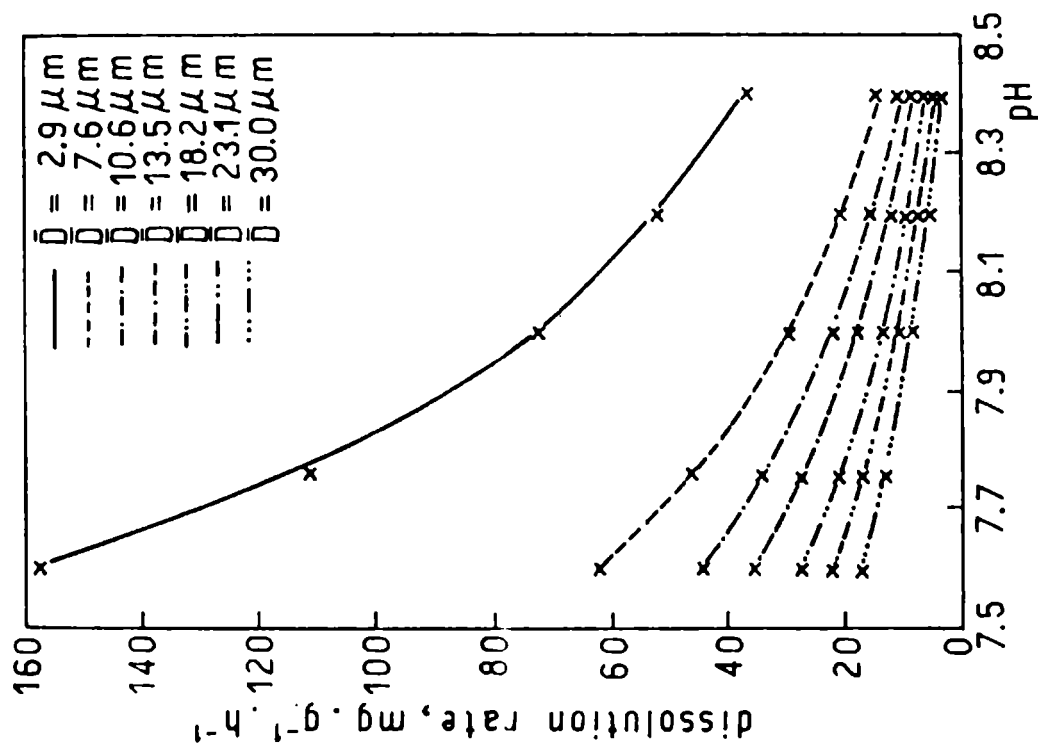


Fig. 5.- Influence of pH on cuprous oxide dissolution rate in artificial sea water (20°C and 0.48 M NaCl)

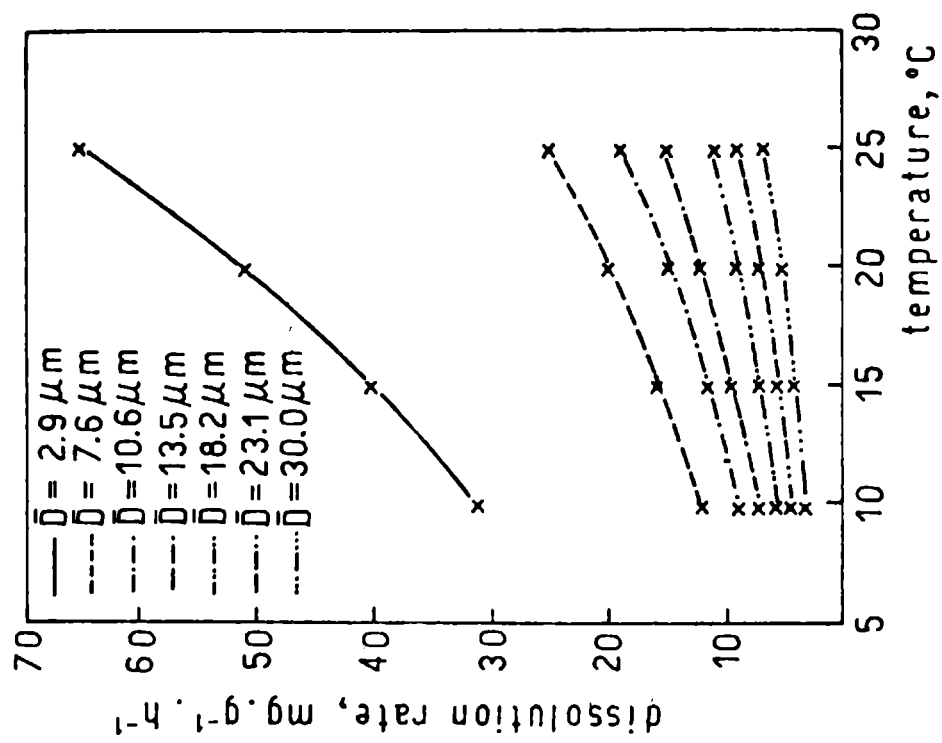


Fig. 6.- Influence of temperature on cuprous oxide dissolution rate in artificial sea water (pH 8.2 and 0.48 M NaCl)

The red cuprous oxide employed as the main toxicant in the experiences performed at CIDEPINT has these characteristics:

Density .....	6.10 g.cm <sup>-3</sup>
Oil absorption .....	6-9 g.100g <sup>-1</sup>
Solubility in sea water (20°C) ...	0.0027 g.l <sup>-1</sup>
Mean particle size .....	3.0 μm
Cu <sub>2</sub> O content .....	99.84 %
Cu <sup>+</sup> content .....	0.03 %
Cu (II) content .....	0.04 %

Dissolution rate of cuprous oxide was carefully tested employing artificial sea water (ASTM D-1141/67) and keeping the particles suspended by means of a light stirring of the liquid.

Conclusions obtained are the following:

a) pH. Dissolution rate decreases as pH increases (Fig.5). Natural no polluted sea water has pH 8.0-8.2; pH increases or decreases in the harbours due to pollution processes.

b) TEMPERATURE. Rising temperature, dissolution rate increases; at 25°C it is approximately 18% higher than that corresponding to 20°C (in sea water pH=8.2) (Fig. 6).

c) CHLORIDE ION CONCENTRATION. Dissolution rate of cuprous oxide is inversely proportional to chloride ion concentration (Fig. 7). In a solution having [Cl<sup>1-</sup>]=0.60 M (approximately 0.12 M higher than that corresponding to natural sea water), the dissolution rate is 69% higher than that obtained employing sea water.

d) PARTICLE SIZE. Dissolution rate decreases as average particle diameter increases (Fig. 5 to 8).

The average diameter of the cuprous oxide particles is a very important variable. In antifouling paints based on binders of high dissolution rate, cuprous oxide particle size influences the concentration of chlorinated cuprous complexes formed by solubilization of cuprous oxide fundamentally on the film surface and also in the adjacent layers to paint film/sea water interface; then, leaching rate of the toxicant is modified.

Laboratory and raft trials carried out to determine the effectiveness of the different samples of antifouling paints allowed to establish that according to the type of binder formulated (i.e. 3/1 or 5/1 rosin/plasticizer ratio) it is possible to define both the optimum cuprous oxide content and the minimum dispersion degree necessary to obtain an effective leaching rate. For a useful life of about 2 years, paints with 4%

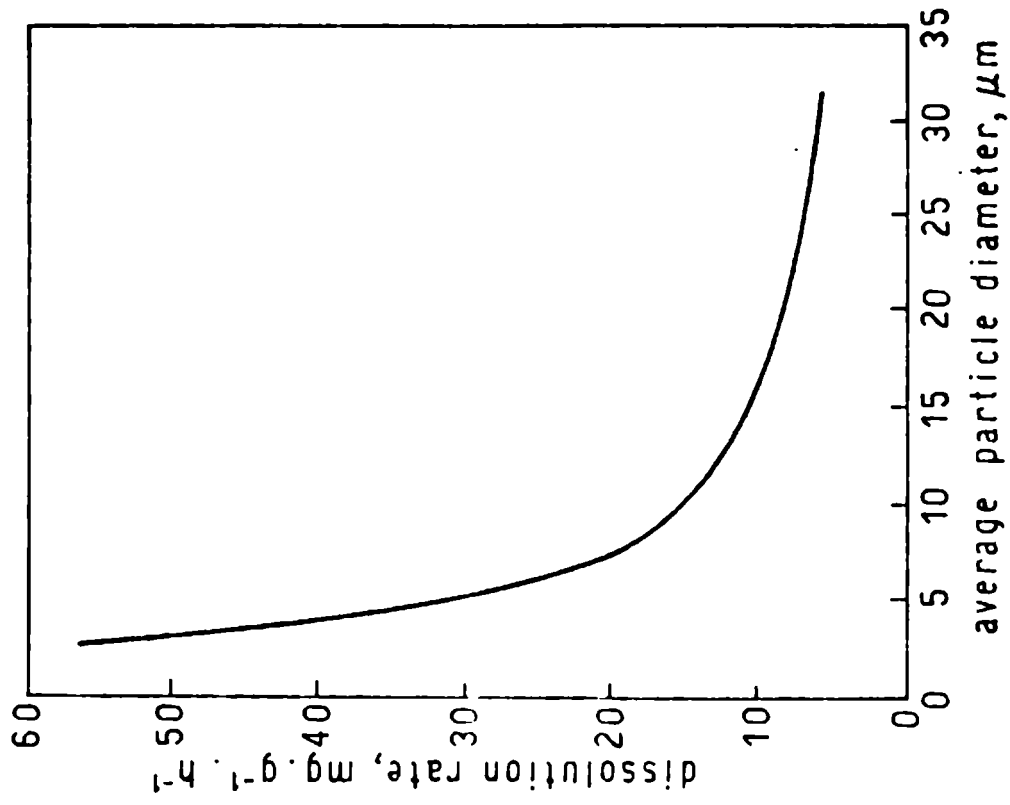


Fig. 8.- Cuprous oxide dissolution rate in artificial sea water (20°C, pH 8.2 and 0.48 M NaCl)

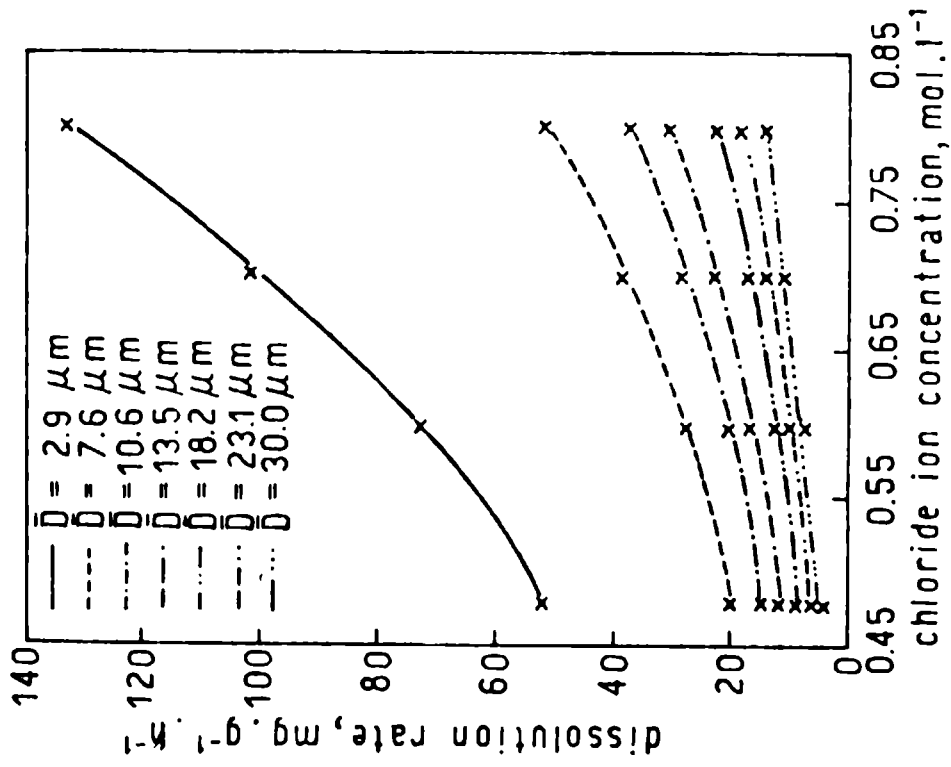


Fig. 7.- Influence of chloride ion concentration on cuprous oxide dissolution rate in artificial sea water (pH 8.2 and 20°C)

v/v cuprous oxide and based on binder of high dissolution rate in sea water (between 25 to 30  $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ ) required a mean particle diameter no greater than about 10  $\mu\text{m}$  to obtain good bioactivity on raft.

The above considerations permit to conclude that it is necessary a particular design of the antifouling paint formulation when using cuprous oxide as main toxicant, particularly for the different medium conditions (sea or river waters, with different chloride ion concentration, pH, temperature, etc.).

Presently, some organometallic compounds are being used world-wide as toxicants in antifouling paints. Among them it is possible to mention TBTF (tributyltin fluoride), TPTF (triphenyltin fluoride) and TBTO (tributyltin oxide). Organolead compounds, as triphenyllead acetate, although showing adequate toxicity upon marine fouling, are not used due to restrictive legislation about lead compounds in force in different countries.

They are not defined criteria to explain dissolution mechanisms of organo-metallic toxicants and the identity of the biocidal intermediary, and many reactions have been proposed. However, different authors agree on the fact that the lixiviation values of those toxicants from the paint film must be, as a minimum, in the order of 1  $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$  to ensure an adequate attachment control. Table III shows the most important characteristics of TBTF, TPTF and TBTO.

#### **Inert pigments and extenders [19,22,42,46]**

Inert pigments and extenders are incorporated to the formulation not only to reduce manufacturing costs but also to modify mechanical and physical properties of the final product.

Extenders are mineral compounds of low refractive index, which differ in composition and particles shape and size; incorporated to the paint they have very low hiding power. Inert pigments remain relatively inactive or chemically unchanged in paints under stated conditions. Frequently, extenders and inert pigments are used to prevent settling of pigments during storage, regulate film gloss and increase solids content.

Results published are referred to the influence of type and quantity of extenders and inert pigments on the behaviour of antifouling paints, considering in particular the possibility of replacing partially some expensive components of the formulations (rosin, cuprous oxide) by more economical substances, but maintaining adequate solids volume and satisfactory antifouling protection.

Calcium carbonate ( $\text{CaCO}_3$ ) is usually employed in antifouling paints formulations. This extender increases chalking and exfoliation tendency of the antifouling film; it regulates toxicant dissolution rate, modifying the soluble solids content of the paint. An important chemical reaction takes place with acids components of the binder (rosin, treated oils, phenolic varnishes) forming calcium soaps.

Iron oxide ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) is also commonly used in antifouling paints formulations. With this inert pigment it is possible to obtain a film of uniform red colour (still after long immersion periods) and of good mechanical properties; it has a high hiding power and it does not react with another components of the paint.

**Other pigments properties having influence on bioactivity [18, 19,22,25,26]**

They are the following:

**OIL ABSORPTION.** It is defined as the quantity of oil which is absorbed by a determined quantity of pigment, under standard conditions. High oil absorption generates products giving a film very soluble and with high porosity.

**PARTICLES SHAPE AND SIZE.** Komarovsky and Schwartz established that in the case of inert pigments and extenders, particles size distribution has not a significant influence on antifouling paints bioactivity. However the particles shape and size influence rheological characteristics, film aspect, durability, etc. Referring to cuprous oxide, particles shape and size showed influence on bioactivity of paints based on binders of high dissolution rate, as it was previously mentioned.

**REACTIVITY.** Cuprous oxide and calcium carbonate react chemically with acid componentes of binders, forming copper and calcium soaps. In the case of cuprous oxide, the quantity of copper (II) compounds formed increases as the dispersion time increases; the cupric soaps must be avoided or reduced along the paint manufacture since they diminish binder dissolution rate and consequently affect paint bioactivity. It is possible to obtain this objective, when ball mills are used, dispersing all the componentes in a previous stage and incorporating the cuprous oxide at the end of the dispersion of the other pigments or also dispersing cuprous oxide in the absence of acidic materials which are added after pigment dispersion ending.

**Related to the additives [29,30,31,44]**

**WETTING ADDITIVES.** One of the most important aspects to be considered during dispersion is to obtain an adequate wetting of

Table III  
Physical and chemical characteristics of organotin toxicants

	TBTF	TPTF	TBTO
Empirical formula	$(C_4H_9)_2SnF$	$(C_6H_5)_2SnF$	$(C_4H_9)_2Sn_2O$
Molecular weight	309	369	596
Physical state	White powder	White powder	Yellowish clear liquid
Purity (weight per cent)	97.5	95.0	96.0
Tin content (weight per cent)	38.0	31.4	38.8
Sea water solubility at pH 8.2 (parts $10^{-6}$ )	6.0	0.7	50.0
Density at 25°C ( $g\ cm^{-3}$ )	1.25	1.49	1.17
Melting point, °C	244	357	-

Table IV  
Characteristics of the mills employed in the experiments

Capacity of the mill litres	Height(h) mm	Diameter(D) mm	Relation(D/h)
3.3	158	163	1.03
10.9	238	243	1.02
28.5	331	331	1.00
141.5	555	570	1.03
400.8	783	807	1.03

the solid particles. Pigments are in general finely divided but they have particles of different shape and size, in some cases as a consequence of the formation of agglomerates. The main objective of the pigment dispersion during paint manufacture is separating clustered particles and keeping them permanently isolated from each other. As a general rule, particles are associated in the form of clusters, due to their high superficial force (high free energy per mass unit). These aggregates may appear after the evaporation of washing liquids due to the incipient sintering, when high temperature methods are used for obtaining the pigment, or as the result of compacting forces applied during the storage of the packed pigment. However, the size of the primary or individual particles is in general sufficiently small for its utilization in the paint industry.

During pigment dispersion there is an initial air displacement due to a flow of vehicle in the interstices of the pigment mass. This wetting process depends on the viscosity of vehicle and on the compaction degree of the agglomerates. In order to reduce the energy necessary for dispersion process it is convenient the use of wetting additives in each particular formulation, as compounds containing phosphate, sulfonate or carboxil groups, amines, etc; 0.5-1.0% on the pigment mass is usually incorporated with the solvent mixture.

**ANTISETTLING AND RHEOLOGICAL AGENTS.** A requirement to take into account in antifouling paints is a good pot life or can stability. It must be avoided pigment settlement, specially in the case of difficult reincorporation. Viscosity is an important factor from this point of view and for this reason it is convenient the use of antissettling, bodying or rheological agents.

When pigments of high specific weight are used (as  $Cu_2O$  or  $Fe_2O_3$ ), aluminium stearate or amorphous siliceous acid are commonly employed as antissettling.

Other products, as castor oil (dehydrated ricinoleic acid) or treated clays are used to give thixotropic characteristics to the paints.

