

cidepint

ISSN - 0325 - 4186



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

ANALES 1989

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.

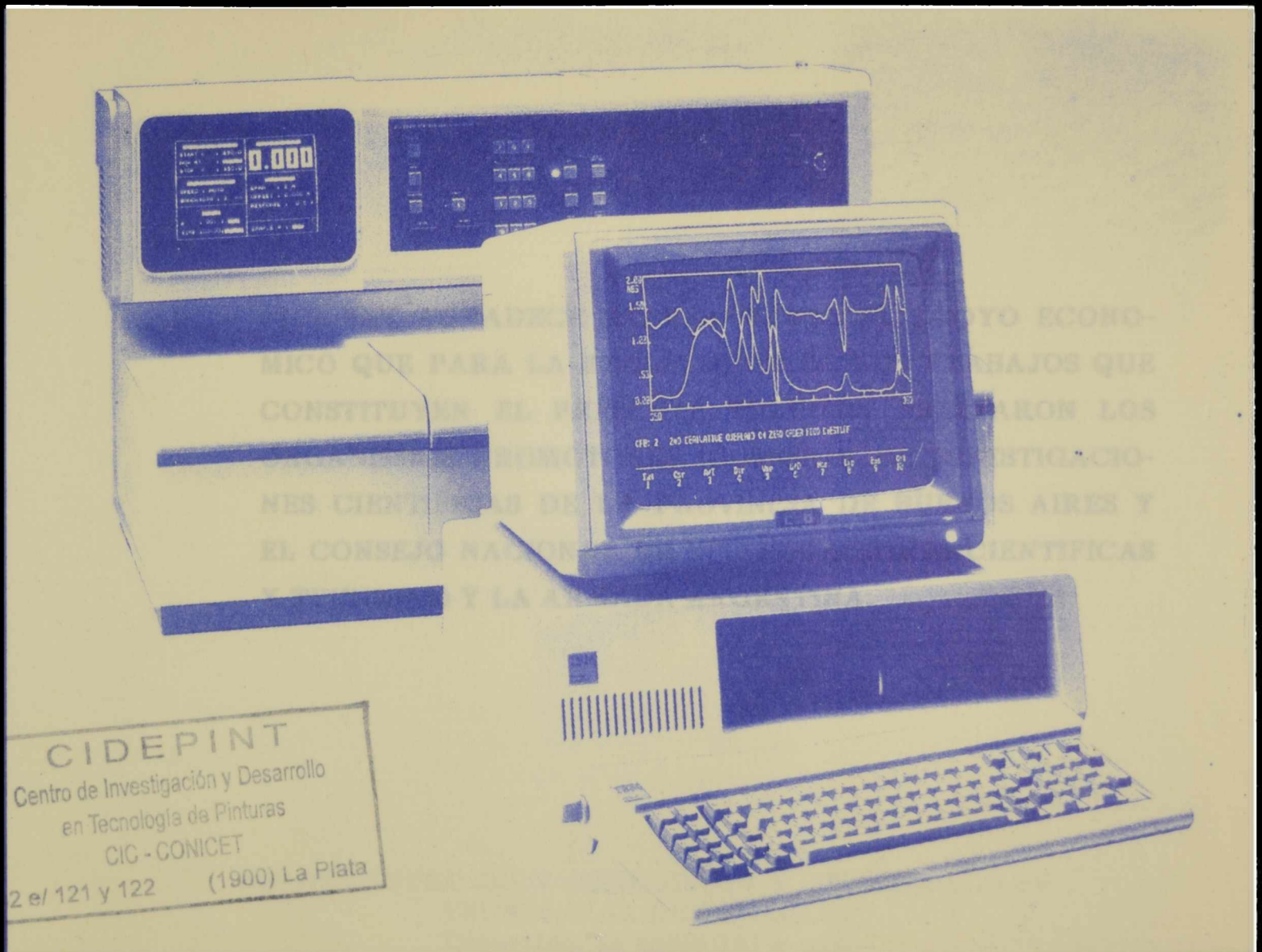
Desarrolla sus actividades en las siguientes áreas de investigación: estudios electroquímicos aplicados a problemas de corrosión y anticorrosión; propiedades fisicoquímicas de películas de pintura; propiedades protectoras de películas de pintura; planta piloto; análisis orgánico; química analítica general, 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 (EE.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); Paintures, Pigments, Vernis y Corrosion-Marine Fouling (Francia).

Otros trabajos han aparecido en Anales y Proceedings de diferentes Congresos Internacionales: Seminario Nacional de Corrosión (Brasil); Protection of Materials in the Sea (India); ACS Organic Coatings and Applied Polymer Science (EE.UU.); Congress on Metallic Corrosion (Brasil, Alemania Occidental, Canadá); Congress on Marine Corrosion and Fouling (Francia, EE.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 1989

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 EL CONSEJO NACIONAL DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS Y TECNICAS) Y LA ARMADA ARGENTINA.

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) 31141/4 y (021) 216214
TELEX: CESLA 31-216 AR**

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

Ha transcurrido un año más de actividades del Centro. Durante el mismo se han terminado los trabajos que se presentan en este número de ANALES, se han publicado diez y siete en revistas nacionales e internacionales o en Actas o Proceedings de Congresos de la especialidad; otros diez y siete han sido remitidos y están en trámite de aceptación.

Desde el punto de vista científico debe hacerse resaltar que las diversas Areas han continuado trabajando sobre cuatro programas de investigación y desarrollo relativos a revestimientos orgánicos e inorgánicos para protección anticorrosiva en medio marino, prevención de la fijación de organismos incrustantes por medio de pinturas, estudios sobre preparación y pretratamiento de superficies y métodos de aplicación de sistemas protectores y, finalmente, investigación de mecanismos de selectividad en cromatografía, secado de películas y otros desarrollos analíticos. Este aspecto fue apoyado en particular por la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CIC) y por el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET).

Dentro del Programa Latinoamericano de Lucha contra la Corrosión de la OEA se editó la primera monografía de la serie proyectada, titulada "Protección contra la Corrosión por medio de Pinturas". En los diversos capítulos de dicho tomo se desarrollan distintos temas con enfoque fundamentalmente técnico, con la idea de orientar al usuario: características esenciales de las cubiertas protectoras, limpieza y preparación de superficies metálicas, pinturas de protección temporaria, pinturas anticorrosivas, pinturas para protección industrial, pinturas antiincrustantes y aplicaciones de la reología a pinturas. Se incluye un número importante de citas bibliográficas que permitirán a los lectores ampliar la información correspondiente a cada tema.

El CIDEPINT intervino conjuntamente con la Asociación Argentina de Corrosión (AAC) y la Associação Brasileira de Corrosão (ABRACO), en la organización del "Primer Encuentro Binacional Argentino-Brasileño de Corrosión y Protección", que se desarrolló en Iguazú-Foz de Iguazú. Mediante esta reunión se buscó crear una vía de intercambio de información sobre aspectos básicos y aplicados de la especialidad entre profesionales y técnicos argentinos y brasileños. Cuatro jornadas en las que se presentaron conferencias plenarias, conferencias invitadas y trabajos libres nuclearon a más de 200 concurrentes.

Otro evento de significación que contó con la presencia de investigadores del Centro fue el "7º Congreso Internacional de Corrosión Marina e Incrustaciones Biológicas" que se llevó a cabo en Valencia (España), organizado por el Comité International Permanent pour la Recherche sur la Préservation des Matériaux en Milieu Marin y por la Universidad de Valencia. Esta reunión permitió acrecentar las relaciones con investigadores de diferentes países e interiorizarse de los avances logrados en este campo específico.

Para terminar puede mencionarse que en lo relativo a transferencia

de tecnología se concretó el Acuerdo entre la CIC y la Armada Argentina, que permitirá realizar numerosos desarrollos de interés para la Armada. Asimismo se continuó trabajando con empresas privadas, organismos de la Provincia de Buenos Aires y nacionales, así como con Universidades y empresas del Estado. Esta actividad incluyó la preparación de especificaciones para diferentes usuarios, lo que constituyó otra faceta importante de las actividades del Centro.

En la Memoria 1988 se presentó un detalle pormenorizado del conjunto de las tareas realizadas.