In thixotropic paints, the viscosity depends both on the force applied and of the time of action of that force. The loss of structure is temporary: when the force is interrupted and the time allowed for recuperation is adequate, the system returns to its original state. Thus, dry film thicknesses (100-120  $\mu m$ ) can be obtained with well formulated products.

Thixotropic paints combine the properties of paints of high viscosity (good hiding power, satisfactory sagging resistance, high thickness of the dry film) with those ones of low viscosity

(easy brushability, good levelling characteristics, high adhesion to the substrate).

The incorporation of the thixotropic agents to antifouling paints is made as the form of a gel, generally at the end of the dispersion process. The obtention of one coat of high thickness is important from the economical point of view since it reduces application costs and gives longer fouling protection due to the direct relation between film thickness and service life.

### III. MANUFACTURE OF THE ANTIFOULING PAINT SAMPLES [17,18,19,22,26,53,54]

Considering the aspects related to the characteristics of raw materials involved, as it was previously established, the first stage of this reasearch was the preparation of the experimental samples in a laboratory scale (approximately 1, 2 or 3 liters).

The assessment of the properties of the products so prepared has been established by mechanical and physicochemical tests and exposure on experimental rafts. Subsequently, by statistical treatment of the results, the necessary basic information has been obtained to achieve then the optimization of formulations.

In a second stage and as a result of the above mentioned programme, intensive studies were started on a pilot plant scale considering the antifouling formulations which had an efficient behaviour on raft. On finalizing the equipment required for a full scale manufacture, which included the design and calculation of a reactor for oils polymerization and varnishes preparation, a research was started on ships hulls. Results of static (raft) and dynamic (hulls) tests were compared.

Bearing in mind that ball mills have been the most widely used equipment for the manufacture of antifouling paints, it was decided to begin these studies by establishing the several variables involved in the change of scale. For this purpose, mills of different volumes (3, 10, 28, 141 and 400 liters) have been used. (Table IV).

The variables assessed were the cuprous oxide optimum dispersion time (as to achieve an adequate particle size distribution and a minimum reaction between pigments and binder) and paint bioactivity in service.

## Variables related to balls and paint load

In order to carry out an effective dispersion it is important to arrange the load and the characteristics of the balls, so as to lead to a high number of impacts; this is achieved with a large load and minimum diameter. Furthermore, the density of the balls must be high in relation to that of the load, to increase the force acting on the balls (cascade).

However, an excessive ball load will result in a high consumption of energy, whilst an insufficient ball load will cause a delay in the dispersive action. Between these two extreme situations, there is a load which will produce an optimum operational process. Furthermore, the balls of a minimum diameter produce a maximum number of impacts and a maximum dispersion area, but at the same time the smaller interstitial space between the balls limits the load of the mill, thus diminishing the process yield.

It is important to bear in mind that the selection of the density and diameter of the balls for an efficient operation is closely connected with the properties of the paints, and fundamentally with their density and viscosity. The force acting on each balls has the same direction and sense as the force of gravity and is the result of the difference between the weight of the ball and the buoyancy effect exerted by the mill load.

A smaller quantity of paint than that required to fill the void spaces results in the collision of the balls against each other. This causes an unnecessary wear of the balls and a reduction of the dispersive action. At the other extreme, a very large load causes the excess not to be dispersed until it is eventually incorporated into the active portion. The dispersion time is then delayed.

For these reasons the experiments were carried out with various paint loads, between the necessary amount to cover the balls up to a maximum volume equivalent to 30 per cent of the total volume of the mill, increasing the load by five per cent in each successive experiment.

The efficiency of the dispersion process is established by means of coefficient moments which are calculated on the following manner:

$$\text{Coefficient moment} = \sum P D_m$$

in which  $D_m$  is the average diameter at the intervals taken into account. From this it may be deduced that higher coefficient moments imply dispersive actions of lesser efficiency.

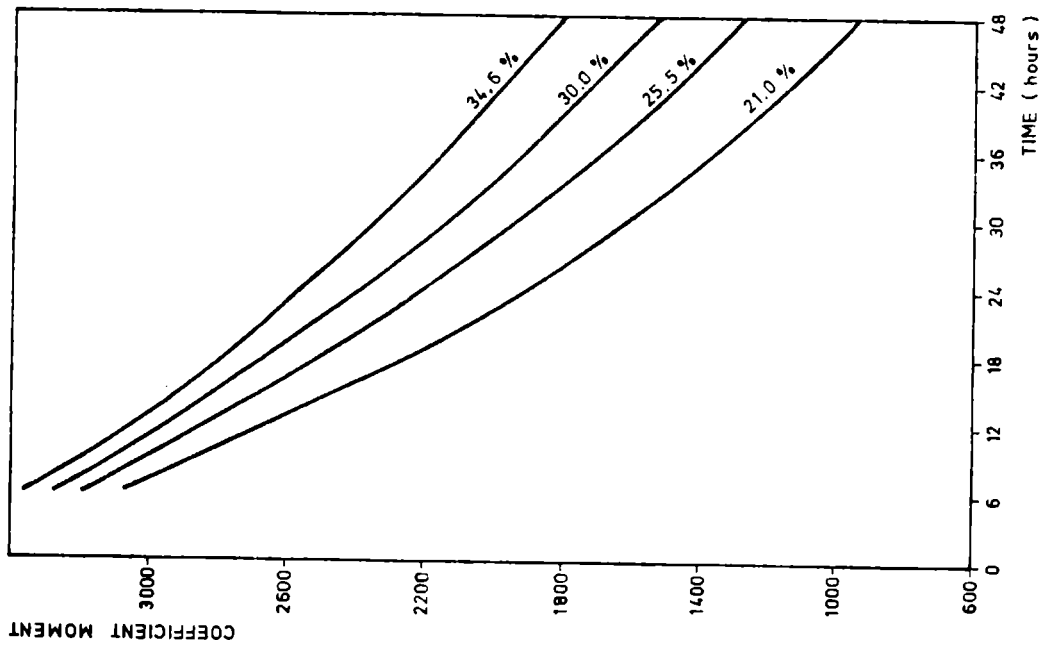


Fig. 9.- Relationship between dispersion efficiency (coefficient moment) and the different rotation times of the mill, for several paint volumes (ball mill of 3.3 liters capacity)

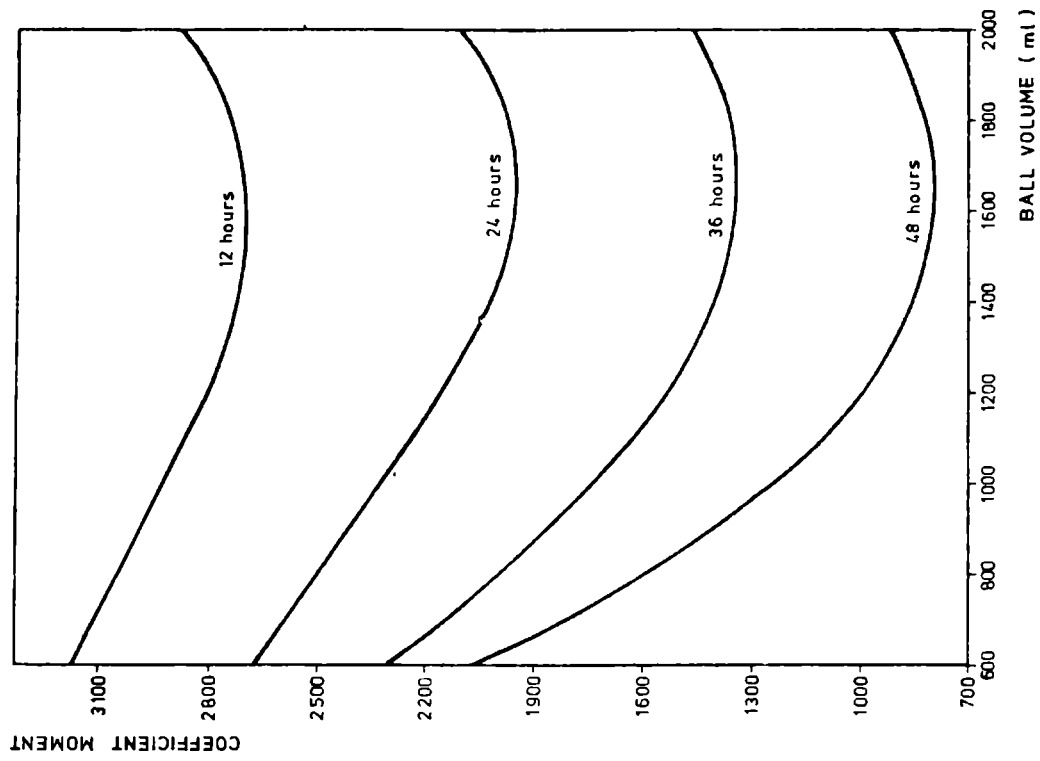


Fig. 10.- Dispersion efficiency (coefficient moment) for different ball charges (ball mill of 3.3 liters capacity)

It can be seen from the graphical representation of the coefficient moments in relation to different dispersion times (Fig. 9) that the optimum base load for each of the different ball load is that which fills the interstitial spaces. Thus, for example, for an apparent ball load of 50 per cent of 3.3 liters capacity of the container (which generates 42 per cent of interstitial space) and for a dispersion time of up to 48 hours and paint loads of 34.6, 30.0, 25.5 and 21.0 per cent, it can be deduced that if a basic load volume is specified at 21.0 per cent (which corresponds to the level at which the balls are entirely covered) a more efficient dispersion degree would be obtained.

Similarly, from the graph of the coefficient moments for different ball loads at the constant dispersion times, it can be seen that the most satisfactory apparent ball load, in all cases, is that of 50 per cent of the mill volume (Fig. 10).

An analysis of the results shows that the optimum load meets some theoretical considerations: the greatest distance covered by the balls in the dispersive action is that in which the mill has a load equal to a half of its capacity.

It is important to remark that, in practice, it is advisable to load the mill with an excess of the product, so that a layer remains at the bottom of the fall to avoid direct impact between the balls.

Finally, a relationship can be seen between the excess of paint added to a process considered to be efficient and the increase in dispersion time needed to achieve the same dispersive action. For example, if a coefficient moment of 1920 is chosen, it can be seen that for a paint load of 21.0 per cent of the total capacity of the mill, 24 hours of dispersion time is required, whereas for 34.6 per cent, approximately 44 hours are necessary. In this case, an increase of 13.6 per cent in the load requires approximately a doubling of the dispersion time.

The different stages in the determination of the interstitial volumes were developed in a similar manner in each of the experiments, both for the various paints tested and the different ball loads. The diametrical height of each of the mills was divided into five equal parts, the first four levels and that at 50 per cent of the diameter were studied to determine the influence of this variable. The assessment was not made for the container when completely filled because this was of no practical value.

Analysing the results so obtained, it can be deduced that to achieve equal interstitial spaces in mills of different capacities, it is necessary to use balls of very varied sizes.

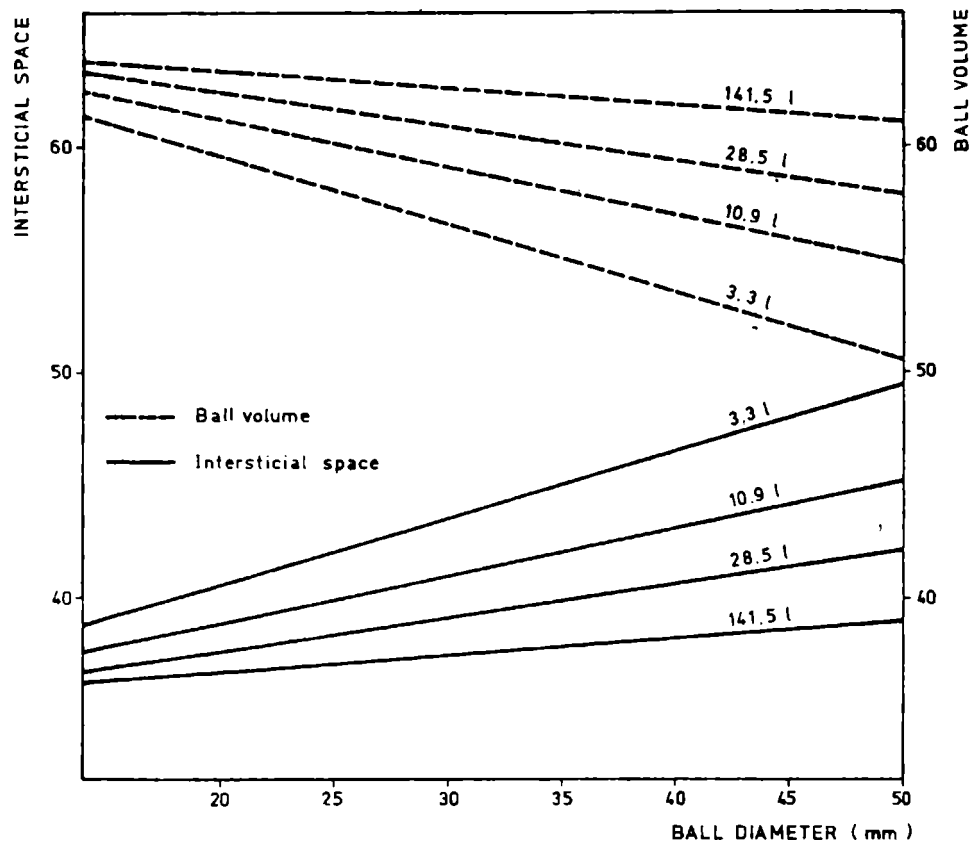


Fig. 11.- Interstitial space and real ball volume in relation to the diameter of the ball

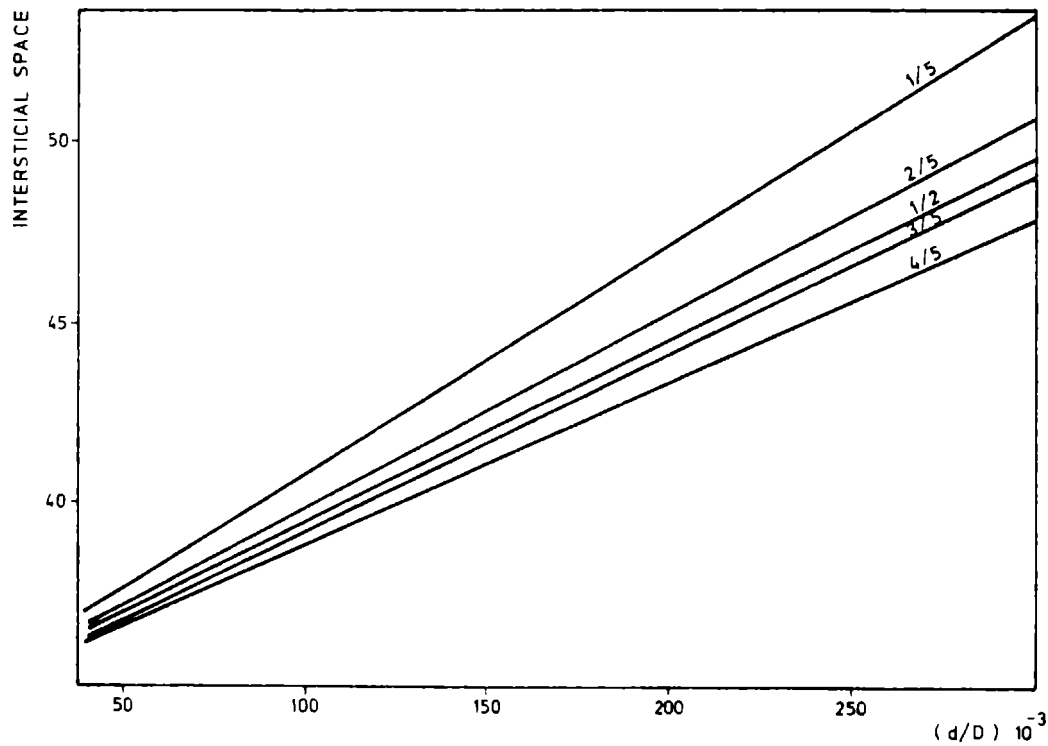


Fig. 12.- Relationship between the interstitial space (I) and the non dimensional parameter  $(d/D)$  for different ball charge levels

Therefore, the edge effect is an important factor and has marked influence on the results. For example, by using balls of 38 mm in mills of 170 and 570 mm diameters, with an apparent volume of balls equivalent to 50 per cent of the container capacity, interstitial spaces will be generated of 45.9 and 38.0 per cent, respectively, thus affecting the dispersion efficiency.

Fig. 11 shows the relationship between the interstitial space (I) and the real volume of the balls in relation to the diameter of the ball (d), only for apparent volumes corresponding to 50 per cent of the whole capacity of the container. Also in this case the direct proportionality between I and d can be seen.

Considering the diameter of the mill (D) as a characteristic of the system, it is possible to establish a relation between the diameter of the balls (d) and that of the mill (D), to obtain the non-dimensional parameter  $d/D$ . A linear relationship can also be observed between I and  $d/D$  (Fig. 12) for different ball charge levels ( $1/5$ ,  $2/5$ ,  $3/5$  and  $4/5$  of mill height), but the fact that the experimental results are independent of the size of the mill is of fundamental importance.

Similar studies were performed for the determination of interstitial spaces generated by balls mixtures corresponding to two different diameters.

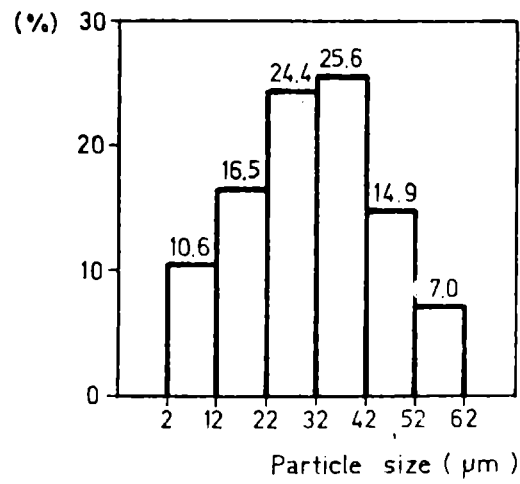
#### Variables related to the mill

Mill diameter and its rotation speed are parameters of fundamental importance. Both aspects are closely linked and, therefore, determining their influence should be performed simultaneously.

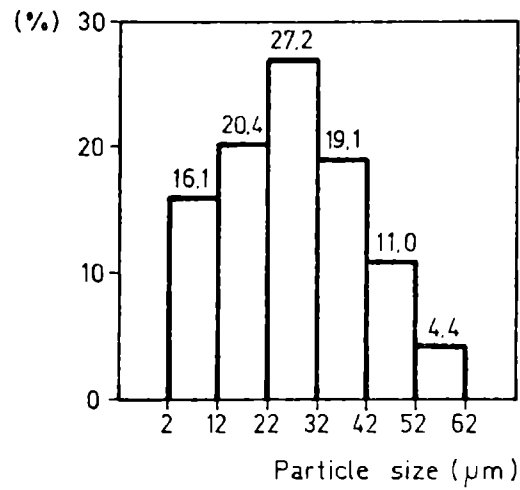
The course followed by the balls inside the mill depends on its rotational speed. A revolution high rate would retain the balls firmly against the inside wall of the mill, rotating jointly with it, but without moving. In this case dispersion would not be effective.