Dr. Vicente J.D. Rascio
Director del CIDEPIINT

INDICE

- pág. 1 **CONSIDERACIONES TECNICAS Y ECONOMICAS RELACIONADAS CON EL DESARROLLO DE UN PROGRAMA DE PROTECCION CONTRA LA CORROSION POR MEDIO DE PINTURAS. EL CONTROL DE CALIDAD EN EL LABORATORIO Y EN OBRA. ESPECIFICACIONES**
- V. Rascio
- pág. 23 **PREVENCION DE LA CORROSION POR PINTURAS**
- C. A. Giúdice
- pág. 53 **INFLUENCIA DE LA EFICIENCIA DE LA DISPERSION SOBRE LA CONCENTRACION CRITICA DE PIGMENTO EN VOLUMEN (CPVC) DE UNA PINTURA ANTICORROSIVA BASADA EN CAUCHO CLORADO**
- G. A. Villoria
C. A. Giúdice
- pág. 73 **PINTURAS ANTIINCRUSTANTES DE ALTO ESPESOR BASADAS EN LIGANTES SOLUBLES DE TIPO VINILICO**
- B. del Amo
C. A. Giúdice
O. Sindoni
- pág. 87 **DETERMINACION DE LAS PROPIEDADES ANTICORROSIVAS DE PINTURAS EPOXIDICAS. CORRELACION ENTRE MEDIDAS DE IMPEDANCIA Y ENSAYOS EN CAMARA DE NIEBLA SALINA**
- A. R. Di Sarli
R. A. Armas
- pág. 101 **SOBRE LA INTRODUCCION DE *Sphaeroma serratum* (Fabricius) EN EL ATLANTICO SUDOCCIDENTAL A TRAVES DE LAS COMUNIDADES INCRUSTANTES (Isópoda, Sphaeromatidae)**
- A. Roux
R. Bastida

- pág. 119** **RELACION ENTRE LA FIJACION DE MICRO Y MACRO "FOULING" Y LOS PROCESOS DE CORROSION DE ESTRUCTURAS METALICAS**
- M. Stupak
M. Pérez
A. R. Di Sarli**
- pág. 143** **CUARTEADO Y AGRIETADO DE PELICULAS DE PINTURA. ESCALA DE REFERENCIA**
- V. Rascio**
- pág. 165** **DETERMINACION DE LOS ISOMEROS DEL ACIDO TOLUENSULFONICO POR CROMATOGRAFIA GASEOSA**
- A. M. Nardillo
R. C. Castells
E. L. Arancibia
M. L. Casella**
- pág. 175** **ASPECTOS TEORICOS Y EXPERIMENTALES RELACIONADOS CON LA ISOMERIZACION POSICIONAL EN ACIDOS GRASOS DE ORIGEN VEGETAL**
- B. G. Pión**
- pág. 197** **NORMALIZACION DE PINTURAS PARA LA PROTECCION ANTICORROSIVA Y ANTIINCRUSTANTE EN MEDIO MARINO**
- J. J. Caprari
O. Slutzky**
- pág. 217** **UN MODELO MATEMATICO DE LIXIVIACION DE PIGMENTO EN PELICULA DE PINTURAS ANTIINCRUSTANTES TIPO MATRIZ INSOLUBLE**
- J. J. Caprari
O. Slutzky**
- pág. 241** **PINTURAS ANTIINCRUSTANTES EROSIONABLES. ESTUDIO DE LOS PARAMETROS CONSTITUTIVOS DEL LIGANTE**
- J. C. Benítez
C. A. Giúdice
V. Rascio**
- X**

pág. 261

**PINTURAS ANTINCORUSTANTES TIPO ALTO ESPESOR.
MODIFICACION DEL COMPORTAMIENTO POR AJUSTE
DE LA VISCOSIDAD**

**B. del Amo
C. A. Giúdice**

pág. 275

**EMPLEO DE LA TECNICA COULOSTATICA PARA LA
DETERMINACION DEL COMPORTAMIENTO DE META-
LES PINTADOS FRENTE A LA CORROSION**

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

**CONSIDERACIONES TECNICAS Y ECONOMICAS RELACIONADAS
EN EL DESARROLLO DE UN PROGRAMA DE PROTECCION
CONTRA LA CORROSION POR MEDIO DE PINTURAS**

El control de calidad en el laboratorio y en obra. Especificaciones*

V. Rascio**

*** Conferencia Plenaria, 1er. Encuentro Binacional Argentino-Brasileño,
Iguazú-Foz de Iguazú, Octubre de 1988.**

**** Director del CIDEPINT y Miembro de la Carrera del Investigador
Científico del CONICET.**

SUMMARY*

With the aim to reduce corrosion deterioration costs in structures and industrial plants it is necessary the managing of an adequate program for initial protection and later maintenance, determining methods of surface preparation and application to be used in each particular case and the paints and paint systems selected.

This job implies engineering, operations, materials, methods and contracts, and also the preparation of a data base to be considered before and after starting that program.

Design of structures or plants is a very important variable. It is necessary the participation of coating specialist in this stage to avoid errors of impossible resolution during paint operation.

Specifications considering each particular case are important for a successful application of a protective coating program, in order to control the quality of the products to be used.

Film thicknesses must be carefully established as a function of the composition of paints and in a narrow relation with medium aggressiveness. There are no universal solutions to be applied.

It is detailed CIDEPINT's criteria for specifications design and the possibility to establish interactions, using this methodology, with manufacturers, applicators and users, in order to accomplish the proposed objective: obtain a better protection during longer periods.

* Rascio, V.- Technical and economical considerations related to the managing of a corrosion protection painting program. Quality control in the laboratory and during operations. Specifications. CIDEPINT-Anales, 1-21 (1989).



INTRODUCCION

El monto anual de los **daños causados por la corrosión** en países industrializados es del orden del 4 % del PBI. Este total incluye no sólo las pérdidas directas e indirectas, sino también las relacionadas con el empleo de medios, procedimientos y servicios para controlarla.

Es mucho mayor la cantidad de superficies metálicas protegidas por pinturas y recubrimientos orgánicos que por otros métodos. En forma complementaria debe considerarse la protección por recubrimientos metálicos y la protección catódica por ánodos de sacrificio o con corriente impresa. En algunas situaciones particulares ambos tipos de protección se complementan.

A pesar del amplio empleo de las pinturas y recubrimientos no se han podido resolver aspectos tales como:

a) la obtención de una **cubierta o sistema químicamente resistente que sea eficaz sobre superficies pobremente preparadas;**

b) una **cubierta de características universales que se adapte a las diferentes condiciones de servicio** existentes en la práctica (resistente al ataque de electrolitos diversos, a la agresión por suelos, a la intemperie, etc.);

c) la **fácil y rápida limpieza de una superficie metálica** que permita realizar operaciones económicas "in situ".

Ello no significa que no se haya empleado tiempo y esfuerzo permanentemente en lograr nuevos desarrollos a nivel industrial y en organismos de investigación. Por el contrario los logros obtenidos en los últimos años han sido muy significativos, habiéndose posibilitado además el empleo de materias primas y materiales cada vez menos contaminantes.

En este último aspecto, puede estimarse que la industria de la pintura ha dado, en líneas generales, buena respuesta a las disposiciones que limitan el empleo de materiales tóxicos o peligrosos, y ha contribuido al desarrollo de mejores técnicas de preparación de superficies y de aplicación que involucran menores riesgos para los operarios.

Debe resaltarse además el énfasis puesto en el estudio y producción de pinturas de alta performance, es decir aquéllas que pueden resistir condiciones de servicio que no pueden satisfacer los productos oleorresinosos o alquídicos (particularmente sensibles al agua y a los álcalis). Sistemas aplicados sobre acero nuevo o adecuadamente preparado, con correcto diseño estructural, pueden tener larga vida útil siempre que se controlen todas las variables involucradas (calidad del producto, elección del sistema, adecuada aplicación, espesor de película suficiente, tiempo de secado ajustado a las especificaciones y condiciones ambientales, etc.).

El problema involucra por igual a fabricantes, aplicadores y usuarios, así como también a los elementos de control disponibles. Aunando esfuerzos se deberá buscar perfeccionar el sistema para lograr

el objetivo perseguido: **una mejor calidad final.**

CALIDAD

Es conveniente comenzar por definir **qué se entiende por calidad.** ¿Es algo fácilmente entendible, fácilmente medible o está establecido por "standards" o patrones?.

En realidad el tema es complejo, pues se trata de la suma de diversos aspectos: **involucra la totalidad de las características de un producto o servicio que determinan su capacidad para satisfacer una necesidad dada.** Esencialmente debe conjugar los requerimientos del usuario con sus expectativas.

El **control de calidad** puede definirse entonces como el sistema implementado para programar y coordinar los esfuerzos de los diversos grupos de una organización para mantener o mejorar la calidad, en un nivel económico.

En el caso particular de la industria de la pintura se hace necesario resaltar la idea de un esfuerzo conjunto; la tarea no debe estar radicada exclusivamente en el laboratorio de control, sino que debe implementarse durante el proceso mismo de elaboración, así como también abarcar todo el sistema de compra de materias primas, involucrar un adecuado entrenamiento de operarios y personal supervisor, etc.

El objetivo fundamental para la industria de la pintura en la Argentina deberá estar puesto en el tema calidad ya que las exigencias de los usuarios se irán incrementando permanentemente, todo esto dicho sin pretender buscar un paralelismo con otros países, como Estados Unidos de Norteamérica, Japón, Alemania Occidental, etc., que tienen bien claro el tema.

Apuntando a lo expuesto, dichas exigencias se plantearán en un mercado cada vez más competitivo y llevarán a que se supervisen estrechamente todas las actividades para que el control de calidad sea efectivo. Las especificaciones, como se verá más adelante, jugarán un rol importante para mantener un nivel de calidad mínimo de los diferentes productos, compatible con las posibilidades de aprovisionamiento de materias primas y las tecnologías existentes en cada momento. Por ese motivo dichas especificaciones deberán estar en un proceso permanente de revisión y actualización.

PROCEDIMIENTOS PARA ASEGURAR LA CALIDAD

Deber basarse en la respuesta a varias preguntas: ¿quién es el responsable?; ¿cómo se debe implementar?; ¿cómo se debe ejecutar?; todo ello aplicado a las distintas fases del proceso integral de producción.

Los **requerimientos básicos** más importantes son:

a) **Instrumentación de un sistema de documentación de calidad.** Debe reunir los siguientes requisitos: ser simple y de fácil aplicación; dar una adecuada guía de operaciones; constituir un seguro contra cambios imprevistos; eliminar intervenciones a título personal de los operadores actuantes; registrar los inconvenientes y su solución; coordinar todos los sectores a fin de facilitar el manejo empresario; dar las bases para permitir la auditoría de performance.

b) **Organización del control.** Debe definir a los responsables de cada etapa y la línea de autoridad.

c) **Auditoría y control.** Debe establecer la periodicidad de los controles, asegurando revisiones regulares para asegurar la efectividad del sistema implementado.

d) **Registros.** Se establecerá la documentación que se deberá producir durante las inspecciones o con los resultados de los ensayos. Determinará además las especificaciones empleadas.

e) **Control de los equipos de medición.** Deberá asegurar la adecuada y permanente calibración de los equipos de ensayo utilizados, empleando patrones de referencia.

f) **Control de materias primas.** Se hará también de acuerdo con las respectivas especificaciones.

g) **Aspectos complementarios.** Se indicarán fechas de inspección, acciones correctoras introducidas, forma de toma de muestras, condiciones de almacenamiento del producto final, etc.

PROGRAMACION DE LAS TAREAS DE PROTECCION

Los programas que pueden ser aplicados tienen en general bases comunes, pero deben ser adecuados a cada caso o condición que se presenta en la práctica.

Allen y Metzger han puntualizado que **para alcanzar buena protección contra la corrosión** es necesario el **empleo de buenos materiales**, lograr **adecuada preparación de superficie** y **correcta aplicación** y además efectuar una **cuidadosa y permanente inspección en obra**. Estos conceptos lo grafican dichos autores de la manera indicada en la Figura 1 y deberán estar explicitados en las correspondientes especificaciones.

En la ilustración aparece también como componente adicional el **diseño**, un aspecto que debe ser tenido muy en cuenta en los respectivos proyectos. Este es un concepto básico, por cuanto un diseño inadecuado, poco funcional o con zonas no accesibles impedirá en la práctica aplicar las recomendaciones que se definirán en este trabajo. Remaches incorrectos, soldaduras mal terminadas, falta de drenajes adecuados, etc. representarán problemas importantes e interferirán en el balance final de los resultados obtenidos con una determinada protección.

Asegurado el aspecto fundamental planteado precedentemente, el próximo paso es **desarrollar el programa de protección**.

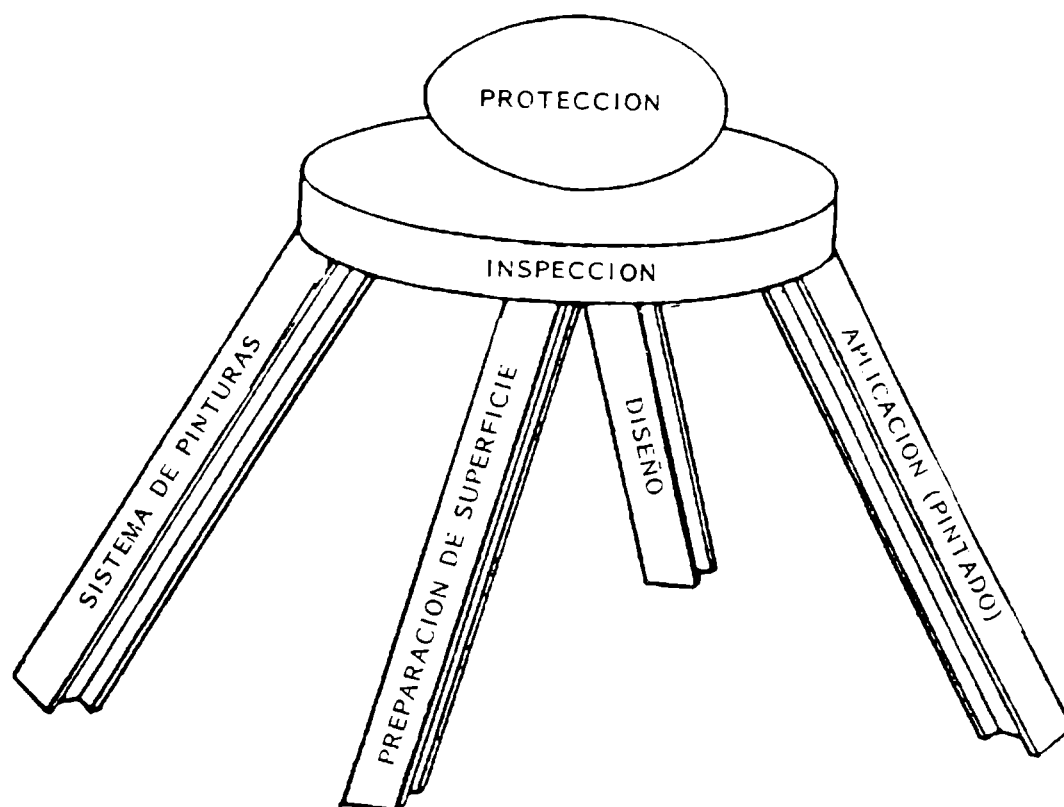


Figura 1.- Gráfico propuesto por Allen y Metzger, que relaciona las diferentes variables involucradas, desde el punto de vista de lograr buena protección contra la corrosión.

A menos que se tenga amplia experiencia en el tema, no sólo teórica sino también práctica, un "staff" adecuado debe incluir necesariamente un consultor, que puede ser una persona o un organismo de la especialidad. Esto último permite una coordinación imparcial y asegura un adecuado nivel técnico.

Para desarrollar el programa de mantenimiento preventivo la planta o estructura a proteger se dividirá en sectores, sub-sectores y áreas, a fin de definir con la mayor precisión posible las características de cada uno.

Cumplida esa etapa, personal entrenado en el relevamiento de información (consultor) realizará una profunda inspección para determinar la corrosión existente, su importancia en relación con las operaciones y procesos a ejecutar, evaluará el aspecto estético y la influencia sobre la resistencia, las zonas emplazadas en un medio de mayor agresividad, determinará la superficie total a pintar, la preparación requerida y los materiales a emplear durante el pintado (inicial) o repintado (mantenimiento posterior).

En base a la información obtenida se delinearé un plan de trabajo para un período determinado (p.ej. 5 ó 10 años) estableciéndose **qué, cuándo y cómo se pintará o repintará.**

Lo expuesto precedentemente puede basarse en información existente en el caso de estructuras en servicio o implementarse junto con el proyecto, para asegurar así una adecuada interrelación entre todos los aspectos enunciados en la Fig. 1.

El programa podrá ejecutarse mediante el empleo de recursos humanos y equipamiento propio, o el mismo podrá ser contratado con terceros.

Por cualquiera de los dos caminos, una vez completado el relevamiento mencionado, se deberá establecer el cronograma de actividades, que deberá incluir necesariamente la preparación de las especificaciones de productos y métodos, la precalificación de los proveedores de pintura y de los aplicadores, la inspección durante y después de las diferentes operaciones, etc. Parece una tarea simple pero evidentemente no lo es, particularmente porque la metodología a desarrollar debe asegurar además una correcta comunicación entre todo el personal interviniente.

Luego de cada operación de pintado la inspección determinará qué porcentaje se ha completado en relación con la tarea prevista, calificará el aspecto general de la superficie pintada y marcará los defectos más significativos, medirá espesores, etc.

Es importante además señalar la significación que tiene, desde el punto de vista del control de las diferentes capas aplicadas, el empleo de imprimaciones reactivas, pinturas anticorrosivas, intermedias y de terminación de diferentes colores, o, en el caso de los fondos anticorrosivos, cuando se pinta más de una mano, la diferente tonalidad.

Los aspectos más importantes a considerar se irán enumerando a continuación.

BASE DE DATOS PARA UN PROGRAMA DE MANTENIMIENTO

Resumiendo los conceptos ya expresados, el programa de pintado de mantenimiento deberá involucrar la selección de los sistemas de pintura y su correcta aplicación, en función de las características de los materiales a proteger y de la naturaleza del medio ambiente.

El manejo eficiente de tal programa es una tarea compleja que involucra:

- a) Ingeniería
- b) Operaciones
- c) Adquisiciones
- d) Contratos
- e) Organización de los datos generados

Aún en plantas o estructuras pequeñas, se debe analizar mucha información antes, durante y después de la implementación del programa.