On the other hand, with reduced angular speeds, the balls would move on the inside wall of the mill and reach a certain height above the horizontal diametrical axis. They would then fall and move on the free surface of balls, that is contained approximately on an inclined plane.

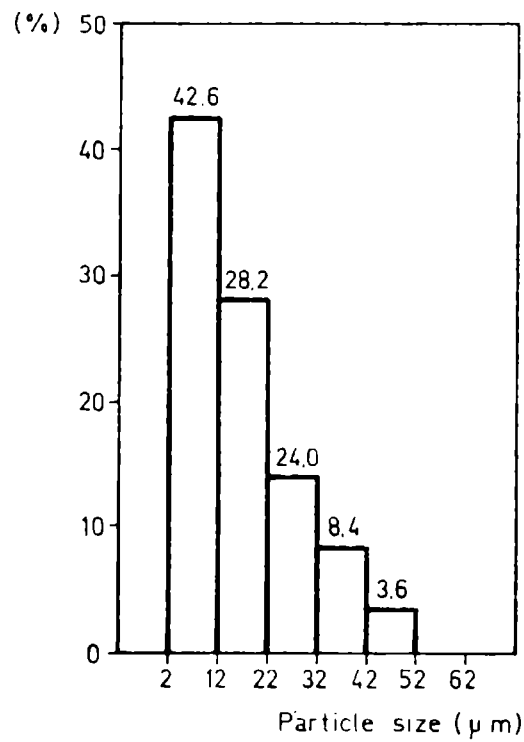
A rate of revolution that generates this type of movement, because of the greater angle formed between the horizontal plane and the above mentioned inclined plane, is the optimum for an efficient process. Higher speeds would mean the balls being hurled



(A)  
 Rotation = 31.9 r p m  
 Fineness of grind ( IRAM ) = 5 - 6  
 Particles smaller than 2 μm = 1.0%  
 Coefficient moment = 3060

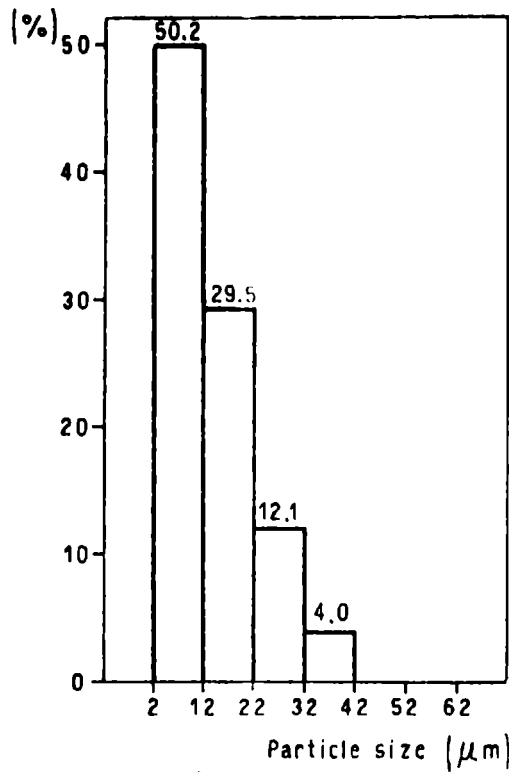


(B)  
 Rotation = 36.2 r p m  
 Fineness of grind ( IRAM ) = 4 - 5  
 Particles smaller than 2 μm = 1.8%  
 Coefficient moment = 2668

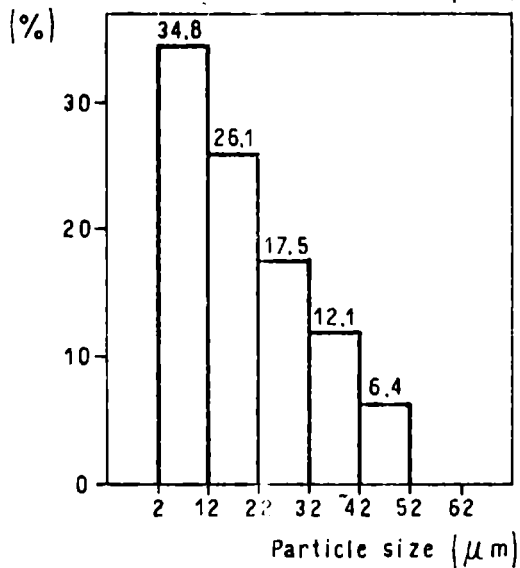


(C)  
 Rotation = 52.9 r p m  
 Fineness of grind ( IRAM ) = 3 - 4  
 Particles smaller than 2 μm = 3.2%  
 Coefficient moment = 1636

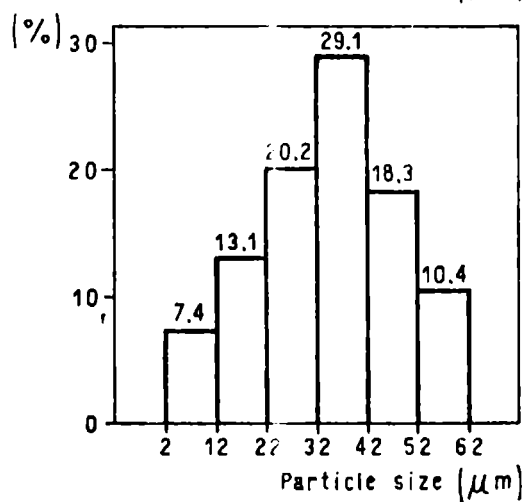
Fig.13.- Paint pigment particle size distribution for different rotational speeds (31.9, 36.2 and 52.9 rpm), in a ball mill of 3.3 liters capacity



Ⓓ  
 Rotation = 66.6 rpm  
 Fineness of grind (IRAM) = 2-3  
 Particles smaller than  $2\ \mu\text{m}$  = 4.2 %  
 Coefficient moment = 1328



Ⓔ  
 Rotation = 81.1 rpm  
 Fineness of grind (IRAM) = 4-5  
 Particles smaller than  $2\ \mu\text{m}$  = 3.1 %  
 Coefficient moment = 1908



Ⓕ  
 Rotation = 87.1 rpm  
 Fineness of grind (IRAM) = 5-6  
 Particles smaller than  $2\ \mu\text{m}$  = 1.5 %  
 Coefficient moment = 3350

Fig. 14. - Paint particle size distribution for different rotational speeds (66.6, 81.1 and 87.1 rpm), in a ball mill of 3.3 liters capacity

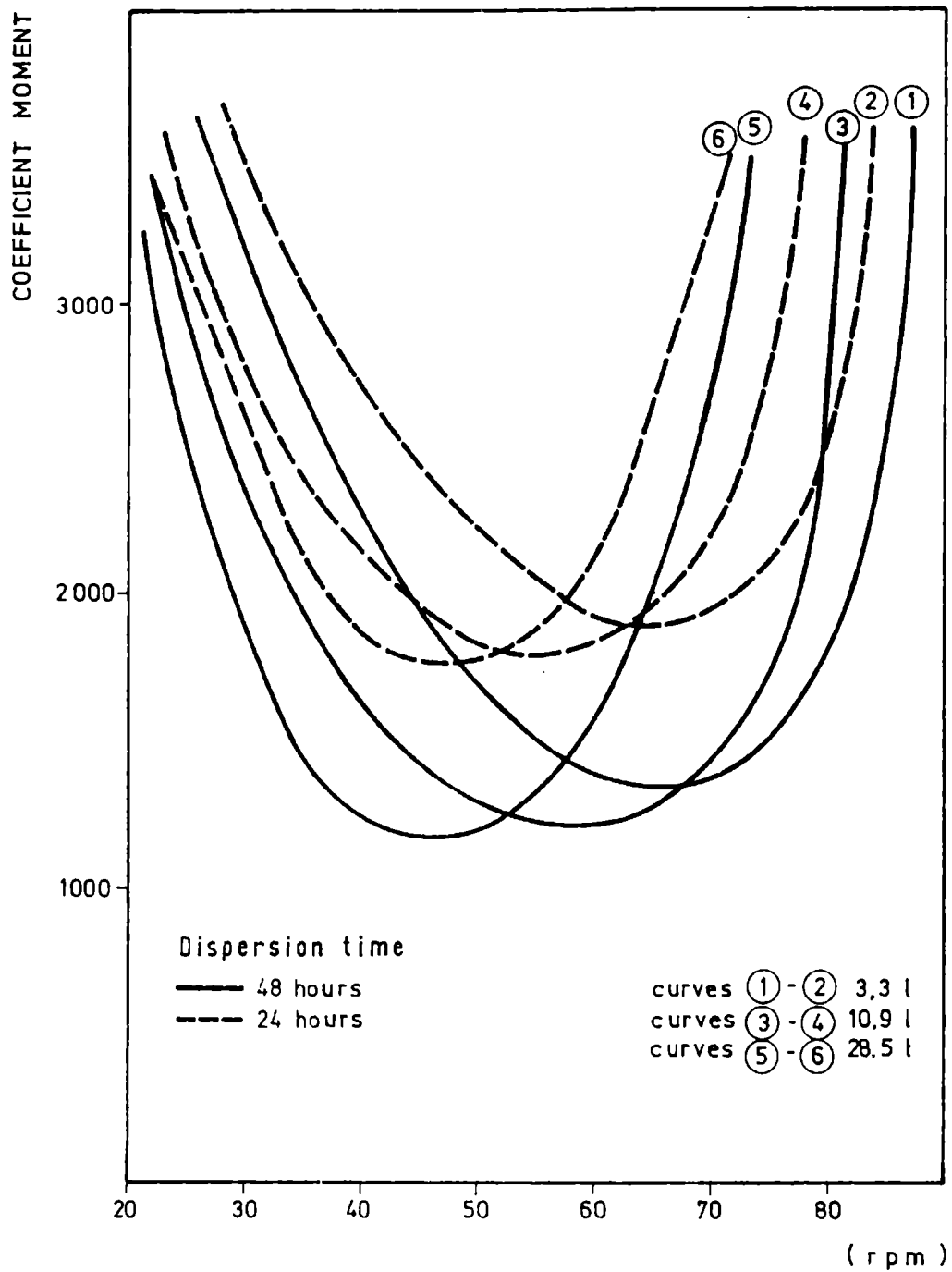


Fig.15.- Dispersion efficiency (coefficient moment) for different rotational speeds and mill capacities

inside the mill after reaching a maximum height and, therefore, they would not have the high number of impacts that is achieved with a surface movement.

The study of these variables was carried out using ball mills of 3.3, 10.9 and 28.5 liters. To be able to rotate the mills

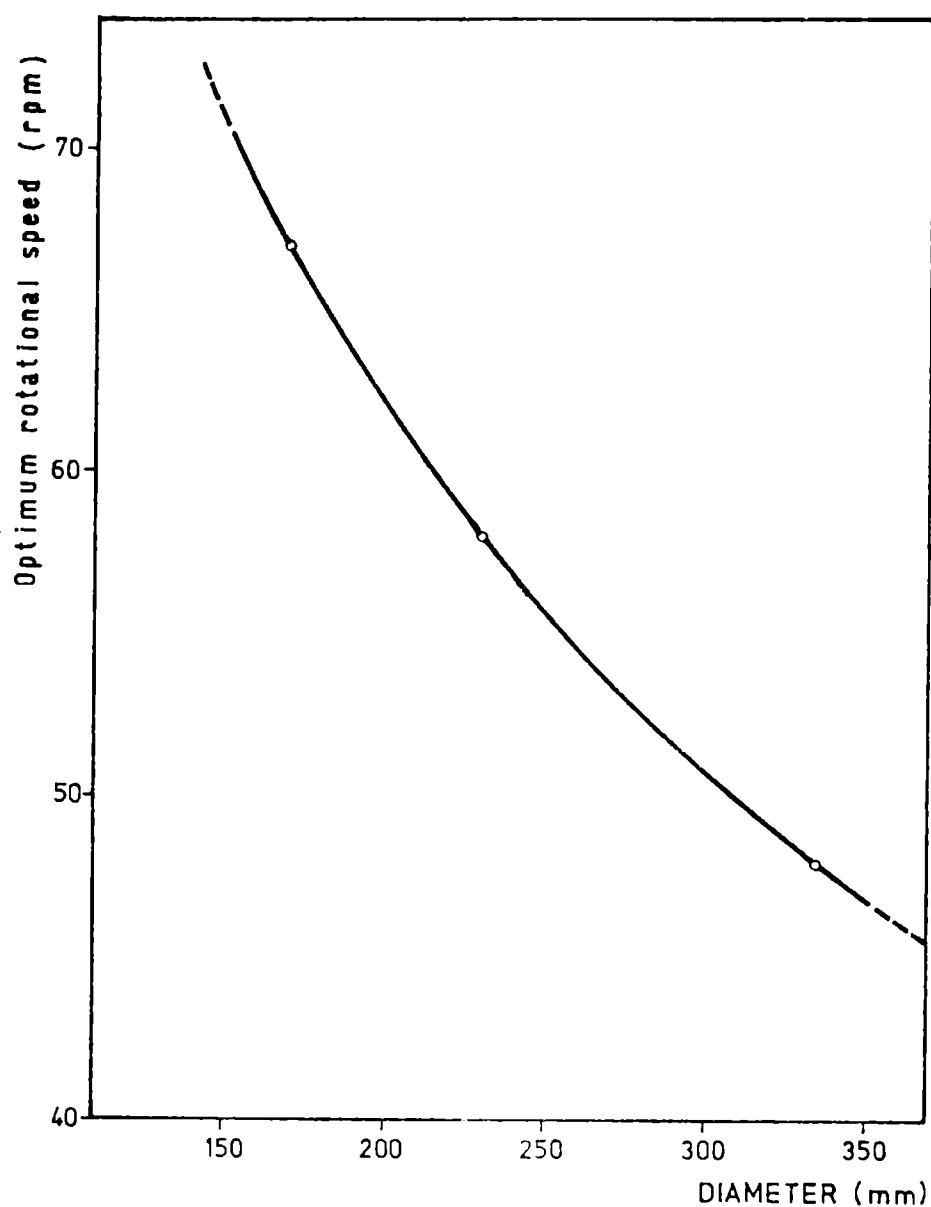


Fig.16.- Relationship between optimum rotational speed and ball mill diameter for an efficient dispersion process

at different speeds, an electronic speed regulator (generating speeds from 10 to 90 rpm) was adapted to the mill.

After selecting the optimum ball load (50 per cent of the apparent mill capacity) and spherical balls of uniform size (25 mm diameter) which generates similar interstitial spaces (42, 40 and 38 per cent of the apparent balls volume for mills of 3.3, 10.9 and 28.5 liters, respectively), different rotation speeds were applied. The final grinding fineness (after 24 hours dispersion) was measured with a Hegman gage and the corresponding sedimentation analysis was made after microscopic observation. The

results corresponding to a 3.3 liters ball mill are shown in Fig. 13 and 14, in which it is possible to observe that the most efficient dispersion corresponded to lowest coefficient moment attained with 66.6 rpm rotational speed.

By graphically representing the coefficient moments with regard to the rotational speed of the container for the two dispersion times (Fig. 15), the optimum rotational speeds (minimum coefficient moment) can be determined for each of the mills studied.

Finally, these points represented with regard to the diameters of the mills, allowed to obtain the curve of Fig. 16 where it is possible to establish the optimum rotational speeds for mills of different diameter at laboratory levels.

#### **IV. CHEMICAL REACTIONS INVOLVED IN THE MANUFACTURE, STORAGE AND FILM SERVICE LIFE OF ANTIFOULING PAINTS**

##### **Dismutation and oxidation of cuprous oxide [18]**

In the production of cuprous oxide, the electrolytic process may generate variable quantities of  $\text{Cu}^{\ominus}$  and  $\text{Cu (II)}$  and it is therefore necessary to adjust the working conditions to avoid or reduce to a minimum their content. Furthermore, due to the dismutation and oxidation of cuprous oxide in contact with a wet atmosphere, it is important to stabilize the pigment during or immediately after the electrolytic process.

To obtain an efficient antifouling paint it is necessary to use a correct formulation and the different stages of the manufacture process must be controlled as these factors influence the final behaviour of the product.

The analysis of the commercial pigment employed in the experiences performed by the authors showed that the content of metallic copper ( $\text{Cu}^{\ominus}$ ) and  $\text{Cu (II)}$ , 24 hours after preparation, is low and of similar magnitude (0.03 and 0.04 per cent, respectively). The purity (expressed as cuprous oxide) was 99.84 per cent.