Los datos requeridos para organizar un programa de mantenimiento involucran el examen del tema, las especificaciones,

el alcance de la tarea a realizar y el cronograma a aplicar. Paralelamente se deberá seleccionar el tipo de producto a emplear, analizar costos y hacer un estudio económico integral.

Examen del tema. Una propuesta para protección por pinturas requiere un buen conocimiento en el campo de las cubiertas protectoras, así como también estar familiarizado con los problemas de corrosión que se generan por exposición en diferentes ambientes. Requiere inspección "in situ" y/o examen de planos, relevamiento de información sobre el medio en que se encuentra emplazada la estructura o planta, la historia previa del pintado, y un análisis con el usuario para determinar prioridades. Puede ser necesario analizar el proceso que tiene lugar en la planta desde el ingreso de las materias primas hasta el egreso del producto terminado.

Base de datos. Se deberá hacer un listado de todos los ítem que requieren pintado, agregando fotografías, números de identificación, descripción detallada, grado de deterioro por corrosión y pinturas recomendadas. Será conveniente estimar la superficie a pintar (m^2), preparación a realizar, rendimiento en extensión de los productos propuestos, costo de los materiales, etc. Ello permitirá establecer el costo de cada rubro y el total y las cantidades de materiales necesarios. Si se ha preparado un cronograma de tareas se podrá analizar el aspecto económico global, incluyendo la posibilidad de tener que detener el proceso de producción en un determinado momento para poder concretar las tareas de pintado.

Alcances del trabajo y prioridades. La tarea a realizar podrá efectuarse por etapas, para lo cual es necesario definir prioridades. Estas últimas dependerán de los procesos de producción en desarrollo y del grado de ataque de las distintas partes de la planta o estructura. Teniendo en cuenta que el objetivo fundamental de las tareas de mantenimiento es prevenir la eventual pérdida de integridad estructural, aquellas zonas que tienen superficies en inminente peligro de mayor deterioro deben tener primera prioridad. Como segunda prioridad se considerarán todas aquellas partes con corrosión de regular a intensa y donde se presume un proceso de corrosión no visible.

Especificaciones. Constituyen la base de todo programa de mantenimiento. Por ello deben ser claras y concisas e incluir tanto detalles de los trabajos como de los productos y elementos a emplear. Las especificaciones sobre los productos, que son las que se considerarán en este artículo, deberán tener una estructura uniforme y establecer, p.ej. **en el caso de una pintura epoxibituminosa**, los siguientes aspectos (Anexo I):

- a) **Alcance.**
- b) **Forma de entrega:** envases, producto, muestra para ensayo y muestra para homologación.
- c) **Características generales de la pintura:** aplicabilidad, homogeneidad, estabilidad, olor, color.

- d) **Composición química de la mezcla** (base y agente de curado), incluyendo contenido de sólidos totales en peso y/o volumen y composición del ligante y del agente de curado.
- e) **Preparación de las probetas para ensayo** (se entiende que el ensayo está también normalizado); considerará las características del sustrato metálico a utilizar, la forma de aplicación de la pintura y el tiempo de curado.
- f) **Características de la pintura:** viscosidad, vida útil de la mezcla, grado de molienda, peso específico, rendimiento en extensión, residuo sobre tamiz y toxicidad.
- g) **Características de la película:** aspecto de la superficie pintada, brillo, tiempo de secado, espesor, resistencia al impacto, doblado, adhesividad por tracción, dureza, resistencia al agua y reactivos químicos, a la niebla salina y exposición en ambiente saturado de humedad o en Weather-Ometer.

Las especificaciones deberán estar avaladas por una amplia información y experiencia previa sobre el comportamiento en servicio de la o las pinturas propuestas y comprobada, si ello es posible, en la misma zona donde se encuentra la estructura o planta a proteger.

Con el conjunto de las especificaciones, cuidadosamente ordenadas, se preparará una guía o libreto, marcando las interrelaciones entre los diferentes productos propuestos y, particularmente, si los sistemas a emplear deberán ser homogéneos (todas las pinturas con igual tipo de ligante) o podrán ser heterogéneos (constituidos por pinturas de diferente tipo de ligante).

CONTROL DE LA PREPARACION DE LA SUPERFICIE

La preparación de la superficie influye significativamente sobre el comportamiento de la o las pinturas, al punto que un buen producto puede dar mal resultado si es aplicado sobre una superficie mal preparada, o, por el contrario, una pintura de características no tan relevantes, puede comportarse satisfactoriamente sobre un sustrato que ha sido preparado adecuadamente.

Es imprescindible la inspección periódica en esta etapa del trabajo. Para la determinación del grado de preparación pueden emplearse las especificaciones del Steel Structures Painting Council (SSPC) de los EE.UU. de Norteamérica o la Norma Sueca Svensk Standard SIS 05 59 00/67, publicada en cinco idiomas, y donde por medio de una terminología adecuada y de fotografías tipo se definen con razonable precisión los distintos grados de oxidación o de limpieza del acero.

Además la inspección de obra deberá coordinar adecuadamente esta etapa con la iniciación del pintado, ya que si éste demora existe el peligro de que el acero se oxide nuevamente.

CONDICIONES AMBIENTALES DURANTE LA APLICACION

Deben ser las adecuadas, entendiéndose por tales temperaturas entre 10 y 35°C y una humedad relativa no superior a 70-80 %. Es importante tener en cuenta el punto de rocío. Se debe evitar pintar sobre superficies muy frías o excesivamente calientes o sobre sustratos húmedos, ya que ello puede redundar en una disminución de la durabilidad del esquema protector (secado incorrecto, mala formación de la película, disminución de la adhesividad, condensación de agua sobre la película, etc.).

CONTROL DE LA OPERACION DE PINTADO

Este incluye la totalidad de las etapas, desde la toma de muestra del material entregado a fin que el laboratorio responsable del control certifique su ajuste a norma, hasta los menores detalles relativos a la aplicación, tanto de las imprimaciones reactivas como de las pinturas anticorrosivas, intermedias y de terminación.

A fin de no extender excesivamente este trabajo consideraremos sólo dos de los parámetros importantes de esta operación, presuponiendo que la misma estará a cargo de mano de obra especializada: se trata de la continuidad y regularidad de la película obtenida y el espesor por capa y final que se logra.

Para determinar estos aspectos, el inspector de obra, además de realizar una correcta evaluación visual, especialmente en lo relativo al primero de los aspectos mencionados, debe valerse necesariamente de aparatos especialmente diseñados a tal efecto.

Para el caso de la **película antes del secado**, es decir inmediatamente después de la aplicación, puede usarse un dispositivo que se desplaza, girando, sobre la superficie pintada y que permite, mediante una escala graduada, determinar dicho espesor en forma directa. En el caso de la primera mano el error es muy pequeño y para que éste no aumente al medir las capas subsiguientes debe cuidarse que las aplicadas previamente estén completamente secas a fin de que no se deformen como consecuencia de la presión ejercida. Si no se puede lograr esto debe descartarse la citada determinación, aunque es importante señalar que el control permanente de esta característica permite al operario graduar la cantidad de pintura a utilizar, evitando tener que hacer correcciones con manos adicionales en el caso que no se hayan logrado los espesores requeridos. Esta determinación permite además tener una idea del rendimiento en superficie de las pinturas utilizadas, para un determinado espesor de película.

La medida del **espesor de película seca** es una determinación importante, tanto en cada etapa como al finalizar la operación. Los espesores parciales y finales, como ya se dijo, estarán establecidos en las especificaciones y guardarán relación con la rigurosidad de las

condiciones de exposición, ya que parte del efecto protector de la película de pintura se logra por **efecto barrera**.

Estos aparatos se basan en el principio de que una película no magnética, aplicada sobre un sustrato metálico, cambia las condiciones del flujo magnético que se establecen entre el aparato medidor y el metal. Este cambio es función del espesor, y mediante una escala adecuada que el aparato posee, dicho espesor puede ser registrado en forma directa sobre la misma (generalmente se expresa en micrometros), siendo corrientes espesores por capa de 10, 15, 20 ó 25 micrometros. Tanto estos espesores como los totales del sistema varían en función del tipo de pintura: 50, 75, 100 ó más micrometros, hasta 300-500 micrometros que es lo recomendado para materiales que estarán en contacto directo con agentes químicos altamente agresivos.

Se trata de un ensayo no destructivo, y debe cuidarse, antes de realizar la medición, que la película haya endurecido suficientemente, para evitar deformación por presión, lo que conduce a resultados erróneos.

Para la calibración de los aparatos se deben usar patrones controlados.

En el laboratorio es posible realizar estas mismas determinaciones con dispositivos de mayor precisión, electromagnéticos, conectados a una fuente de corriente (la línea o una batería adecuada) y se emplea un palpador que permite realizar mediciones sin deformar la película. Existen palpadores de formas especiales para permitir la realización de mediciones en zonas poco accesibles.

Como complemento de lo expuesto, y de mucha importancia en el caso de los revestimientos industriales sometidos a agentes agresivos, se puede establecer la existencia de **poros**, lo que es un defecto de construcción de la película; se producen por la evaporación de los disolventes y diluyentes durante el secado. El instrumento a emplear es esencialmente un galvanómetro detector del paso de corriente, y la superficie a medir se pone en contacto con una escobilla también metálica, o con una esponja en forma de rodillo, impregnada en un electrolito. Los poros son rápidamente detectados pues se produce una chispa o porque el galvanómetro señala el paso de corriente.

CONTROL DEL COMPORTAMIENTO DE LA PINTURA EN SERVICIO

Si bien un sistema correctamente aplicado debe tener una durabilidad al exterior no inferior a 5-10 años, este valor puede modificarse de manera significativa para un mismo producto según las características del medio agresivo.

En consecuencia es imprescindible el control periódico señalado anteriormente. El mismo deberá tener en cuenta las posibles modificaciones de color y brillo de la película de pintura, fallas que si bien afectan sólo al aspecto decorativo, pueden constituir un índice de la posible evolución de las características de la película en el tiempo.

En segundo lugar, se debe establecer la aparición de cuarteado, agrietado, escamado o delaminado, fallas que afectan al aspecto protector de la cubierta orgánica, y que generalmente se asocian con un proceso corrosivo al producirse una discontinuidad de la película.

Una estructura debe ser repintada cuando las fallas corresponden al primero de los grupos citados anteriormente, ya que en ese caso resultará más fácil la limpieza, lijado y aplicación de una nueva mano de pintura de terminación. En cambio cuando el deterioro es avanzado, se deberá eliminar completamente la cubierta existente y aplicar el nuevo esquema, lo cual resulta, desde el punto de vista económico, mucho más oneroso.

Por ello debe tenderse a preparar a fondo las superficies metálicas, eliminando todas sus impurezas una sola vez, cuidando luego el mantenimiento del revestimiento protector. Para que esto se cumpla es imprescindible controlar la evolución de las propiedades de la película, como ya se enunció, estableciendo el momento en que comienza la oxidación; una vez que ésta se propaga por debajo de la película de pintura (p.ej. corrosión filiforme) o se extiende en forma de chorreaduras de óxido, afectando el aspecto general de la estructura, el problema se hace más complejo.

También deberá observarse cuidadosamente la aparición de zonas donde la película ha perdido adhesividad o presenta ampollado, lo cual puede ser índice de un proceso de corrosión no visible, que si no se detiene a tiempo resultará ser un factor importante que contribuye al deterioro.

INFLUENCIA DE LA CONTAMINACION ATMOSFERICA

El problema de la corrosión de los metales en general y del acero en particular, por exposición al medio ambiente, se agudiza como consecuencia de la creciente **contaminación** de la atmósfera de las grandes ciudades y de las zonas industriales.

Si bien es bastante conocida la **influencia de la humedad** sobre los procesos de corrosión no se presta igual atención a la presencia de **agentes contaminantes** de distinto origen, tanto químicos como los provenientes de la combustión de hornos o escapes de automotores, para citar un ejemplo.

Los materiales pueden estar expuestos a **diferentes tipos de ambientes:**

- a) **Atmósfera no contaminada:** regiones de lagos o montañas.
- b) **Atmósfera poco contaminada:** rural, campiña agrícola.
- c) **Atmósfera medianamente contaminada:** centros urbanos no industriales, con poca población.
- d) **Atmósfera contaminada:** centros urbanos o industriales, con alta densidad de población.
- e) **Atmósfera muy contaminada:** centros industriales de magnitud, con industria siderúrgica, petroquímica o de

productos químicos.

- f) **Atmósfera marina, no industrial:** puertos o zonas costeras, sin industrias.
- g) **Atmósfera marina, industrial, muy contaminada:** puertos con importantes industrias, de las citadas en e).

La contaminación atmosférica puede ser **sólida** o **gaseosa**.

Dentro de los **sólidos contaminantes** se deben citar en primer término las partículas carbonosas, producto del proceso de combustión incompleta de combustibles industriales, y las sales, más o menos solubles en agua que generan iones cloruro y/o sulfato.

Los sólidos insolubles ensucian las estructuras y hacen necesaria su limpieza antes de aplicar recubrimientos protectores, ya que en caso contrario puede quedar reducida la adhesión de la película o favorecer los procesos de corrosión. En caso de ambientes muy contaminados, productos de características perjudiciales pueden llegar a depositarse sobre el "film" antes del secado, modificando sus propiedades y características.

Dentro de los **contaminantes gaseosos** los más importantes son los compuestos derivados del azufre tales como dióxido y trióxido de azufre, los que, como consecuencia de la reacción con agua generan ácido sulfúrico (líquido) y por reacción de éste con amoníaco, sulfato de amonio (sólido). A ellos se agrega el sulfuro de hidrógeno resultante de la descomposición de materia orgánica de naturaleza albuminoidea, los óxidos de nitrógeno, vapores de cloro, etc. Todas las sustancias mencionadas son frecuentes en ambientes industriales, en cantidades diversas, con predominio del dióxido de azufre. En ambiente marino se debe remarcar la presencia de cloruro.

El dióxido de azufre es uno de los contaminantes gaseosos más perjudiciales, por cuanto ataca al hierro y al acero con formación de sulfato ferroso, cuya eliminación es muy difícil, debiéndose recurrir a lavado, arenado, granallado o a la acción de decapantes o fosfatizantes, sin que se logren en todos los casos resultados satisfactorios. La presencia de sulfato ferroso debajo de la película de pintura es particularmente perjudicial para el comportamiento del esquema protector elegido, por cuanto se descompone por acción del oxígeno y de la humedad que permean a través de la membrana y esa descomposición es acompañada por un cambio de volumen, que se suma al que tiene lugar por transformación de los óxidos de hierro en compuestos hidratados. Todo ello provoca, a corto o mediano plazo, la formación de ampollas primero y la rotura de la película después.

El agua de lluvia, aún la recogida en zonas rurales, tiene normalmente un pH ácido (6-6,5) ya que las descargas eléctricas en la atmósfera dan lugar a la formación de óxidos de nitrógeno, lo que reduce el pH, que en el agua común es 7. En atmósferas industriales pueden generarse líquidos cuyo pH puede ser del orden de 3-4.

Es evidente que la acción de los contaminantes citados **se agudiza en presencia de oxígeno y agua**, sustancias éstas que son imprescindibles para que la corrosión atmosférica tenga lugar. Para que

se produzca oxidación seria, el contenido de humedad en el ambiente debe estar por encima de un valor denominado humedad crítica, que oscila entre 70 y 80 %. Por debajo del mismo, la corrosión es prácticamente despreciable.

Lo expuesto precedentemente, referido al caso particular del ataque que ocurre en atmósferas industriales, implica una aceleración importante de los procesos de corrosión, siendo sólo necesario para ello la presencia de dióxido de azufre en cantidades del orden de 0,01 %, y el ataque es proporcional al contenido de dicho agente contaminante en el medio ambiente.

En atmósfera marina el problema también reviste características de gravedad, por la presencia de sales, y fundamentalmente de cloruro de sodio. Estas sales se depositan sobre las estructuras y son difíciles de eliminar; cuando se aplica la película de pintura favorecen los fenómenos osmóticos, esto es el pasaje de agua de la superficie de la cubierta a la interfase metal/pintura, lo que acelera el ataque corrosivo. El proceso es de máxima intensidad en la zona costera y se reduce en magnitud a medida que la estructura o equipo se encuentra a mayor distancia de la misma.

La presencia de cloruro de sodio favorece además las reacciones electroquímicas que caracterizan la corrosión del acero: los cloruros de hierro formados son más solubles que los óxidos, lo que contribuye a despolarizar o acelerar la citada reacción.

Como complemento debe mencionarse que, a todas las consideraciones formuladas anteriormente, se agrega la posibilidad de formación de microclimas locales, que pueden modificar desfavorablemente las características de un determinado ambiente. Es corriente observar casos de agravación de los procesos de corrosión por la presencia en un determinado lugar de una chimenea, por ejemplo, y al hecho de que los productos de combustión distribuidos por la misma afectan un determinado sector de una estructura, mientras que otros se encuentran protegidos o menos expuestos por presentar diferente orientación.

CONSIDERACIONES FINALES

1. La performance de los productos seleccionados determina la eficiencia de la protección y el costo efectivo de los programas de pintado o de mantenimiento seleccionados. Buena performance se logra con pinturas de calidad comprobada, bien aplicadas sobre superficies adecuadamente preparadas.

2. La inspección determinará el grado de ataque corrosivo de los diferentes sectores o partes y establecerá cuáles exigen reemplazo, debido al alto grado de deterioro que presentan.

3. La información recogida por una inspección especializada permitirá implementar la base de datos necesaria para proponer metodologías adecuadas y el programa de tareas correcto y más económico.