During storage and previous to paint preparation, the composition of cuprous oxide was altered, with an increase of the amount of  $\text{Cu}^{\ominus}$  and  $\text{Cu (II)}$ . Within 10 days the metallic copper reached a concentration of 0.74 per cent; this amount has no significance in the paint composition. The decrease in the amount

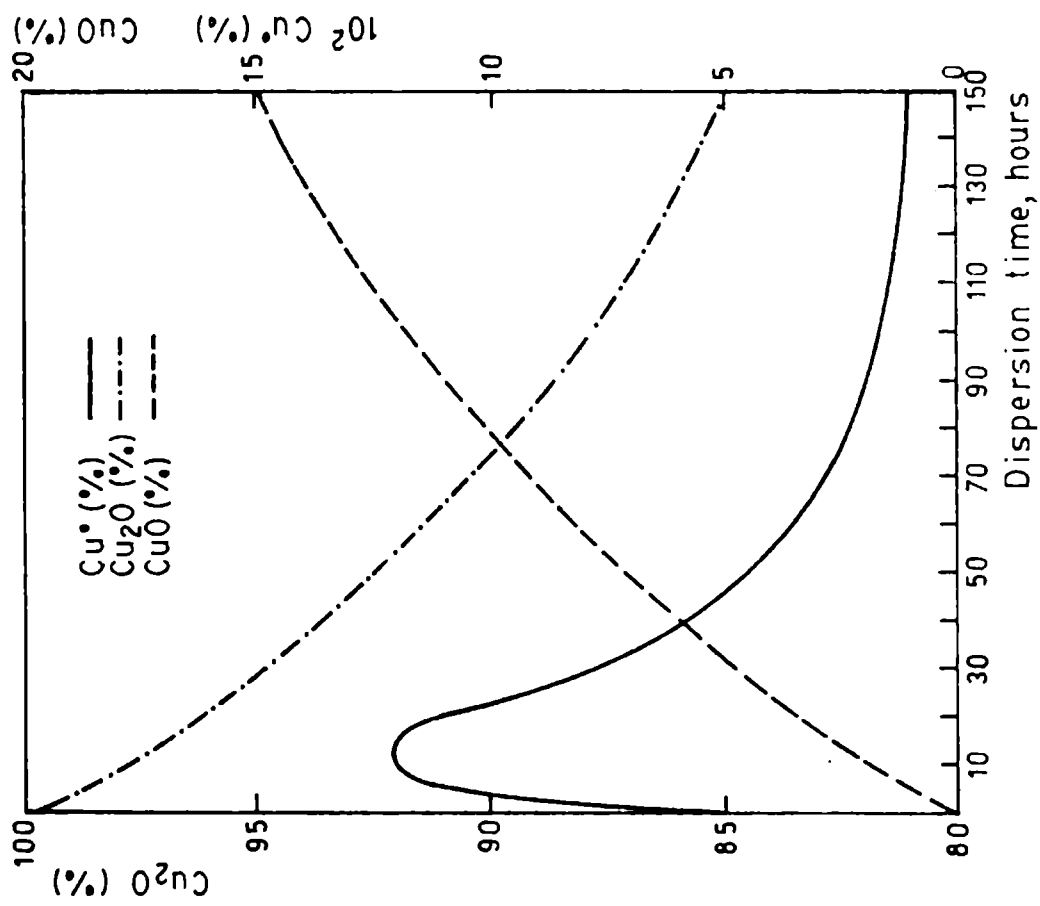


Fig.17.- Pigment composition for different dispersion times (the dispersion medium was an oleoresinous varnish)

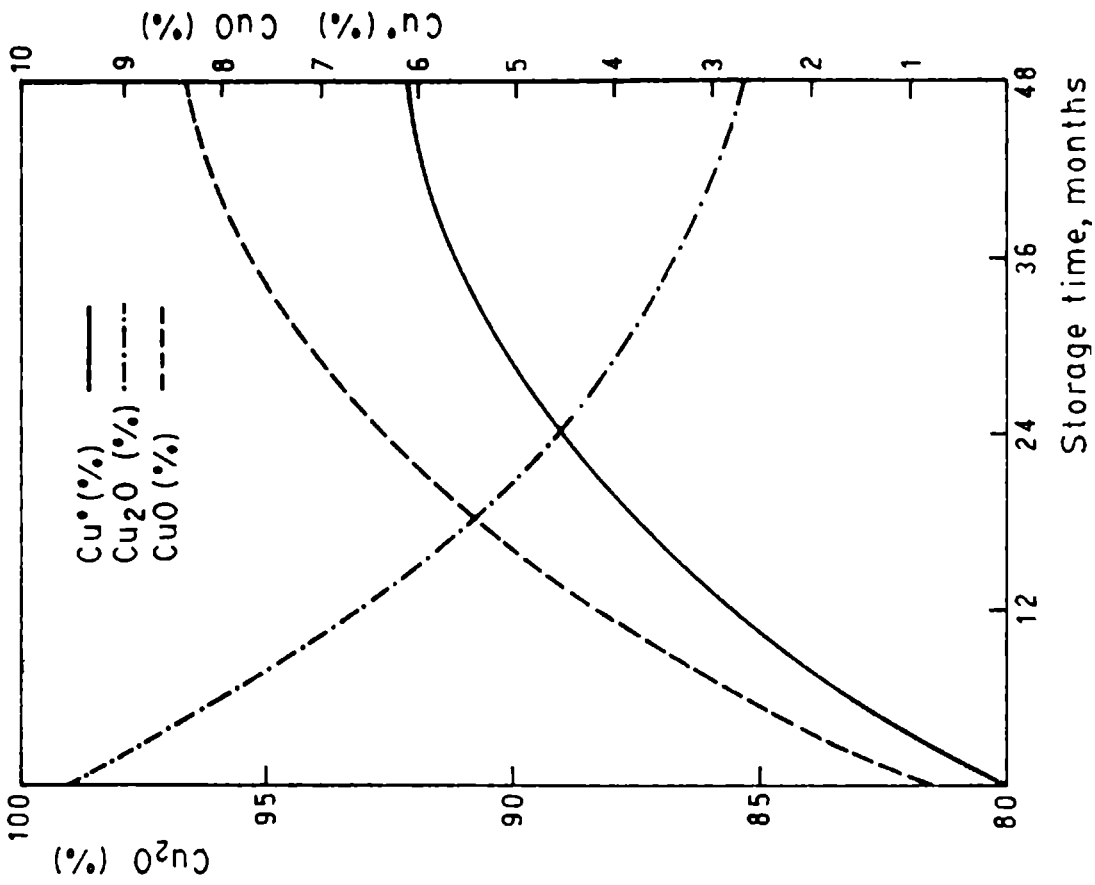


Fig.18.- Pigment composition for different storage times, in a paint produced dispersing cuprous oxide during 3 hours (the dispersion medium was an oleoresinous varnish)

of cuprous oxide during this period exceeded 5 per cent compared to the original pigment; this loss would not modify the bioactivity of an antifouling paint taking into account that a level of 19-20 per cent of cuprous oxide in the paint showed equal toxic behaviour in previous trials.

Cupric oxide content during this period (10 days) reached a significant value (4.53 per cent), increasing to 8.78 per cent after 30 days storage. After the mentioned period the quantity of  $\text{Cu}^{\circ}$  and  $\text{Cu}_2\text{O}$  was 1.43 and 88.98 per cent, respectively.

The results obtained show that the formation of Cu (II) is greater than that of metallic copper; this reaction is produced by the simultaneous processes of dismutation and oxidation of cuprous oxide, a phenomenon which acquires greater significance with time.

Using an oleoresinous binder in the formulation, dispersion time has an important effect on the generation of Cu (II).

The oxidation of Cu (I) to Cu (II) during dispersion may have been caused fundamentally by the reaction with oxygen contained in the jar. After 15 and 48 hours dispersion, the amounts of cupric oxide produced, in relation to pigment content, were 2.61 and 6.82 per cent, respectively. After an initial period of rapid reaction, the quantity of Cu (II) was proportional to dispersion time (Fig. 17).

The reaction was assessed immediately after the end of the process, by determining the cupric oxide formed and the remaining cuprous oxide.

In the case of paints that had been milled for 3 hours, the influence of storage after preparation was determined by chemical analysis of the pigment. The results obtained (Fig. 18) show the increase in metallic copper and cupric oxide content. After 180 days storage the values obtained were, respectively, 1.61 and 2.65 per cent, calculated in terms of dry pigment. After 300 days storage, the amount of metallic copper and cupric oxide in the pigment increased to 2.67 and 3.77 per cent, respectively.

The aging process during the storage can be evaluated directly by determining the amount of metallic copper in the pigment, as cupric oxide is not generated in this stage. The metallic copper produced during dispersion remains adhered to the balls and to the interior surfaces of the jars, thus the content in the paint immediately after preparation is negligible.

Although it is necessary to control storage, the critical condition, from the point of view of the appearance of Cu (II), is related to the paint manufacturing process.

### Reactivity of calcium carbonate and cuprous oxide with binder acid components [19,32]

A high uncombined rosin content in the binder leads to a high dissolution rate of the film.

A solution of MW rosin in a neutralized solvent mixture (toluene/white spirit 1:1) showed an acid value of 160. The phenolic varnish used as plasticizer was previously neutralized with calcium oxide in a ball mill.

The different vehicles had the following values:

Rosin / phenolic varnish ratio, by weight	Acid value mg KOH.g <sup>-1</sup>
2/1	106.8
3/1	120.1
4/1	128.1
5/1	133.4

These results are consistent with the MW rosin content in each vehicle. Composition of the antifouling paints tested is shown in Table V.

The above mentioned values and those obtained during pigment dispersion are represented in Fig. 19 to 22. Analysis of the data obtained shows that the addition of calcium carbonate produced a binder acidity reduction. This reduction occurred principally during the first hours of dispersion; subsequently, no significant reduction was obtained, and values determined after 24 hours were not significantly lower than those obtained after six hours.

After the completion of calcium carbonate dispersion, a similar consumption of potassium hydroxide for different initial rosin content in the binder was observed (Table VI). This is due to the neutralization of the calcium carbonate incorporated with binder acid components. For example, in paints 2 and 6 (19 and 32 g per cent of calcium carbonate, respectively), with starting values of 106.8 and 120.1 mg KOH.g<sup>-1</sup>, the final values were 81.8 and 82.4 mg KOH.g<sup>-1</sup>.

At the end of calcium carbonate dispersion, cuprous oxide was incorporated and acidity was evaluated after 3 and 12 hours dispersion (Table VI).

Cuprous oxide contributes to establish clear differences in binder acidity, because the binder reacts with Cu (II) present in

Table V  
Composition of the antifouling paints tested (g per cent)

Paint	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Cuprous oxide	46.0	27.0	14.0	46.0	27.0	14.0	46.0	27.0	14.0	46.0	27.0	14.0
Calcium carbonate	-	19.0	32.0	-	19.0	32.0	-	19.0	32.0	-	19.0	32.0
Additives	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
WW rosin	18.0	18.0	18.0	19.8	19.8	19.8	21.6	21.6	21.6	24.0	24.0	24.0
Plasticizer	9.0	9.0	9.0	6.6	6.6	6.6	5.4	5.4	5.4	4.8	4.8	4.8
Solvents and thinners	23.0	23.0	23.0	23.6	23.6	23.6	23.0	23.0	23.0	21.2	21.2	21.2
WW rosin/plasticizer ratio (in weight)	2/1	2/1	2/1	3/1	3/1	3/1	4/1	4/1	4/1	5/1	5/1	5/1

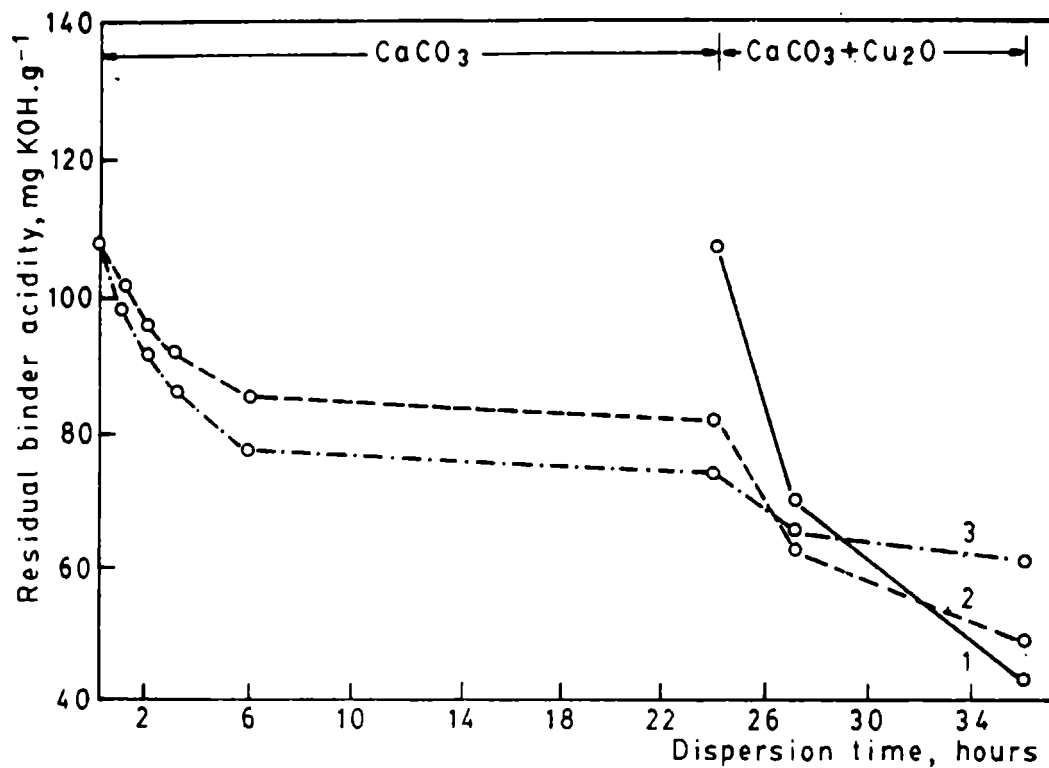


Fig.19.- Residual binder acidity during pigment dispersion (paints 1, 2, 3, WW rosin/plasticizer ratio 2/1 in weight)

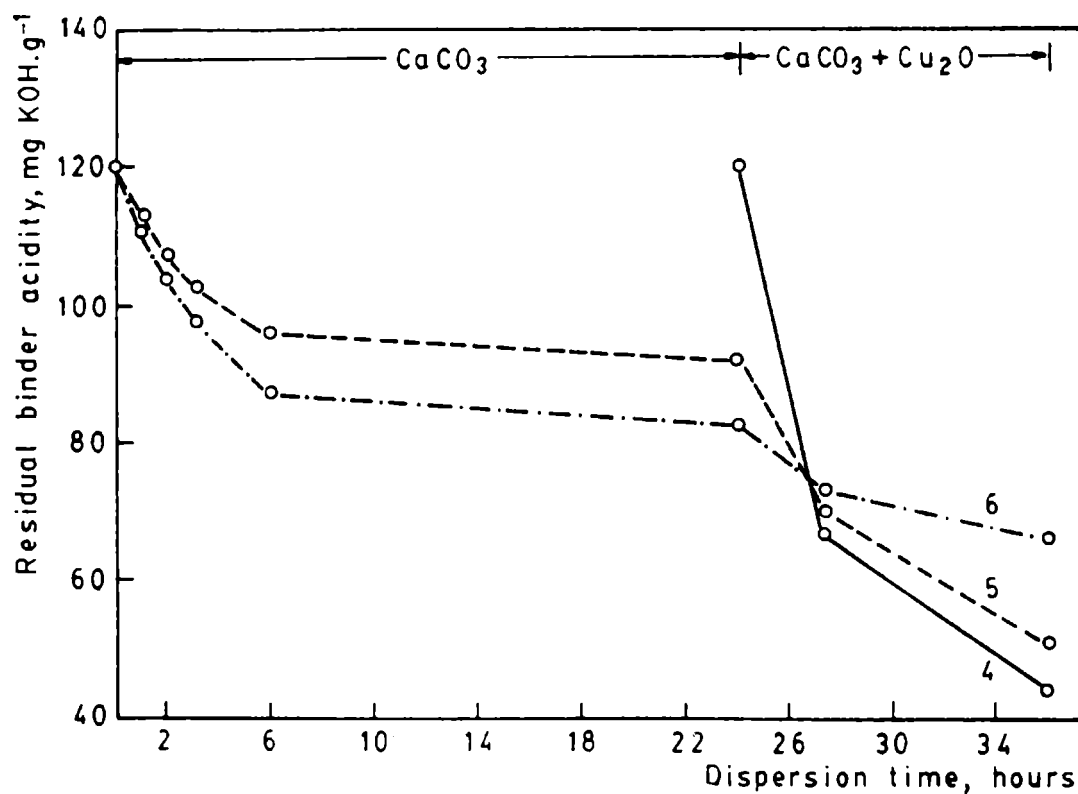


Fig.20.- Residual binder acidity during pigment dispersion (paints 4, 5, 6, WW rosin/plasticizer ratio 3/1 in weight)

Table VI  
Binder acidity, for different periods of dispersion (mg KOH.g<sup>-1</sup>)

Paint	24 hours, CaCO <sub>3</sub>	3 hours, Cu <sub>2</sub> O	12 hours, Cu <sub>2</sub> O
1	-	60.9	41.8
2	81.8	62.2	48.0
3	73.9	64.5	60.4
4	-	67.3	44.8
5	91.8	69.7	50.3
6	82.4	72.7	66.1
7	-	70.8	46.2
8	98.4	74.1	58.7
9	88.3	77.6	67.0
10	-	74.8	50.0
11	102.2	77.2	57.2
12	91.7	81.1	67.2

Table VII  
Uncombined WW rosin content  
during paint manufacture (g per cent)

Paint	Initial value	24 hours dispersion (CaCO <sub>3</sub> )	3 hours dispersion (Cu <sub>2</sub> O)	12 hours dispersion (Cu <sub>2</sub> O)
1	18.0	-	10.2	7.0
2	18.0	13.8	10.5	8.1
3	18.0	12.4	10.9	10.2
4	19.8	-	11.1	7.4
5	19.8	15.2	11.5	8.3
6	19.8	13.6	12.0	10.9
7	21.6	-	11.9	7.8
8	21.6	16.6	12.5	9.9
9	21.6	14.9	13.1	11.3
10	24.0	-	13.5	9.0
11	24.0	18.4	13.9	10.3
12	24.0	16.5	14.6	12.1

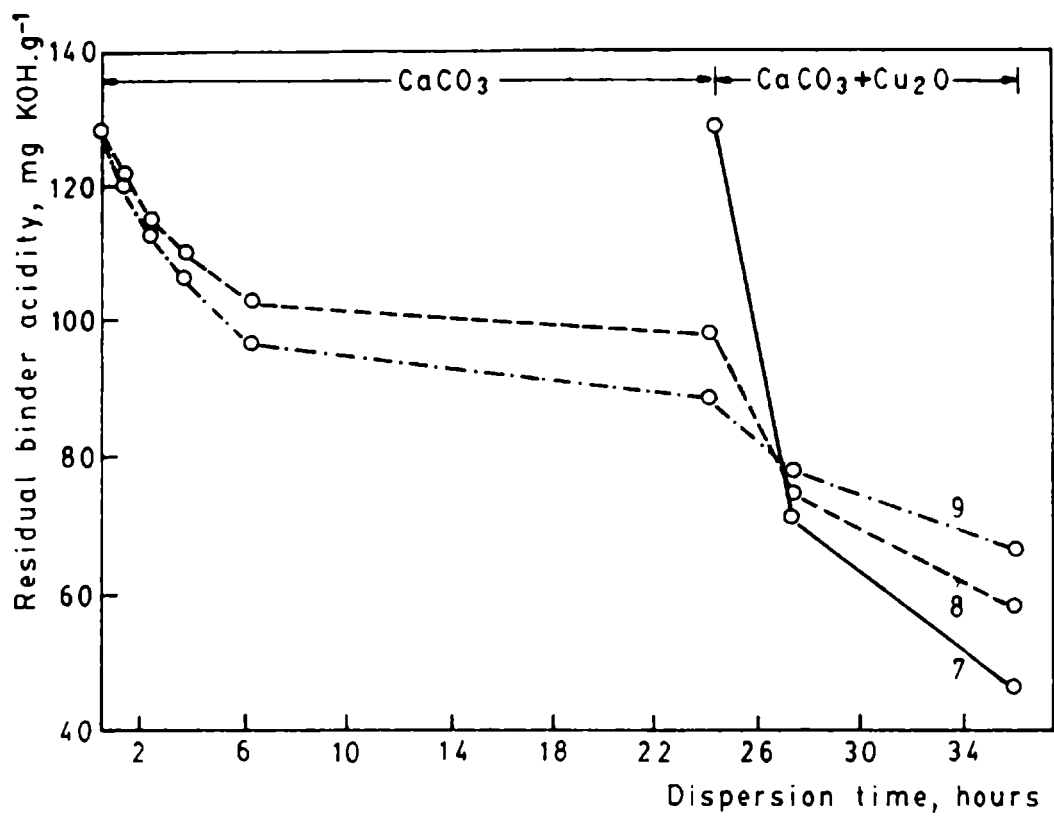


Fig.21.- Residual binder acidity during pigment dispersion (paints 7, 8, 9, WW rosin/plasticizer ratio 4/1 in weight)

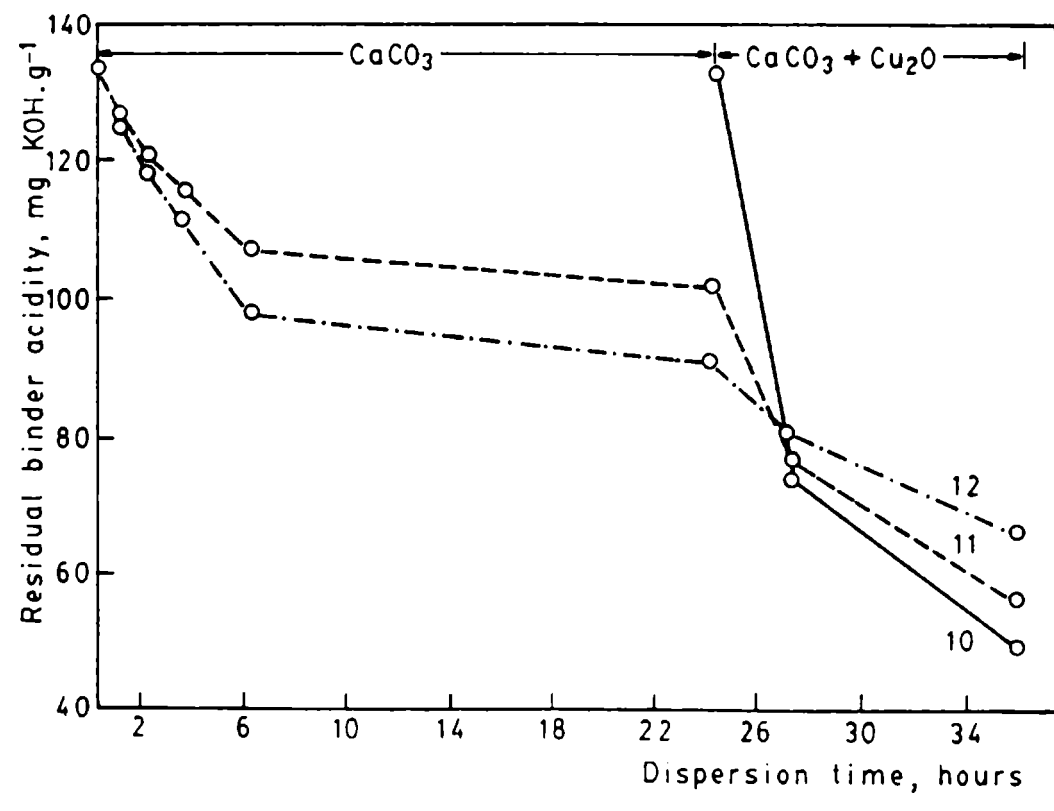


Fig.22.- Residual binder acidity during pigment dispersion (paints 10, 11, 12, WW rosin/plasticizer ratio 5/1 in weight)

Table VIII  
Acidity of binder in aged paints  
after storage (mg KOH.g<sup>-1</sup>)

Paint	Initial value	25 months	50 months
2 .....	62.2	59.8	-
5 .....	69.7	65.4	62.4
8 .....	74.1	65.8	-
11 .....	77.2	66.6	63.3

Table IX  
Uncombined WW rosin content  
in aged paints after storage  
(g per cent)

Paint	Initial value	25 months	50 months
2 .....	10.5	10.1	-
5 .....	11.5	10.8	10.3
8 .....	12.5	11.1	-
11 .....	13.9	12.0	11.4

Table X  
Formation of metallic resins  
in aged paints after storage  
(g cupric resinate per cent)

Paint	Initial value	25 months	50 months
2 .....	0.0	0.4	-
5 .....	0.0	0.8	1.3
8 .....	0.0	1.8	-
11 .....	0.0	2.7	3.6

the medium, generated by dismutation and oxidation of cuprous oxide.

As was observed during extender dispersion, increased cuprous oxide content in the paint led to increased reaction with the resinic acids. This is demonstrated by means of the determination of the residual acidity. For example, in paints 10 and 12 (46 and 14 g per cent of cuprous oxide), the initial acidity was 133.4 mg KOH.g<sup>-1</sup>. After three hours of toxicant dispersion the values obtained were 74.8 and 81.1 mg KOH.g<sup>-1</sup>, respectively.

The increase of cuprous oxide dispersion time seems to be a variable that is very important in the formation of cupric resinate. Paint film solubility diminishes by reduction of the quantity of uncombined rosin. In sample 2, with 3 and 12 hours dispersion, final values of 62.2 and 48.0 mg KOH.g<sup>-1</sup> were obtained.

The results show that products formulated with similar levels of rosin, but pigmented with several quantities of calcium carbonate and cuprous oxide, led to paints of different film solubility. In samples 7 and 9 (21.6 g per cent of initial rosin content) for three hours toxicant dispersion, the quantity of uncombined rosin was 11.9 and 13.1 g per cent, respectively (Table VI). Furthermore, a similar final free rosin content can be achieved starting from binders of different initial rosin content; it occurs in samples 3 and 11 (18 and 24 g per cent of initial rosin content), where the values determined were 10.2 and 10.3 g per cent, respectively, for 12 hours toxicant dispersion.

Considering the aging produced during paint storage, the reduction of rosin acids content in samples prepared with three hours of cuprous oxide dispersion did not have the same effect as that established during paint preparation (Tables VIII and IX). In sample 5 (3 hours toxicant dispersion) the decrease was 42.0 % during manufacture and 10.5 % after 50 months storage. In this case, the reduction of rosin content is also due to the formation of cupric and calcium resinates (Table X).

#### **Changes in binder composition during sea water immersion [32]**

The changes of the film composition during the immersion in artificial sea water (ASTM D-1141/75) were assessed for several layers, that is at different depths. For this purpose, the film was uniformly abraded with a Taber Abraser Equipment: different loads and abrasives were employed for obtaining depths of 30, 60, 90 and 120 μm, measured from the surface of the film.

The tested samples, supported on an acrylic plate and

submerged in artificial sea water, were constituted by binders extracted from the paints (immediately after pigment dispersion). These binders contained the non-saponifiable products and the free resinic acids from rosin, the chlorinated rubber and its plasticizer, plus the metallic resinates formed during paint preparation.

These films showed a significant variation in the concentration of free resinic acids during immersion, as a function of the film depth considered (Fig. 23, 24 and 25).

In the case of the binder with the 2/1 rosin/chlorinated rubber ratio, the content of resinic acids decreased rapidly in the film surface and more slowly in the inner layers. Initial content was 23.8 %, expressed as abietic acid on binder solids; after 12 months (361 days) and after 20 months (603 days) the values were located between 3.09-7.02 % and 1.10-2.17 %, respectively.

The binder with the 1/1 ratio showed qualitatively similar evolution in the resinic acids content, although analogous concentrations were reached more rapidly. Starting from 16.8 %, after approximately nine months immersion (268 days) the resinic acids content ranged between 2.72-6.81 %, while after 19 months (570 days) was practically uniform in the film (0.60-1.00 %).

In the case of the binder with the 1/2 ratio, the concentration of free resinic acids decreased more rapidly during immersion; thus, for instance, for a 10.7% initial value, after 18 months immersion (547 days), the content in the outer binder layer was 0.44% and at a depth of 120  $\mu$ m it was 1.30%.

Concerning rosin acidity due to metallic resinates, the obtained acid values were practically negligible. Similar results showed just manufactured binders (before pigment dispersion).

Metallic resinates content in the binders extracted from paints was, respectively, 23.9, 17.0 and 10.7%, expressed as abietic acid, for the samples with 2/1, 1/1 and 1/2 rosin/chlorinated rubber ratios.

After immersion, in the case of the first two ratios, a significant initial increase of the metallic resinates concentration was observed followed by a sudden decrease. That maximum concentration was also reached after different immersion periods (Fig. 26) for each selected depth in the film.

Different results were obtained for the binder corresponding to the smallest content of WW rosin (1/2 ratio); in this case there was no increase in the metallic resinates content (thus, no

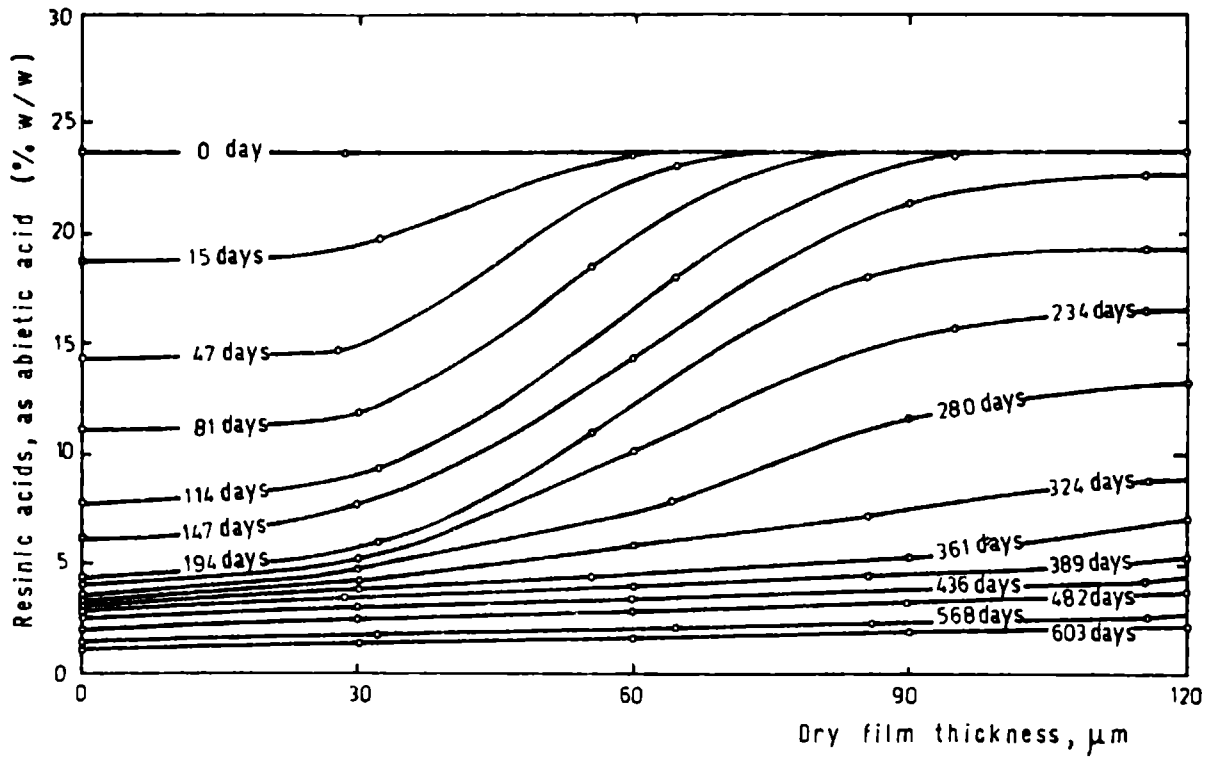


Fig.23.- Free resinic acids content in the binder film (rosin/chlorinated rubber ratio 2/1 in weight)

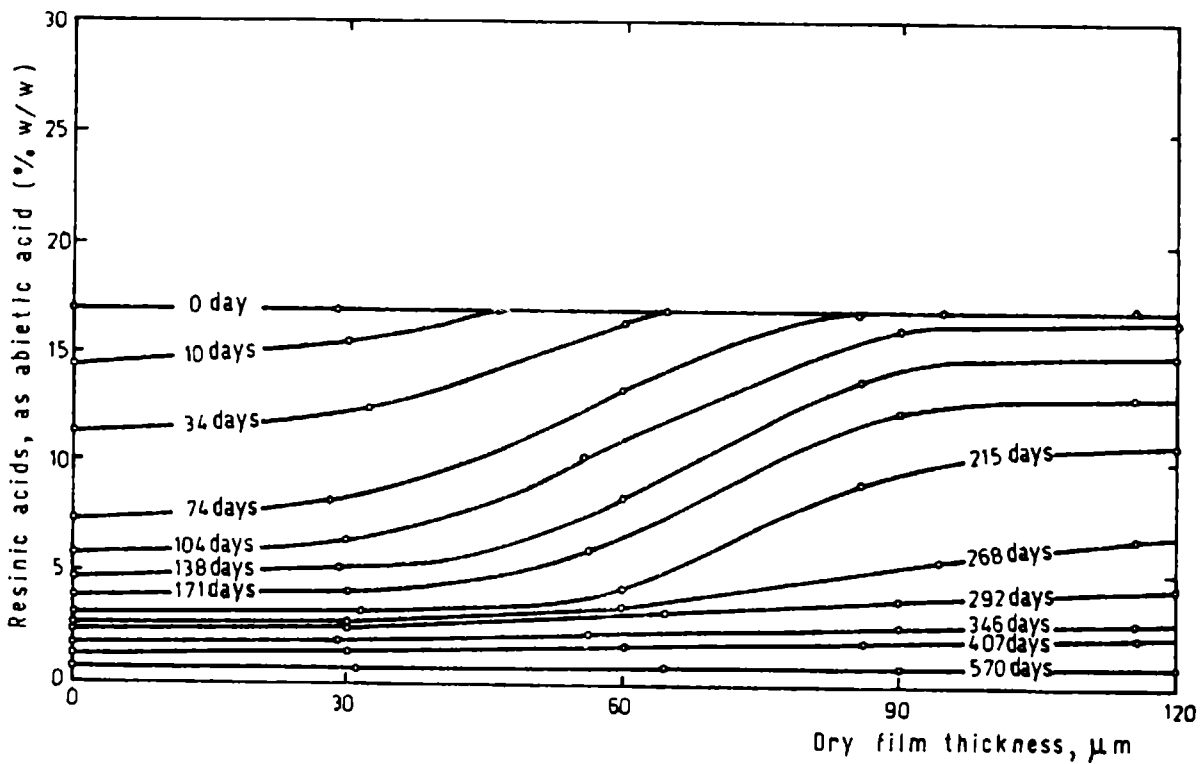


Fig.24.- Free resinic acids content in the binder film (rosin/chlorinated rubber ratio 1/1 in weight)

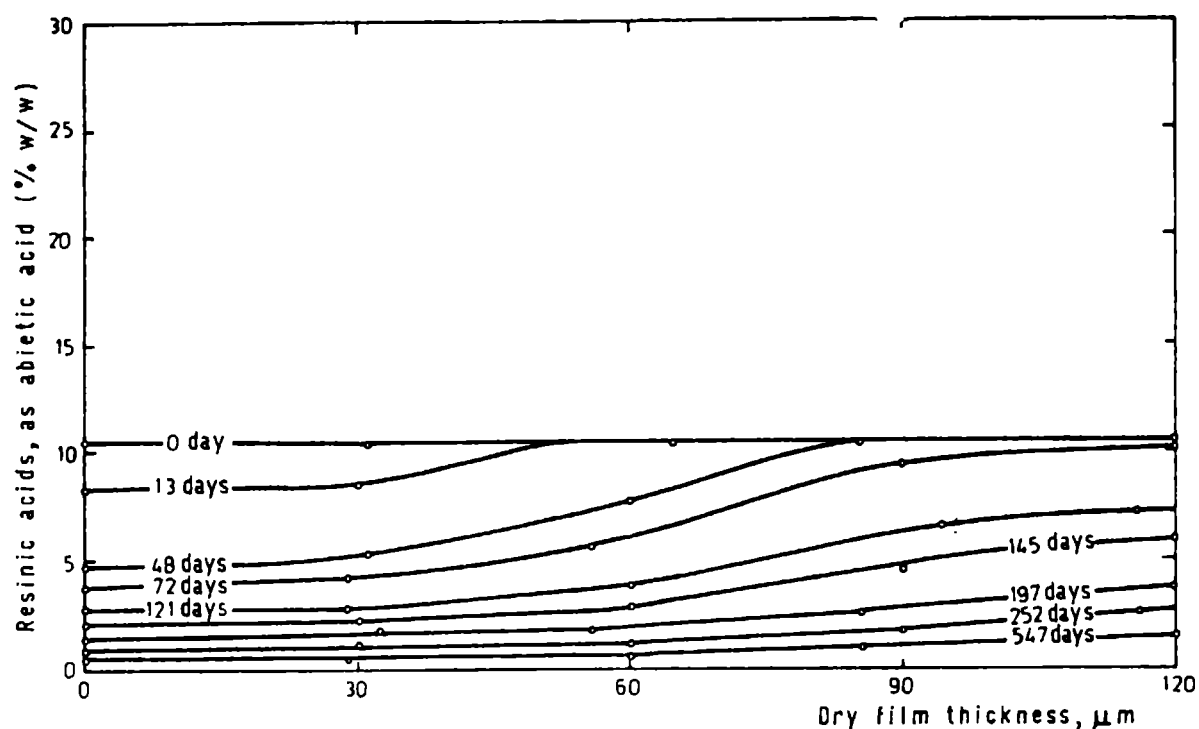


Fig.25.- Free resinic acids content in the binder film (rosin/chlorinated rubber ratio 1/2 in weight)

maximum was observed) for any of the film depths considered.

The concentration of metallic resinates was directly proportional to divalent cations expressed as Ca (II) content for all the binders and different depths in the film and immersion times studied (Fig. 27). This confirms that the resinic acids of WW rosin were neutralized during pigment dispersion and mainly during immersion, forming resinates with the divalent cations, which remain in the film during long immersion periods. After those periods, free resinic acids were practically absent in the film and binder dissolution was a consequence of the solubilization of the alkaline resinates formed. This fact was confirmed by the decrease of metallic resinates content (Fig. 26) after the mentioned initial increase.

As a consequence of the dissolution process described, the content of insoluble materials in the film (chlorinated rubber, plasticizer and non-saponifiable products of the WW rosin) increased during immersion and led to a significant reduction in the binder dissolution rate.