4. El costo del pintado es la suma de todos los costos parciales (tareas, materiales y productos). Como criterio general debe tenerse en cuenta que a lo largo de un cierto período de tiempo la protección más económica no es aquella que aparece como la más barata en el balance económico inicial. En el balance global debe considerarse que la protección más económica es aquella que tiene la mayor durabilidad y que exige posteriormente el menor mantenimiento anual.

5. El diseño de especificaciones modernas y permanentemente actualizadas permitirá la selección de las pinturas o sistemas de pinturas más adecuados para una determinada condición de servicio.

BIBLIOGRAFIA

Appelman, B.R.- Maintenance repainting of structural steel; chemistry criteria. **J. Prot. Coat. and Linings**, 1 (3), 20-29 (1984).

ASTM D-610.- **Method for evaluating degree of rusting on painted surfaces** (1985).

Clayton, D.W.- Quality assurances in the U.K. paint industry; a review and a look at the future. **J. Coat. Technol.**, 59 (747), 45-47 (1987).

Hauck, J.C.- Chemical plant painting; one total approach. **J. Prot. Coat. and Linings**, 5 (3), 34-39 (1988).

Murphy, J.A., editor.- **Surface preparation and finishing for metals**. McGraw Hill Book Co., Nueva York, EE.UU. (1971).

NACE.- **Industrial maintenance painting program**. Public. 6D160.

Nockengost, R.F.- Managing protective coatings projects. **J. Prot. Coat. and Linings**, 5 (5), 41-47 (1988).

Seymour, R.B.- Coatings progress in the mid 1980's. **J. Coat. Technol.**, 59 (745), 45-49 (1987).

Spring, S.- **Preparation of metals for painting**. Reinhold Publ. Co., Nueva York, EE.UU. (1965).

Steel Structures Painting Council.- **Steel Structures Painting Manual**, Vol. 1, **Good Painting Practice**. Pittsburg, PA., EE.UU., revised ed. (1966).

ANEXO

PROPUESTA DE ESPECIFICACION PARA PINTURA EXPOXIBITUMINOSA

1. **ALCANCE.-** Esta especificación establece las características y métodos de análisis y ensayo de la pintura epoxibituminosa, con agente de curado, cuyas características se definen en los puntos siguientes.
2. **FORMA DE ENTREGA.-**
 - 2.1 **De los envases.-** En los mismos se mencionará la denominación del producto contenido, la relación de mezclado (en peso y/o volumen), las características de inflamabilidad y la capacidad; esta última se ajustará a lo solicitado en la orden de compra. Deberá indicarse además el diluyente a emplear para el ajuste de la viscosidad y/o limpieza de instrumentos y equipos de pintado.
 - 2.2 **Del producto.-** Se presentará en dos envases, uno correspondiente a la base y otro al agente de curado.
 - 2.3 **De la muestra para ensayo.-** El proponente presentará para aprobación tres muestras de un litro cada una. Las mismas serán selladas, firmadas y/o lacradas; una se utilizará para los análisis, la segunda quedará en depósito en el Laboratorio de Control y la tercera quedará en poder del interesado. Las dos últimas se utilizarán en casos de controversia.
 - 2.4 **De la muestra para homologación.-** Se extraerá de acuerdo con lo establecido en la Norma IRAM 1022 y dicha operación estará a cargo de la inspección de obra o del Laboratorio de Control.
3. **CARACTERISTICAS GENERALES DE LA PINTURA.-**
 - 3.1 **Aplicabilidad (IRAM 1109, A-IV).-** Será buena con pincel, rodillo y soplete sin aire comprimido.
 - 3.2 **Homogeneidad.-** Ambos componentes presentarán buenas características de homogeneidad; en caso de observarse ligero asentamiento en la base, el mismo deberá ser reincorporado con facilidad por agitación con espátula. Producida la mezcla de la base con el agente de curado no se registrarán alteraciones, grumos o partículas extrañas.
 - 3.3 **Estabilidad.-** Los dos componentes, almacenados en sus envases originales sin abrir y a temperatura ambiente (mínimo 5°C, máximo 35°C), deberán mantener su estabilidad durante un período mínimo de dos años a partir de la fecha de entrega.
 - 3.4 **Olor.-** Será el normal de las materias primas y/o disolventes utilizados.
 - 3.5 **Color.-** Será negro (11-1-060 ó 11-1-070) o castaño (07-1-080), según Norma IRAM DEF D 10-54/81).

4. COMPOSICION QUIMICA.

4.1 De la mezcla (base y agente de curado).-

4.1.1 Contenido de sólidos totales en peso (DIN 53216): Mínimo, 85 %.

4.1.2 Contenido de sólidos totales en volumen (DIN 53219): Mínimo, 60 %.

4.1.3 Composición del ligante: Estará constituido por una resina epoxídica y un residuo de destilación destructiva de la hulla, seleccionados de modo que la mezcla de la base con el agente de curado proporcionen un producto que cumpla con los requisitos establecidos en los puntos 6 y 7.

4.2 Del agente de curado.- Estará formulado a base de poliaminas o poliamidas de manera que la mezcla de la base con el citado agente de curado proporcione un producto que cumpla con los requisitos establecidos en los puntos 6 y 7.

5. PREPARACION DE LAS PROBETAS PARA ENSAYO.

5.1 Características del sustrato metálico a utilizar.- Se emplearán chapas de acero SAE 1010 (IRAM 600) doble decapado, nuevas de dimensiones adecuadas para cada ensayo, de 1,6 a 1,8 mm de espesor, arenadas al grado ASa 2½ (Norma SIS 05 59 00/67), con una rugosidad máxima (Rm) de 40 µm. Para el ensayo de doblado se empleará chapa de acero de 0,3 mm de espesor y para el de adhesividad de 3 mm de espesor, ambas con igual grado de arenado al citado anteriormente.

5.2 Aplicación de las pinturas.- Se realizará con pincel o con sopletye sin aire comprimido (IRAM 1174). en ambiente de laboratorio, a una temperatura de $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$ y humedad relativa de 70 ± 5 %. El espesor de película de las probetas para ensayo deberá ser de $200 \mu\text{m} \pm 10$ %. En el caso del ensayo 7.7 los paneles se prepararán con aplicación previa de una mano de pintura anticorrosiva también normalizada (40 µm) dejando sejar 24 horas.

5.3 Tiempo de curado.- 7 días a temperatura de $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$ y humedad relativa de 70 ± 5 %.

6. CARACTERISTICAS DE LA PINTURA (mezcla de base y agente de curado).-

6.1 Viscosidad inicial de la mezcla (IRAM 1109, A-XIII).- Estará comprendida entre 60-90 unidades Krebs.

6.2 Vida útil de la mezcla.- Mínimo, 8 horas. Se considerará como límite un aumento máximo de la viscosidad del 10 % con respecto al valor inicial determinado según 6.1.

6.3 Grado de molienda (IRAM 1109, A-V).- Máximo, 3.

6.4 Peso específico (IRAM 1109, A-II).- Máximo, $1,3 \text{ g.cm}^{-3}$.

6.5 Rendimiento en extensión (aplicada con pincel, de acuerdo con

los lineamientos de la Norma IRAM 1109, A-XVI).-Mínimo, $4 \text{ m}^2 \cdot \text{l}^{-1}$.

6.6 Residuo sobre tamiz $44 \mu\text{m}$ (IRAM 1197).- Máximo, 0,5 %.

6.7 Toxicidad.- Benceno: sólo se admitirán trazas.

7. CARACTERISTICAS DE LA PELICULA.-

7.1 Aspecto de la superficie pintada (IRAM 1109, B-II).- Será bueno cuando se aplique con pincel, rodillo y soplete.

7.2 Brillo (IRAM 1109, B-III).- Mínimo, 50 (brillante).

7.3 Tiempo de secado (IRAM 1109, B-IV).- Al tacto, máximo 1 hora; duro, máximo, 8 horas.

7.4 Espesor de película seca (IRAM 1218, 6.2).- Aplicada con pincel proporcionará un espesor mínimo de $150 \mu\text{m} \pm 10 \%$.

7.5 Resistencia al impacto (Impactor Hart).- Con carga de 500 g y caída libre de 30 cm, ensayada a $20 \pm 2^\circ\text{C}$, no tendrá cuarteado, agrietado ni desprendimiento en la zona del impacto (observación 10X).

7.6 Doblado (IRAM 1109, B-V).- Sobre varilla de 10 mm, sin horneado previo y ensayada a $20 \pm 2^\circ\text{C}$, no presentará cuarteado, agrietado, ni desprendimiento en la zona de doblado (observación 10X). Un resultado similar se obtendrá ensayando paneles envejecidos según 7.17.

7.7 Adhesividad (Dispositivo Elcometer, Modelo 106).- Mínimo $25 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-2}$; un resultado similar se obtendrá ensayando paneles envejecidos según 7.17.

7.8 Dureza (DIN 53153, Buchholz).- Mínimo, 90. Se considerará como límite admisible una disminución máxima de la dureza de 25 % para los paneles ensayados según 7.17.

7.9 Resistencia al agua (IRAM 1109, B-VII).- Luego de 20 días de inmersión a $20 \pm 2^\circ\text{C}$, no presentará ampollado, arrugado, ablandamiento ni pérdida de adhesión de la película, así como tampoco oxidación del panel de base; sólo se admitirá ligero cambio de color.

7.10 Resistencia a solución 5 % de ácido clorhídrico.- Luego de 20 días de inmersión a $20 \pm 2^\circ\text{C}$, se evaluará en forma similar a 7.9.

7.11 Resistencia al aceite mineral.- Luego de 15 días de inmersión en aceite mineral SAE 20/40, a $20 \pm 2^\circ\text{C}$, se evaluará en forma similar a 7.9.

7.12 Resistencia a solución 5 % de ácido sulfúrico.- Luego de 20 días de inmersión a $20 \pm 2^\circ\text{C}$, se evaluará en forma similar a 7.9.

7.13 Resistencia a solución 5 % de hidróxido de sodio.- Luego de 20 días de inmersión a $20 \pm 2^\circ\text{C}$, se evaluará en forma similar a 7.9.

- 7.14 Resistencia a solución 5 % de cloruro de sodio.-** Luego de 20 días de inmersión a $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$, se evaluará en forma similar a 7.9.
- 7.15 Resistencia a la niebla salina (IRAM 121 ó ASTM D-117-73).-** Luego de 500 horas de exposición, la chapa de base no presentará oxidación. La película de pintura no tendrá ampollado, arrugado, ablandamiento ni pérdida de adhesividad. Se admitirá poco progreso de la oxidación (2 mm) a partir de un corte en forma de X hasta la base metálica, realizado en la película previo al ensayo.
- 7.16 Envejecimiento acelerado en Weather-Ometer Xenon Test o similar.-** Luego de una exposición equivalente a 6 meses al exterior, no se observará ampollado, cuarteado ni agrietado de la película; sólo se admitirá ligero cambio de color y regular pérdida de brillo.
- 7.17 Resistencia al ambiente húmedo (Cámara de humedad DEF 1053 Mét. 25).-** Luego de 300 horas de exposición, no presentará arrugado, ampollado, ablandamiento ni pérdida de adhesividad. El panel de base, una vez removida la película de pintura no mostrará oxidación.

PREVENCION DE LA CORROSION POR PINTURAS*

C.A. Giúdice**

- * Conferencia Invitada, 1er. Encuentro Binacional Argentino-Brasileño, Puerto Iguazú-Foz de Iguazú, octubre de 1988.**
- ** Responsable de Area del CIDEPINT y Miembro de la Carrera del Investigador Científico del CONICET.**

SUMMARY*

Metallic structures must be protected from corrosion not only for avoiding the steadily increasing repair costs but also for maintenance equipments and structures in safe operating conditions. Economic losses by corrosion are very important. Scientific researches allow to define the nature of a corrosive process and then to take suitable preventive measures. Up to now, both from a technical and an economical point of view the best method for corrosion prevention is one that employs efficient anticorrosive paints. The function of a high performance coating is the protection of the metallic substrate from industrial fumes or liquids, marine environment, soils, etc. The dry film always acts as a barrier and sometimes also controls the anodic reactions in the electrochemical corrosion. The physical separation is highly important and it is related with the chemical characteristics of the film forming material and with the imperfections existing in the membrane. Film thickness takes an important rôle in corrosion protection.

In this paper, the main properties and action mechanism of shop-primers, wash-primers and anticorrosive paints are also included.

* C.A. Giúdice.- Corrosion prevention by paints. CIDEPINT-Anales, 23-51 (1989).

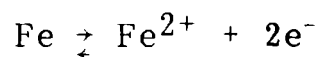
INTRODUCCION

La reacción de oxidación del hierro y del acero es fundamentalmente de naturaleza electroquímica y muy compleja; tiene lugar no sólo en las superficies metálicas desnudas sino también en aquéllas aparentemente protegidas por pinturas [1-8]. La función de la cubierta (orgánica o inorgánica) es la de retardar el fenómeno; cuanto más eficiente es la pintura mejor será su comportamiento como protectora de un sustrato dado.

El proceso de corrosión mencionado depende fundamentalmente de la composición química del metal y en especial de la presencia de impurezas en el mismo que provocan la aparición en su superficie de puntos o zonas de potencial eléctrico diferente.

Esas zonas, en contacto con agua que contiene un electrolito disuelto o simplemente en presencia de aire húmedo, dan lugar a la formación de pilas (celdas galvánicas), distribuidas al azar en la superficie metálica. Cuanto mayor es la corriente generada (es decir cuanto mayor es la diferencia de potencial), tanto más activo es el proceso: sobre el metal aparecen manchas, picaduras, e incluso perforaciones.

En los ánodos el hierro se disuelve pasando a la solución en forma iónica:



y la reacción anódica involucra la destrucción del metal en dicha zona. Como complemento se produce la reacción química de los iones Fe^{2+} con los OH^{-} presentes en el medio (agua) para formar hidróxido ferroso:

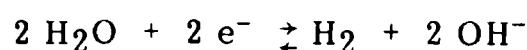


compuesto de color pardo verdoso.

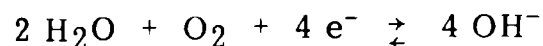
Esta reacción consume iones hidroxilo del agua y produce la acidificación del medio en contacto con el metal (pH aproximadamente 4). Además en el caso de la corrosión atmosférica, el oxígeno del aire transforma el $\text{Fe}(\text{OH})_2$ en herrumbre, es decir $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Generalmente este óxido hidratado aparece recubriendo el $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

El hecho que estos productos de la reacción queden o no adheridos al metal tiene influencia sobre el desarrollo posterior de la reacción. Si quedan adheridos, como ocurre cuando el metal está expuesto a la intemperie, la reacción se retarda (el óxido actúa como polarizante anódico). Si se desprende (metal en contacto directo o sumergido en agua), la corrosión se acelera.

La reacción catódica puede interpretarse de acuerdo con la ecuación:



en el caso en que no hay acceso de oxígeno, y como



cuando el oxígeno está presente en el sistema (aireación diferencial). Estas ecuaciones explican la presencia de iones hidroxilo (OH^-) en la zona catódica, con la consiguiente alcalinización del medio. Estos iones hidroxilo mencionados, por difusión, entran en reacción con los iones ferroso producidos en la reacción anódica, formando óxidos hidratados.

Los iones hidroxilo formados tienden a difundir hacia las zonas anódicas reaccionando con los iones Fe^{2+} , y de ahí la acumulación de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ en el límite de ánodos y cátodos.

PINTURAS. FORMACION DE LA PELICULA

Una pintura puede definirse, desde el punto de vista fisicoquímico, como una dispersión uniforme de un sólido finamente dividido (el pigmento), en un medio fluido, denominado vehículo. A su vez este vehículo está constituido por un material formador de película (resinas, aceites o una combinación de ambos), el ligante, y por una mezcla solvente. La función de esta última es la de permitir, primero la preparación de la pintura (dispersión del pigmento en el vehículo) y posteriormente facilitar su aplicación, con la obtención de un producto de adecuada viscosidad final. Por secado proporcionan una capa sólida, elástica, adherente y de buena resistencia; esta capa tiene tanto una función decorativa, ocultando o disimulando los defectos del sustrato, como protectora, al interponerse entre éste y el medio.

El proceso por el cual se forma la película de pintura está relacionado con el tipo de material resinoso empleado en la elaboración del ligante [9-11].

El secado es el pasaje de la pintura, líquida, a una capa sólida, denominada película o "film". Esto puede involucrar una simple evaporación del disolvente (barnices al alcohol, lacas a la piroxilina, pinturas vinílicas, pinturas de caucho clorado) o dar lugar a un proceso combinado, en el que hay una primera etapa que corresponde a la evaporación de la mezcla solvente (similar al caso anterior), para luego producirse reacciones químicas de diferente complejidad con elementos del medio ambiente (oxígeno del aire) o con productos que se incorporan a la formulación (agentes de curado). Las mencionadas reacciones pueden ocurrir a temperatura normal o bien necesitar de la acción del calor o de un catalizador, siendo la función de estos factores aportar la energía necesaria para producir y/o dirigir la reacción.

Cuando el secado corresponde al primer tipo se está en presencia de una película no convertible, que se caracteriza porque se redisuelve si es puesta en contacto nuevamente con el disolvente de la pintura. Las características físicas y químicas del "film" obtenido dependen fundamentalmente del componente resinoso que constituye el ligante. Estos

materiales se caracterizan por un rápido secado (transcurre en minutos) y el espesor final de la película tiene una relación directa con el volumen de sólidos de la pintura.

En el caso en que el secado se completa por una transformación del ligante, se está frente a las películas denominadas convertibles.