Considering the quoted conclusions, antifouling paints based on calcium resinate instead of rosin resin were formulated. These paints reach the steady state rapidly after immersion, due to that

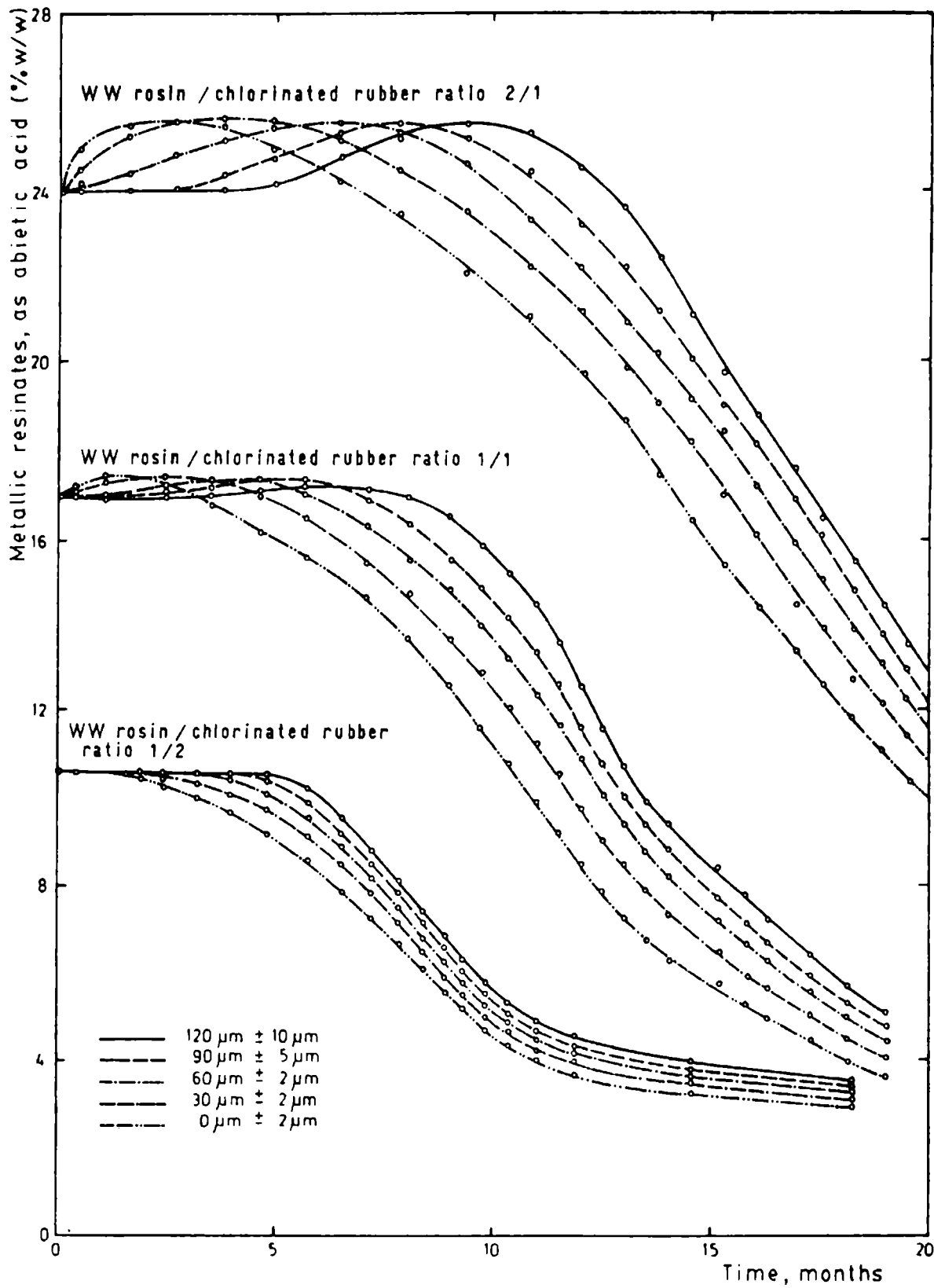


Fig.26.- Metallic resinates content in the binder film during its immersion in sea water

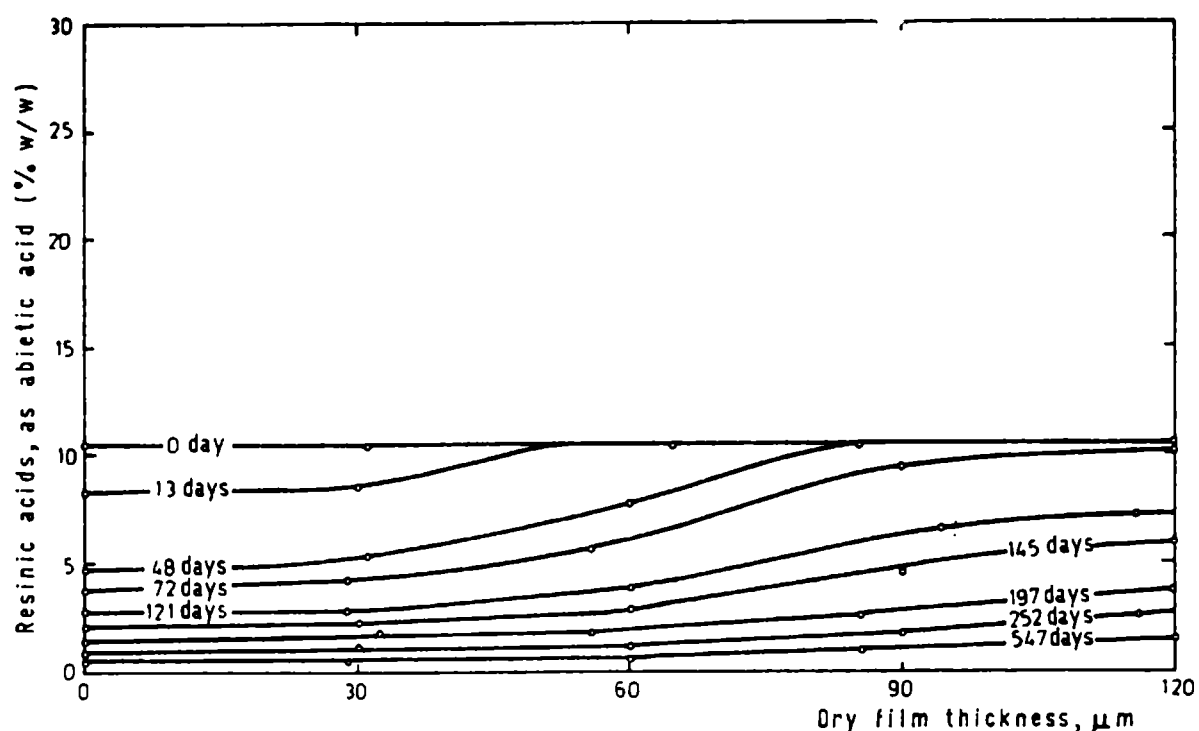


Fig.25.- Free resinic acids content in the binder film (rosin/chlorinated rubber ratio 1/2 in weight)

maximum was observed) for any of the film depths considered.

The concentration of metallic resinates was directly proportional to divalent cations expressed as Ca (II) content for all the binders and different depths in the film and immersion times studied (Fig. 27). This confirms that the resinic acids of WW rosin were neutralized during pigment dispersion and mainly during immersion, forming resinates with the divalent cations, which remain in the film during long immersion periods. After those periods, free resinic acids were practically absent in the film and binder dissolution was a consequence of the solubilization of the alkaline resinates formed. This fact was confirmed by the decrease of metallic resinates content (Fig. 26) after the mentioned initial increase.

As a consequence of the dissolution process described, the content of insoluble materials in the film (chlorinated rubber, plasticizer and non-saponifiable products of the WW rosin) increased during immersion and led to a significant reduction in the binder dissolution rate.

Considering the quoted conclusions, antifouling paints based on calcium resinate instead of rosin resin were formulated. These paints reach the steady state rapidly after immersion, due to that

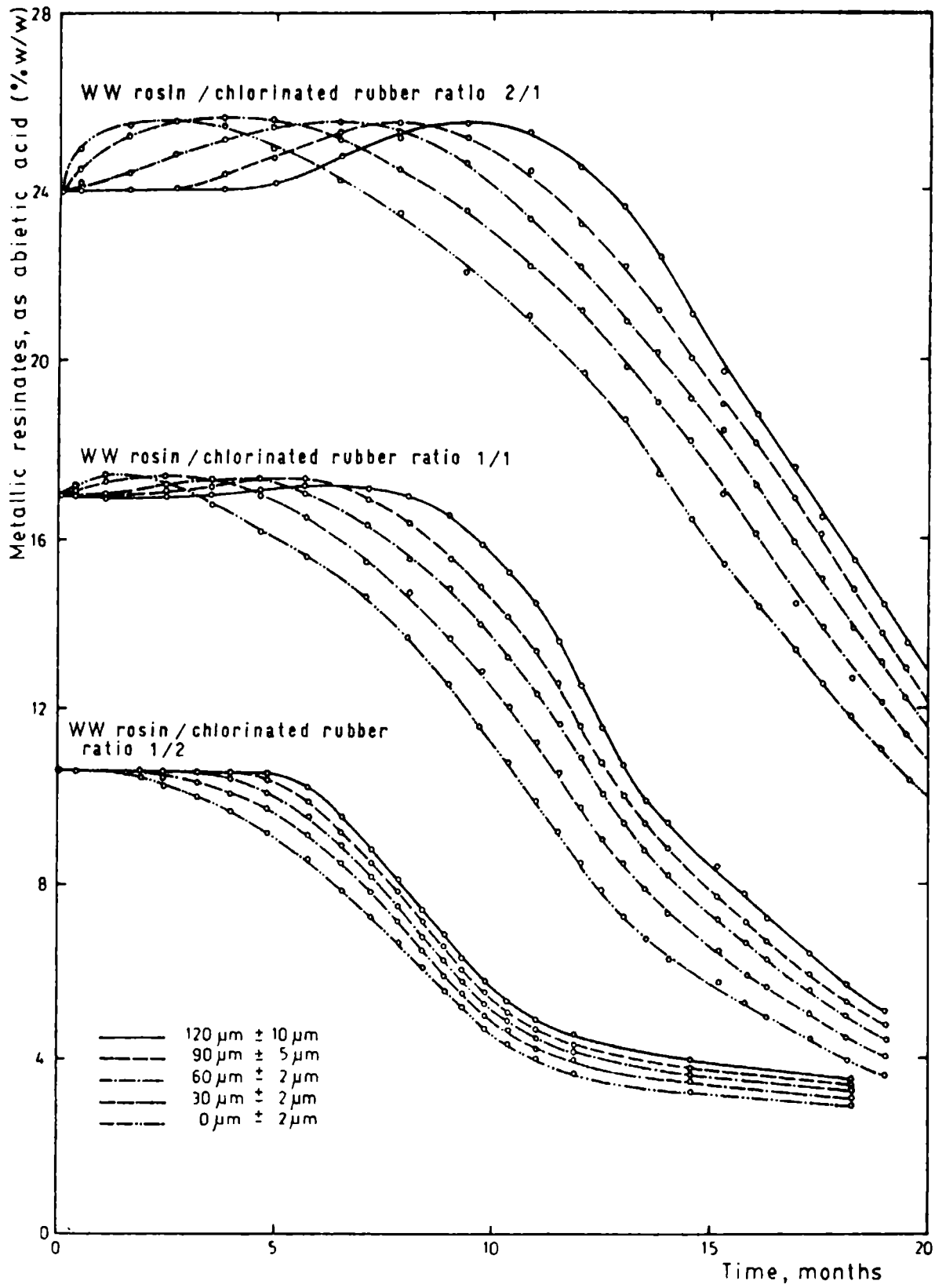


Fig.26.- Metallic resinates content in the binder film during its immersion in sea water

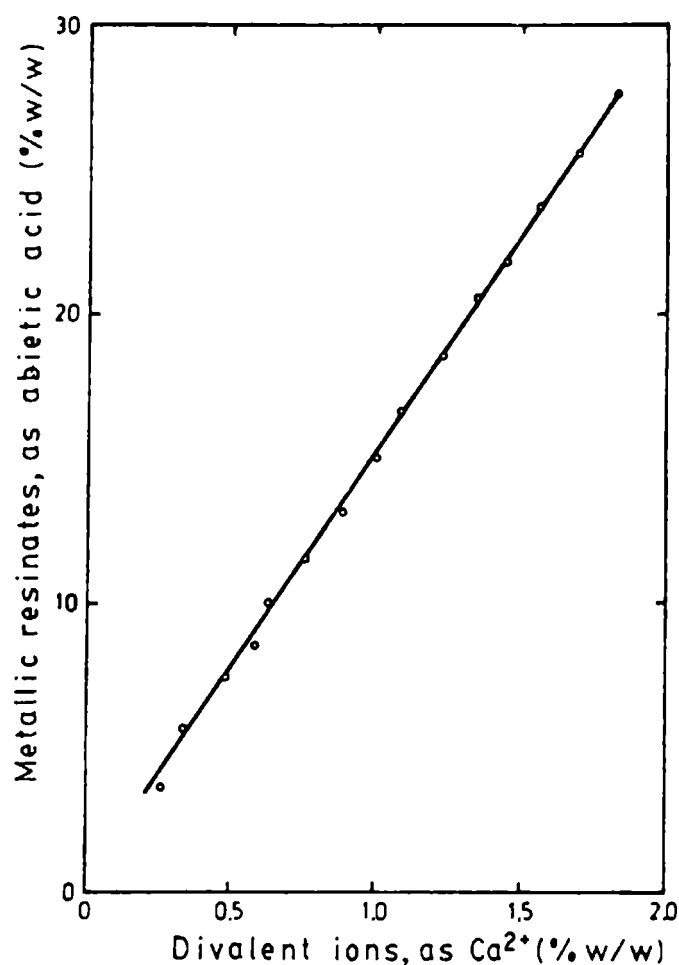


Fig.27.- Insoluble metallic resins and divalent cations expressed as Ca (II) in the binder film

the first stage corresponding to the formation of very soluble sodium and potassium resins is avoided; as a consequence, the initial fast toxicant loss and thickness decrease of the antifouling paint film do not take place.

## V. BIOACTIVITY DETERMINATION (raft and ships trials)

### Fouling [2,9,11,14,15,16,33,34,35,36,55,58]

Simultaneously with antifouling paint research, Bastida et al determined the most important fouling species which settle on non toxic surfaces placed on the experimental rafts, both at Mar del Plata and Puerto Belgrano harbours, and also the relations

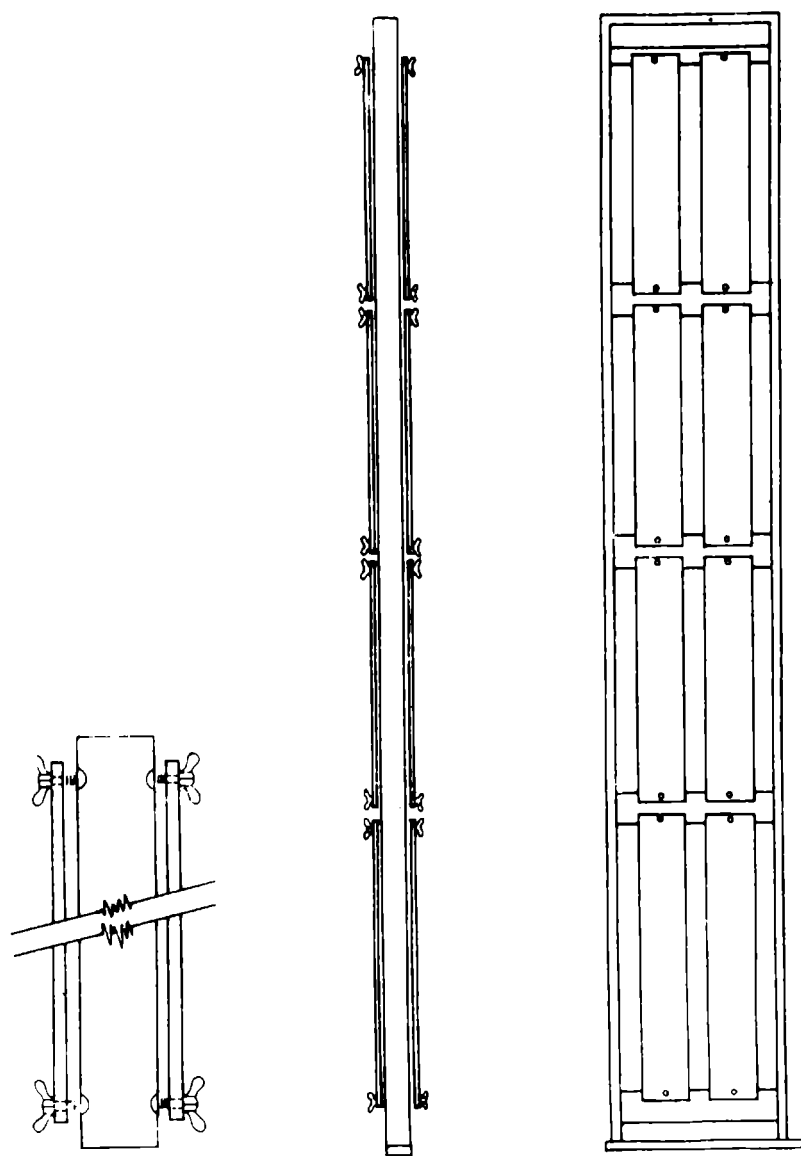


Fig.28.- Frame and panels employed for biological fouling studies

between fouling and environmental conditions. Results obtained were compared with the fouling studies performed in other countries by Fancutt, Hudson and Harris for the Marine Corrosion Subcommittee of the British Iron and Steel Research Association, by Ketchum et al for the Woods Hole Oceanographic Institution and by van Londen and De Wolf for the Verfinstituut TNO.

Temperature, salinity and oxygen content were found to be normal for temperate ports. Pollution by industrial wastes was high at Mar del Plata and no relevant at Puerto Belgrano. For this reason pH was periodical recorded in both harbours; values between 6.7 and 8.3 were found in the first site, and 8.1-8.2 in the second one.

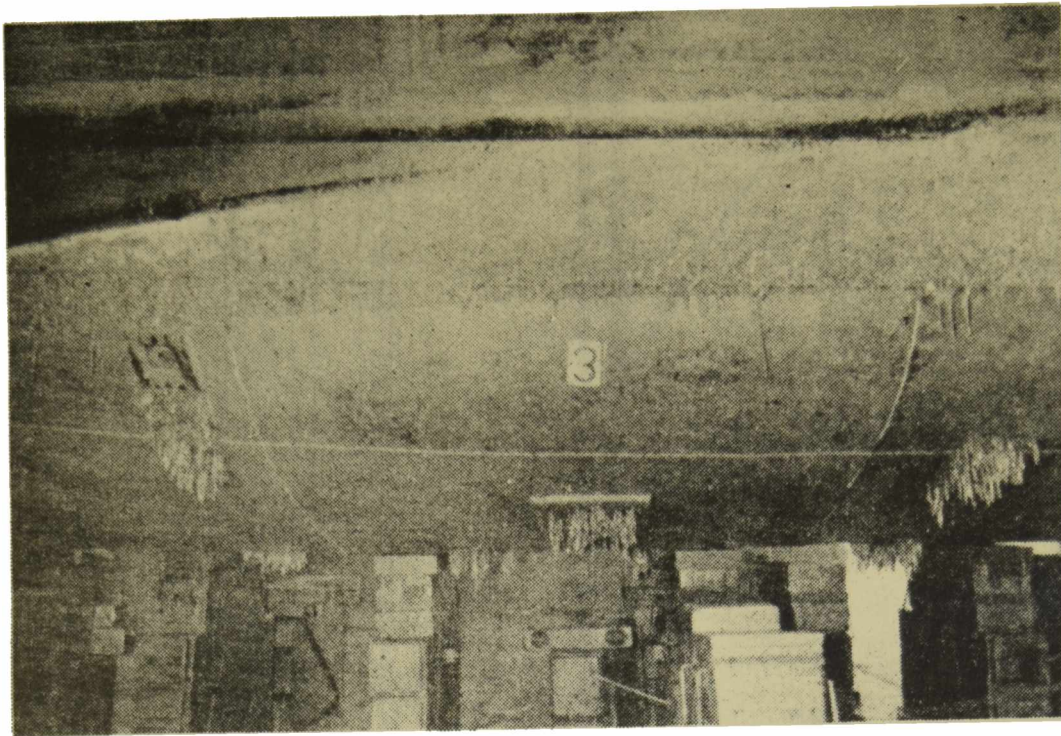


Fig.29.- Protected and unprotected zones of a tugboat hull showing important Ciona intestinalis fixation

Species registered at Mar del Plata (38°08' S, 57°31' W)  
[1,5,6,7,57]

Fouling settlement on non toxic plates (acrylic sandblasted panels) was determined at four different depths: level A, from surface to 0.30 m; level B, 0.50 to 0.90 m; level C, 1.10 to 1.50 m; and level D, 1.70 to 2.10 m. Antifouling paints were tested at levels B, C and D (Fig. 28).

Four classes of settlement are distinguished at the different depths:

- a) Fouling organisms with similar attachment at three levels (B, C, D):  
 Diatoms  
Tubularia crocea  
Gonothyrea inornata + Obelia angulosa  
Mercierella enigmatica + Serpula vermicularis + Hydroides norvegica  
Polydora cf. ciliata  
Balanus amphitrite + Balanus trigonus  
Bugula sp.  
Ciona intestinalis

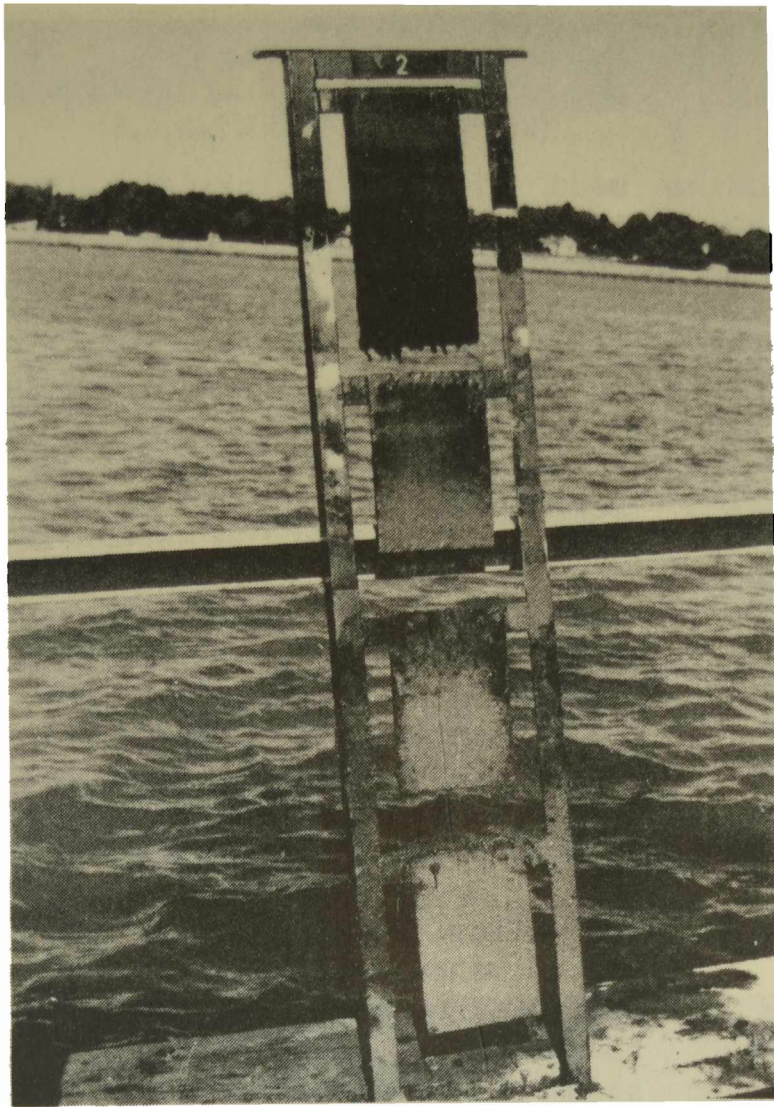


Fig.30.- View of a frame of the raft of Puerto Belgrano with four plates: one for the water line level and three for complete immersion tests

- b) Fouling organisms with decreasing settlement from B to D:  
Polysiphonia sp.  
Enteromorpha intestinalis
- c) Organisms which settle only at levels C and D:  
Bryopsis plumosa
- d) Organisms which settle only at level B:  
Ulva lactuca

Accumulative and monthly panels were tested and observed periodically. Fouling registered at level A was not considered

from the point of view of this review; in this level only are studied boot topping (water line) paints.

**Species registered at Puerto Belgrano  
(38°54' S, 62°04' W) [3,4,8]**

The studies made by the biological group permitted to establish that fouling colonies in the area show typical components and a higher degree of epibiosis (particular arrangement of organisms fixed over other species acting as substrate). Growth rate of species accelerates in summer and eventually organisms from other latitude appear carried out by overseas vessels arriving at this port.

Considering the organisms detected on the inert plates it should be noted that algae colonize on water line and on the immersed zones next to the water surface. Among algae that characterize this area it should be mentioned Enteromorpha intestinalis, Porphyra sp., etc.

Coelenterata as Plumaria setacea and Tubularia sp., that appear frequently on experimental raft inert plates but were not found on the painted surfaces of the vessels. Only the Campanulariidae appears as a substratum of the other species.

As regards the Annelida, Serpulidae was found only in a few cases and in an isolated manner. It is important to remark, in relation with ships trials, that Serpulidae appeared frequently in unusual number on the hull of Navy ships that sailed in the this zone and that were painted with commercial antifouling paints.

Different Cirripedia species as Balanus amphitrite and Balanus trigonus characterize the area, but they were not found on the film of tested experimental paints included in the performed studies. These species showed a high toxicant resistance.

The group of Bryozoa is one of the most frequently found on the inert plates, specially Bugula neritina, Bugula stolonifera, Bowerbankia gracilis and Bowerbankia cf. imbricata.

Among Ascidiidae, Ciona intestinalis was recorded. The aspect of the protected and unprotected zones of a hull (tugboat) with Ciona intestinalis settlement is clearly showed in Fig. 29.

As it is normal in temperate waters, all the above mentioned species settled specially during the warm season (summer, december to march); during the rest of the year the fixation is minimal. This fact, which is related to sea water temperature, was particularly taken into account in evaluating the antifouling paint behaviour. Generally antifouling paint tests started in september-october and extended for one, two or three years

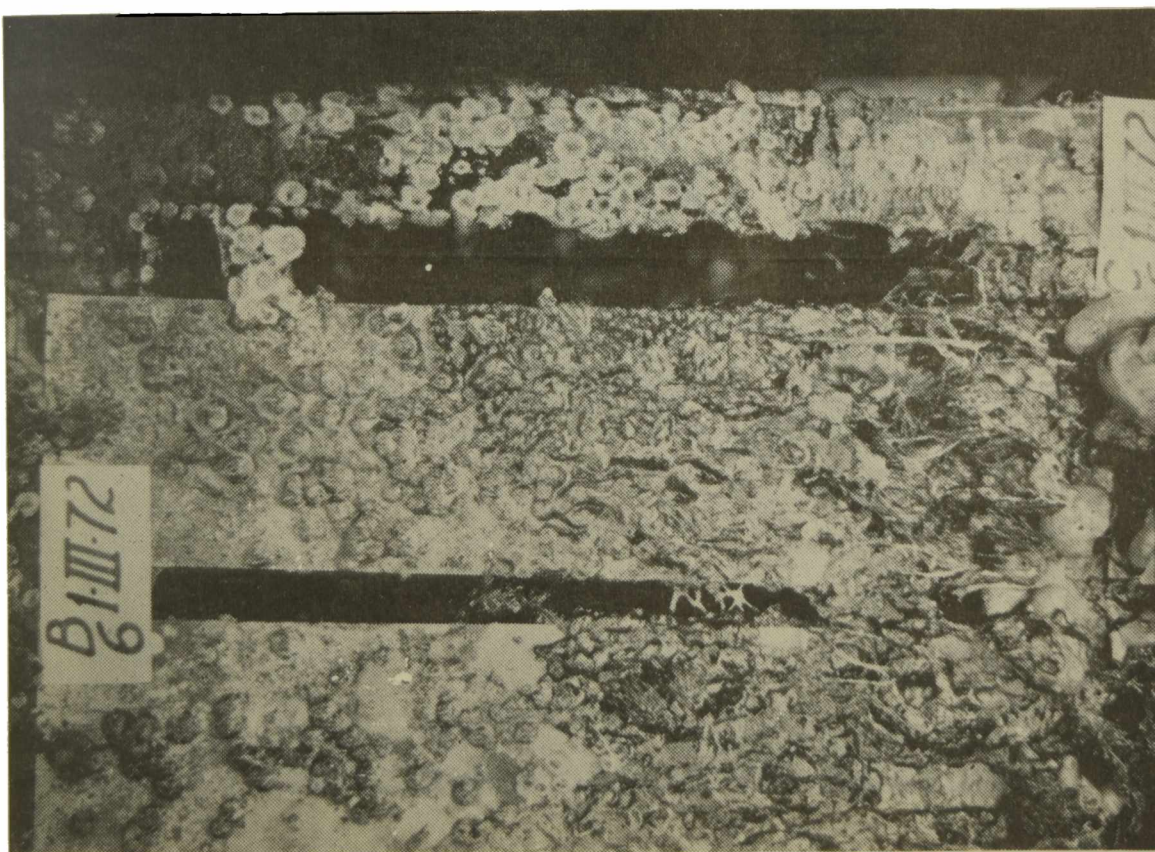


Fig.31.- View of one of the inert plates with the fouling collected after 10 months immersion at Puerto Belgrano



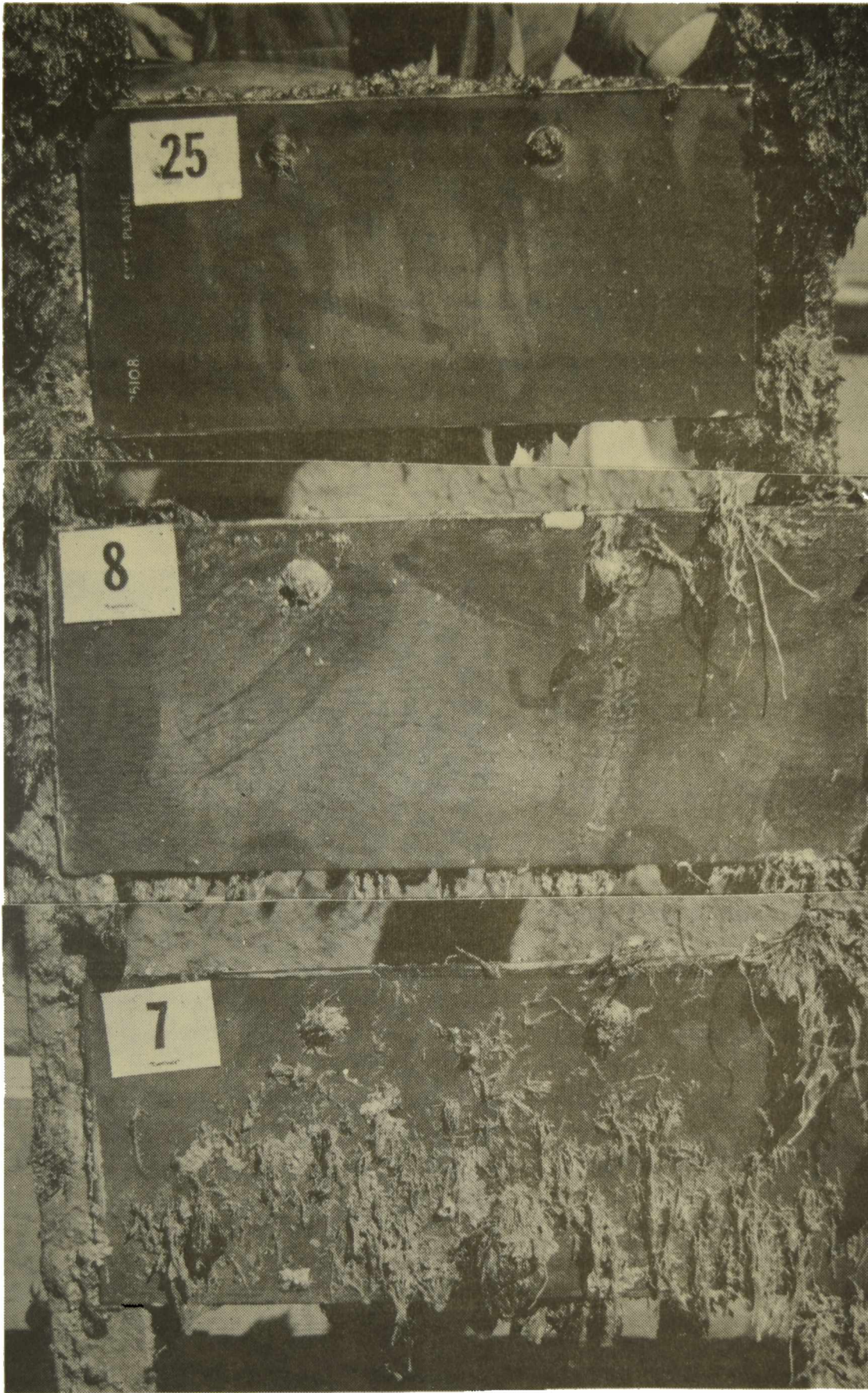


Fig.32.- Experimental antifouling paints plates with different fouling settlement after 24 months immersion at Puerto Belgrano



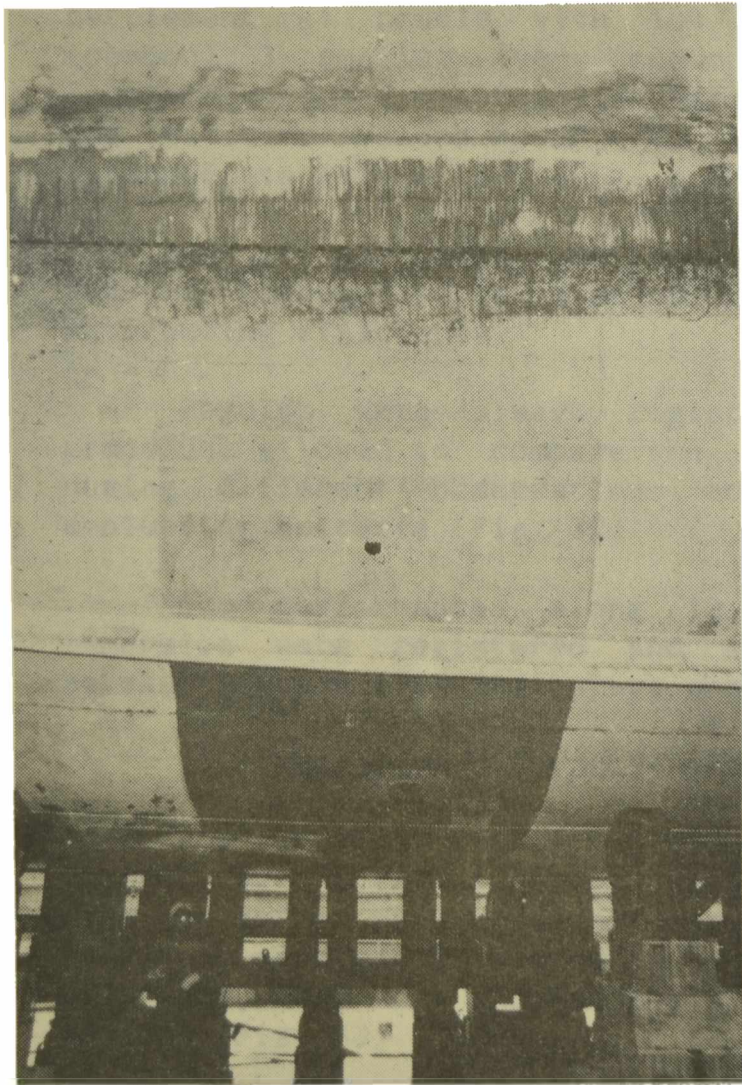
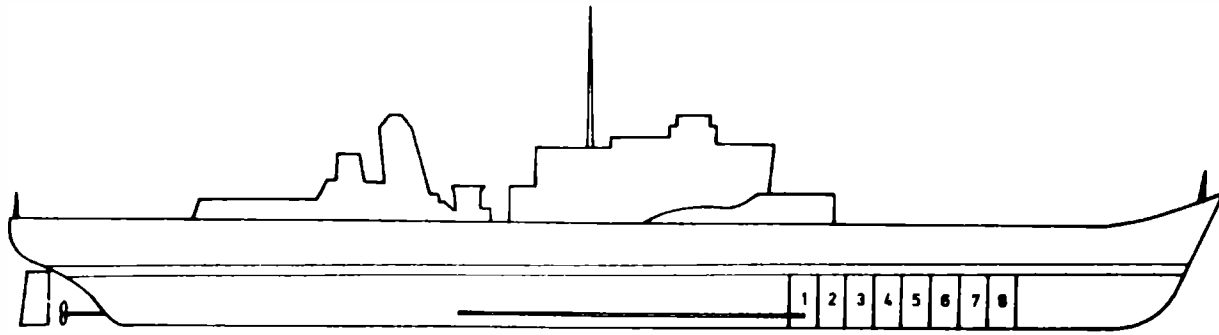


Fig.33.- Distribution of painted panels on the hull of a destroyer and a view of the result obtained with an efficient antifouling paint after 24 immersion period



immersion periods.

**Raft trials [10,12,13,19,22,25,27,30,31,32,37,38,39,40,41,42,43,44,  
45,46,49,51,53,54,56]**

Sandblasted steel plates (30 x 40 cm, 45  $\mu\text{m}$  maximum roughness) protected with a good performance anticorrosive paint were employed. Over this film (150-200  $\mu\text{m}$ ), the antifouling products were brush applied (100  $\mu\text{m}$  thickness). The plates were fixed on the raft frames, immersed in both harbours and observed periodically, registering fouling fixation.

Fig. 30 shows a frame with four panels and Fig. 31 presents a view of a control inert plate.

The evaluation of paints behaviour was carried out by means of a settlement scale specially designed, similar to that employed in biological studies, where 0 designates the panels without settlement, 1 panels with low (rare) settlement; 2 little (common), 3 regular (very common), 4 abundant and 5 panels completely fouled. In the efficiency scale 0 corresponds to 100 %, and the other values to 80, 60, 40, 20 and 0 %, respectively. Intermediate values (i.e. 0-1, 1-2, etc.) were also considered.

For all the tests, the value 1 was established as the limit for the acceptance of a paint from the point of view of the antifouling efficiency.

Results were always registered in colour prints; this procedure allowed to compare the individual classification made during different observations and also to standardize the evaluating criteria [Fig. 32].

Good performances along 12, 18, 24, 30 and 36 months immersion were registered and a correlation was established between service life and paints composition.

**Ships trials [20,21,22,24,29,31,47,48,49,50,51,52,53,54]**

For service trials, different ships (aircraft carrier, cruiser, destroyers, tugboats) were used. At the drydock, paints were applied on both sides of the hull (port side and starboard side) and each panel covered an area of approximately 16 m<sup>2</sup>. In all cases, they were located from water line to antiroller wings or keel (Fig. 33).

In general and considering the satisfactory conditions of the ships bottom, only a coat of anticorrosive paint was applied after the hull was cleaned with high pressure water jet. However, in some cases a sealer was also painted after the anticorrosive

coat application. Different antifouling film thicknesses (80-120  $\mu\text{m}$ ) were obtained according to the number of coats applied. Drying time of each paint was 24 hours; ships were launched 24 or 48 hours after application of the last antifouling coat.

In some cases all the hull surface was protected with the experimental antifouling paint.

Vessels sailed fundamentally in the South Atlantic Ocean or were anchored at Puerto Belgrano, near to one of the experimental rafts. In this manner obtained results are comparable from the point of view of the environmental conditions.

## VI. EFFICIENT ANTIFOULING PAINTS

As a complementary information, the authors give some of the more effective antifouling formulations, whose bioactive properties were determined on experimental raft and ship trials for 18, 24 and 36 months immersion.

Four groups of paints are considered, according to matrix or binder composition:

1. With oleoresinous binders, for brush, roller and conventional spray application methods:

Paint .....	CID-1	CID-2	CID-3	CID-4
Red cuprous oxide .....	28.3	25.4	23.1	22.0
Zinc oxide .....	2.9	2.5	2.3	2.2
Natural calcium carbonate	23.0	25.1	30.2	28.7
WW rosin (gum rosin) .....	15.2	16.8	17.0	19.0
Phenolic varnish (solids)	5.1	5.6	3.4	3.8
Additives * .....	1.6	1.6	1.4	1.4
Solvents and thinners	23.9	23.0	22.6	22.9

2. With WW rosin/chlorinated rubber binders, for conventional spray and airless spray application methods:

Paint .....	CID-5	CID-6	CID-7**	CID-8**
Red cuprous oxide .....	24.0	26.0	24.3	26.1
Zinc oxide .....	2.2	2.4	2.1	2.5
Natural calcium carbonate ..	30.8	24.9	29.1	26.0
WW rosin (gum rosin) .....	10.7	9.5	12.2	10.8
Grade 10 chlorinated rubber	-	-	6.1	7.2
Grade 20 chlorinated rubber	5.3	9.5	-	-
42% chlorinated paraffin	2.3	4.1	2.6	3.1
Castor oil .....	1.2	1.2	1.0	1.1
Additives * .....	0.9	0.9	1.8	2.0
Solvents and thinners	22.6	21.5	20.8	21.2

3. With calcium resinate or calcium resinate/chlorinated rubber binders, for brush, roller and conventional spray application methods:

Paint ...	CID-9	CID-10	CID-11	CID-12
Red cuprous oxide .....	27.2	23.9	27.4	24.0
Zinc oxide .....	2.7	2.4	2.7	2.4
Natural calcium carbonate ...	24.2	20.0	23.9	19.8
Calcium resinate .....	22.3	29.5	12.9	17.2
Grade 20 chlorinated rubber .	-	-	6.4	8.6
42% chlorinated paraffin ....	-	-	2.7	3.7
Additives * .....	1.0	1.1	1.0	1.1
Solvents and thinners .....	22.6	23.1	23.0	23.2

4. With WW rosin/vinyl resin binders, for brush, roller and conventional spray application methods:

Paint ...	CID-13	CID-14	CID-15	CID-16
Red cuprous oxide .....	30.7	24.2	-	-
Tributyl tin fluoride .....	-	-	10.5	-
Triphenyl tin fluoride ....	-	6.2	10.5	17.2
Zinc oxide .....	3.1	2.5	4.2	4.4
Natural calcium carbonate .	17.9	10.2	8.0	13.2
WW rosin (gum rosin) .....	14.0	15.2	16.0	16.8
Vinyl resin *** .....	7.0	7.6	10.6	8.4
Tricresyl phosphate .....	1.1	1.2	1.6	1.4
Additives * .....	1.0	0.9	1.1	1.0
Solvents and thinners .....	25.2	32.0	37.5	37.6

Compositions are given in weight.

Notes:

\* Dispersant, antisetling or rheological agents.

\*\* High-build type antifouling formulations.

\*\*\* 87% polyvinyl chloride, 13% vinyl acetate.

## VII. CONCLUSIONS

1. Soluble matrix antifouling paints are effective to control fouling attachment. The matrix as well as the toxicant are soluble materials, having the toxic pigment a lethal effect on fouling organisms.
2. In antifouling paints based on cuprous oxide the impurities of the toxicant and the particle size distribution influence the bioactivity.
3. The Cu(II) generated during cuprous oxide manufacture, in the pigment dispersion and when the final product is stored produces a reaction with free resinic acids of the binder, affects rosin/plasticizer ratio and as a consequence reduces binder dissolution rate. The last one influences paint efficiency.
4. It has been demonstrated that it is necessary to control the different stages of antifouling paints manufacture when cuprous oxide and rosin are employed as raw materials. The elaboration of these paints in a pilot plant or in industrial scale, starting from optimized formulations, may be done considering the different variables involved in the change of scale, to obtain paints of similar bioactivity starting from the same formulation and using different equipment.
5. Besides to reduce the importance of chemical reactions, it is proposed the incorporation of rosin as a solution, at the end of the dispersion process.
6. Composition of the antifouling paint film is continuously modified during sea water immersion. After long immersion periods acidic materials are practically not present in the film; this fact permits to deduce that the film dissolution takes place fundamentally as a consequence of the solubilization of calcium and magnesium resinsates formed. This was proved by testing antifouling paints elaborated with calcium resinate instead of WW rosin.
7. More trustable antifouling paints can be obtained employing binders of high dissolution rate. This implies the convenience of applying thick coats and the use of thixotropic products becomes a necessity.
8. Results obtained by the authors show that raft and ship trials had an adequate correlation, in the experimental conditions considered.

## ACKNOWLEDGEMENTS

The authors acknowledge to CIC (Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires), to CONICET (Consejo Nacional de Investigaciones Científicas) and to the Argentine Navy for their sponsorship of this research. They are also grateful to Mrs. Viviana Ambrosi for her valuable assistance in computer information programming.

## VIII. REFERENCES

- [1] Bastida R.O., Spivak E., L'Hoste S.G., Adabbo H.E.  
LEMIT-Anales, (3), 41 (1975)
- [2] Bastida R.O., Adabbo H.E., Rascio V.  
Corrosion Marine-Fouling, 1 (1), 3 (1976)
- [3] Bastida R.O., Spivak E., L'Hoste S.G., Adabbo H.E.  
Corrosión y Protección, 8 (8-9), 11 (1977)
- [4] Bastida R.O., Spivak E., L'Hoste S.G., Adabbo H.E.  
Corrosión y Protección, 8 (8-9), 33 (1977)
- [5] Bastida R.O., Adabbo H.E.  
Corrosión y Protección, 8 (5), 11 (1977)
- [6] Bastida, R.O., L'Hoste S.G.  
Proc. 1<sup>st</sup> Symposium Protection of Materials in the Sea,  
Bombay, India, 291 (1977)
- [7] Bastida R.O., Trivi de Mandri M., Lichtschein V., Stupak M.E.  
Proc. V Congreso Internacional de Corrosión Marina e  
Incrustaciones, Barcelona, España, Vol. II, 299 (1980)
- [8] Bastida R.O., Lichtschein V.  
Corrosión y Protección, 10 (3-4), 7 (1979)
- [9] Brankevich G., Bastida R.O., Martinez D.  
Proc. 6<sup>th</sup> International Congress on Marine Corrosion and  
Fouling, Athens, Greece, Vol. II, 567 (1984)
- [10] Benítez J.C., Giúdice C.A., Rascio, V.  
J. Chemical Technology and Biotechnology, 35 A (8), 387  
(1985)
- [11] Brankevich G., Flaminio J.L., Bastida R.O.  
CIDEPINT-Anales, (2), 41 (1986)

- [12] del Amo B., Giúdice C.A., Rascio V.  
J. Coatings Technology, 56 (719), 63 (1984)
- [13] del Amo B., Giúdice C.A., Rascio V., Sindoni O.  
J. Oil Col. Chem. Assoc., 69 (7), 178 (1986)
- [14] De Wolf P., Van Londen A.M.  
TNO Report 43 C (1962)
- [15] De Wolf P.  
TNO Report 64 C (1964)
- [16] Fancutt P., Hudson J.C.  
The Iron and Steel Institute, London, UK (1947)
- [17] Giúdice C.A., Benítez J.C., Rascio V., Presta M.  
J. Oil Col. Chem. Assoc., 63 (4), 153 (1980)
- [18] Giúdice C.A., del Amo B., Benítez J.C.  
J. Oil. Col. Chem. Assoc., 64 (1), 12 (1981)
- [19] Giúdice C.A., del Amo B., Rascio V., Sánchez R.  
J. Coatings Technology, 55 (697), 23 (1983)
- [20] Giúdice C.A., Benítez J.C., Rascio V., Sindoni O.  
Proc. 6<sup>th</sup> International Congress on Marine Corrosion and  
Fouling, Athens, Greece, Vol. II, 269 (1984)
- [21] Giúdice C.A., Benítez J.C., Rascio V.  
Rev. Iberoam. de Corrosión y Protección, 15 (1), 16 (1984)
- [22] Giúdice C.A., Benítez J.C., Rascio V.  
Rev. Iberoamericana de Corrosión y Protección, 15 (2), 21  
(1984)
- [23] Giúdice C.A., del Amo B., Rascio V.  
Proc. 9<sup>th</sup> International Congress on Metallic Corrosion,  
Toronto, Canadá, 2, 510 (1984)
- [24] Giúdice C.A., Benítez J.C., del Amo, B.  
Proc. 6<sup>th</sup> International Congress on Marine Corrosion and  
Fouling, Athens, Greece, Vol II, 283 (1984)
- [25] Giúdice C.A., del Amo B., Rascio, V.  
Proc. 6<sup>th</sup> International Congress on Marine Corrosion and  
Fouling, Athens, Greece, Vol. II, 293 (1984)
- [26] Giúdice C.A., del Amo B.  
J. Oil. Col. Chem. Assoc., 68 (3), 67 (1985)

- [27] Giúdice C.A., del Amo B.  
Rev. Iberoamericana de Corrosión y Protección, 17 (2), 141  
(1986).
- [28] Giúdice C.A., del Amo B., Rascio V., Sindoni O.  
J. Coatings Technology, 58 (733), 45 (1986)
- [29] Giúdice C.A., Benítez J.C., del Amo B., Rascio V.  
J. Chemical Technology and Biotechnology, 38, 265 (1987)
- [30] Giúdice C.A., del Amo B., Rascio V.  
Proc. Symposium on Adhesives, Sealants and Coatings for Space  
and Harsh Environments, Am.Chem.Soc., Denver, USA, 56,565  
(1987)
- [31] Giúdice C.A., Rascio V.  
14<sup>o</sup> Seminário Nacional de Corrosão, ABRACO, Sao Paulo,  
Brasil, Vol. I, 62 (1987)
- [32] Giúdice C.A., del Amo B.  
14<sup>o</sup> Seminário Nacional de Corrosão, ABRACO, Sao Paulo,  
Brasil, Vol. I, 306 (1987)
- [33] Harris J.E.  
The Iron and Steel Institute (1947)
- [34] Ketchum B.H., Ferry J.D., Burns A.E.  
Ind. Eng. Chem., 38, 931 (1946)
- [35] Ketchum B.H., Ferry J.D., Burns A.E.  
Ind. Eng. Chem., 40, 249 (1948)
- [36] Ketchum B.H., Ayers J.C.  
Ind. Eng. Chem., 40, 2124 (1948)
- [37] Rascio V., Caprari J.J.  
Proc. 2<sup>nd</sup> International Congress on Marine Corrosion and  
Fouling, Athens, Greece, 515 (1968)
- [38] Rascio V., Caprari J.J.  
Peintures, Pigments, Vernis, 45 (2), 102 (1969)
- [39] Rascio V., Caprari J.J., Bastida R.O.  
Peintures, Pigments, Vernis, 45 (11), 724 (1969)
- [40] Rascio V., Caprari J.J.  
Proc. 3<sup>rd</sup> International Congress on Marine Corrosion and  
Fouling, Gaithersburg, Maryland, USA, 930 (1972)
- [41] Rascio V., Bastida R.O.

Corrosión y Protección, 4 (3), 19 (1973)

- [42] Rascio V., Caprari J.J.  
J.Oil Col. Chem. Assoc., 57 (12), 407 (1974)
- [43] Rascio V., Caprari J.J., del Amo B., Ingeniero R.D.  
Corrosion Marine-Fouling, 1 (2), 21 (1976)
- [44] Rascio V., Caprari J.J., Chiesa M.J., Ingeniero R.D.  
Corrosion Marine-Fouling, 1 (2), 15 (1976)
- [45] Rascio V., Caprari J.J., Chiesa M.J., Ingeniero R.D.  
J. Oil Col. Chem. Assoc., 60 (5), 161 (1977)
- [46] Rascio V., Caprari J.J.  
J. Coatings Technology, 50 (637), 65 (1978)
- [47] Rascio V., Giúdice C.A., Benítez J.C., Presta M.  
J. Oil Col. Chem. Assoc., 61 (10), 383 (1978)
- [48] Rascio V., Giúdice C.A., Benítez J.C., Presta M.  
Symposium on Marine Paints, Organic Coatings and Plastics  
Chemistry, Am.Chem.Soc., Miami, USA, 39, 479 (1978)
- [49] Rascio V., Giúdice C.A., Benítez J.C., Presta M.  
Proc. 7<sup>th</sup> International Congress on Metallic Corrosión, Río  
de Janeiro, Brasil, 1730 (1978)
- [50] Rascio V., Giúdice C.A., Benítez J.C., Presta M.  
J. Oil Col. Chem. Assoc., 62 (8), 282 (1979)
- [51] Rascio V., Giúdice C.A., Benítez J.C., Presta M.  
Rev. Iberoamericana de Corrosión y Protección, 11 (2), 23  
(1980)
- [52] Rascio V., Giúdice C.A., Benítez J.C., Presta M.  
Proc. V Congreso Internacional de Corrosión Marina e  
Incrustaciones, Barcelona, España, Vol. II, 321 (1980)
- [53] Rascio V.  
Rev. Iberoamericana de Corrosión y Protección, Núm.  
Extraordinario III Congreso Nacional y I Iberoamericano de  
Corrosión y Protección, 14, 40 (1983)
- [54] Rascio V.  
Proc. Argentine-USA Workshop on Biodeterioration, La Plata,  
Argentina, 261 (1985)
- [55] Stupak M.E.  
Proc. Argentine-USA Workshop on Biodeterioration, La Plata,

**Argentina, 639 (1985)**

- [56] Stupak M.E.**  
**CIDEPINT-Anales, 261 (1982)**
  
- [57] Trivi M., Lichtschein V., Bastida R.O.**  
**Rev. Iberoamericana de Corrosión y Protección, 17 (2), 107**  
**(1986)**
  
- [58] Woods Hole Oceanographic Institution**  
**Marine Fouling and its Prevention. United States Naval**  
**Institute, Annapolis, Maryland (1952)**



(05)  
PINT  
C37  
2799

**Este ejemplar se terminó  
de imprimir el día 27 de  
mayo de 1988**

**CIDEPIN**  
Centro de Investigación y Desarrollo  
en Tecnología de Pinturas  
CIC - CONICET  
52 e/ 121 y 122 (1900) La Plata



### **SERVICIOS CALIFICADOS QUE PRESTA EL CENTRO**

Estudios y asesoramiento sobre problemas de corrosión de materiales en contacto con medios agresivos.

Estudios y asesoramiento sobre protección de los mencionados materiales por medio de cubiertas orgánicas (pinturas), inorgánicas (silicatos) o metálicas (galvanizado, cromado, niquelado).

Estudios sobre protección de metales, maderas, hormigones, plásticos, etc., empleados en estructuras de edificios, puentes, diques, instalaciones industriales, instalaciones navales, etc.

Estudio de medios agresivos.

Asesoramiento sobre diseño de estructuras y selección de los materiales a utilizar.

Diseño de esquemas de protección de acuerdo a las diferentes condiciones de servicio.

Formulación de recubrimientos para protección de superficies y estructuras.

Suministro de información sobre tecnología de preparación de superficies metálicas y no metálicas.

Estudio de operaciones y procesos involucrados en la preparación de pinturas y revestimientos protectores.

Preparación, a requerimiento de usuarios, de pinturas en escala de laboratorio o de planta piloto.

Normalización, en casos especiales no cubiertos por IRAM.

Formación y perfeccionamiento de personal científico calificado.

Transferencia de conocimientos a la industria, organismos estatales, universidades, etc., a través del dictado de conferencias, cursos, etc.

### **SERVICIOS NO CALIFICADOS**

Control de calidad para la industria de pinturas (pigmentos, aceites, resinas, aditivos, etc.).

Control de calidad de pinturas, barnices y materiales para revestimiento, a requerimiento de fabricantes o usuarios.

Ensayos de resistencia a agentes corrosivos o de envejecimiento acelerado.

Control de calidad de materiales para señalización vial.

Suministro de documentación a través del servicio de reprografía del Centro.

Análisis de metales, cementos, cales y materiales para edificios, materiales refractarios y arcillas, minerales, etc.