El tipo más corriente corresponde a la conversión por acción del oxígeno del aire, para lo que el ligante debe tener un cierto carácter no saturado; la reacción es catalizada por la incorporación de aditivos denominados secantes (tales como jabones metálicos de plomo, cobalto o manganeso). La reacción no es rápida y un secado completo podría demorar días en producirse si hay errores de formulación.

En la conversión por acción del calor, el material resinoso debe contener grupos potencialmente reactivos: la energía térmica suministrada los activa, dando lugar a una unión química y a la formación de un compuesto (polímero) muy estable y de gran inercia química.

Finalmente se tiene la conversión química, variante que se adapta para pinturas destinadas a la protección de grandes estructuras: el agente de curado es un reactivo que se incorpora en el momento de la utilización del material y la reacción ocurre a temperatura ambiente.

SISTEMA DE PINTURAS. ESQUEMA DE PINTADO

Dentro de una **clasificación** que hace a su **función protectora**, pueden considerarse dos tipos fundamentales: los productos de base, que son los que se aplican directamente sobre la superficie a proteger, y los productos de terminación, que recubren los anteriores, y que deben ser resistentes a la acción de la luz y agentes agresivos, condición que pueden no cumplir los primeros.

En general, ambos tipos de pinturas se complementan, constituyendo lo que normalmente se denomina un sistema de pinturas y un esquema de pintado.

Cuando se hace referencia a un **sistema de pinturas** se tiene en cuenta fundamentalmente la composición química de la sustancia formadora de película (oleorresinosa, alquídica, fenólica, vinílica, etc.) y ello permite establecer "a priori" si esa pintura secará por oxidación al aire, por reacción química o por simple evaporación de los disolventes que contiene. Se hace abstracción de los restantes componentes de la formulación, del número de capas, espesor de cada una y espesor total. Si el ligante es el mismo en todas las capas se está en presencia de un sistema homogéneo y en caso contrario se tendrá un sistema heterogéneo o mixto (epoxídico-caucho clorado, alquídico-caucho clorado, epoxídico-poliuretánico, etc.)

Cuando se hace referencia a un **esquema de pintado** se está definiendo el número de capas, los espesores parciales y el total y eventualmente la forma en que es necesario preparar la superficie y si se deben emplear o no productos de pretratamiento.

El esquema más simple está constituido por un fondo anticorrosivo (una o dos capas), directamente en contacto con el metal, y una pintura de terminación (también una o dos capas), destinada a evitar el deterioro de la pintura de base. Esquemas más complejos pueden incluir un "shop-primer", si se ha empleado este producto durante la construcción de la estructura y no se lo ha eliminado posteriormente, o un "wash-primer" si se ha granallado o arenado la superficie metálica y se ha aplicado luego este tipo de pretratamiento.

Una protección adecuada implica no sólo seleccionar las pinturas más convenientes, sino también determinar el espesor del esquema a aplicar.

Dicho espesor debe ser creciente, de acuerdo con las condiciones de agresividad del medio, como se indica a continuación:

Atmósfera contaminada	40-50 μm
Atmósfera medianamente contaminada	75-100 μm
Atmósfera altamente contaminada (industrial y marina)	100-150 μm
Inmersión continua en agua de mar	250-350 μm
Contacto permanente con líquidos agresivos	350-500 μm

Al aumentar el espesor total se incrementa el **efecto barrera** al margen de las **propiedades inhibitoras** que en particular puedan aportar el pretratamiento ("wash-primer") o el fondo anticorrosivo.

Los espesores que se mencionan precedentemente se refieren todos a película seca, es decir después de la eliminación de los disolventes y diluyentes como consecuencia del proceso de secado de la pintura.

CONDICIONES GENERALES QUE CUMPLE UNA PINTURA O UN ESQUEMA DE PINTADO

El ingeniero proyectista de una determinada obra desea conocer la respuesta a las siguientes preguntas:

¿Existe peligro de corrosión?

¿Cómo puede evitarse?

Primeramente se debe distinguir entre los grados de corrosión que pueden tolerar diversas partes de obras de ingeniería. En obras convencionales, por ejemplo, se puede permitir que el desgaste alcance el 50 % del espesor o diámetro original antes que exista peligro inminente de rotura de la estructura. Sin embargo un oleoducto de gas a presión o la carena de una embarcación tendría graves problemas al cabo de unos pocos años si la corrosión produjera una simple perforación (ataque localizado).

Desde el punto de vista económico se puede estimar el costo de la corrosión en 3,5 a 4,5 % del producto nacional bruto.

Las pinturas protectoras deben satisfacer diferentes condiciones de servicio, métodos de aplicación, condiciones generales del medio (temperatura, humedad, etc.) y además aspectos técnicos y económicos.

Es evidente que existe un gran número de factores importantes en el desarrollo de los sistemas de pinturas para proteger los metales por la gran variedad de situaciones corrosivas a las que pueden estar sometidas, pero en todos los casos se ha demostrado claramente que dichos sistemas deben tener un espesor suficiente si se desea realizar una adecuada protección.

Las condiciones fundamentales de un revestimiento anticorrosivo son [12]:

a) **Buena resistencia al agua y baja absorción.** Es probable que la pintura se encuentre muchas veces en contacto continuo con el agua y en esas condiciones no deberá manifestar pérdida de adhesión, ampollado, ablandamiento o hinchamiento. Este fenómeno está relacionado con la cantidad de agua que penetra en la película y que es retenida en los espacios intermoleculares del polímero. Depende fundamentalmente de las propiedades del ligante.

b) **Resistencia a la transferencia de vapor de agua.** Es un fenómeno muy importante en relación con la protección del acero y se refiere al pasaje de agua en forma molecular a través de la película orgánica. Es una propiedad característica del material formador del "film" y cuanto menor es la transferencia de vapor de agua mayor es la capacidad protectora de la pintura.

c) **Resistencia al pasaje de iones.** La membrana deberá actuar como barrera para impedir la penetración de iones cloruro, sulfato, carbonato, etc., que iniciarán o acelerarán los procesos de corrosión en caso de ponerse en contacto con el metal.

d) **Resistencia a los fenómenos osmóticos.** Osmosis es el pasaje de agua a través de una membrana semipermeable, de una solución más diluida a otra más concentrada. Todas las membranas orgánicas se comportan como semipermeables y los fenómenos osmóticos tienen lugar principalmente cuando se pinta sobre superficies contaminadas con sales, lo que es frecuente en ambiente marino.

e) **Resistencia a la intemperie.** Se manifiesta por una buena retención de brillo y color, poco tizado, adecuada dureza y flexibilidad, ausencia de cuarteado, etc.

f) **Comportamiento frente a agentes químicos.** En especial debe ser resistente a los álcalis, cuando las condiciones de servicio así lo requieren.

g) **Buena adhesión.** Con el objetivo de reducir al mínimo el deterioro por desprendimiento en caso de rozaduras, choques, etc.

Dentro de los **requisitos más importantes** de una pintura deben citarse los siguientes: tolerancia a defectos de preparación de la superficie, sin que se produzca pérdida de adhesión; posibilidad de ser aplicadas en condiciones de humedad y temperatura no ideales (normalmente se aconseja pintar con temperatura no inferior a 10-15°C y humedad no mayor a 65-70 por ciento); rápido secado, a fin que no

adhiera polvo o impurezas sobre la superficie; estar elaboradas con disolventes no tóxicos o empleando productos de mínima toxicidad; poseer un alto contenido de sólidos, a fin de proporcionar elevado espesor de película seca; tener larga vida útil y en algunos casos soportar la acción de condiciones climáticas muy variables; permitir la reparación en las zonas dañadas, presentando la nueva capa adecuada adhesión sobre las anteriores.

PINTURAS DE PROTECCION TEMPORARIA ("SHOP PRIMERS")

Los "shop primers" son pinturas que ejercen una protección temporaria contra la corrosión del acero sobre el cual se aplican; se emplean durante la etapa constructiva de grandes estructuras metálicas dado que las mismas, en contacto con un medio agresivo (humedad, salinidad, contaminantes atmosféricos, etc.) se corroen rápidamente.

En muchos casos el "shop primer" funciona como primera capa de un sistema; sin embargo algunas veces es removido antes de la aplicación de la pintura de fondo debido a que se ha producido oxidación de la base metálica o por incompatibilidad con el esquema protector final.

La adecuada preparación de la superficie metálica y la correcta elección tanto del "shop primer" como del método de aplicación son esenciales a fin de obtener una satisfactoria protección. Habitualmente se recomienda calentar el acero a 35-40°C previo al pintado, obteniéndose así una superficie seca sobre la cual se aplica en forma inmediata una mano de "shop primer"; con esta metodología se incrementa además la velocidad de secado de la pintura.

En caso de un calentamiento insuficiente el secado es más lento y en consecuencia podría deteriorarse la película por razonamiento durante el traslado de las chapas pintadas. Si por el contrario, el calentamiento es excesivo, el "shop primer" seca demasiado rápido y no se produce un correcto nivelado, pudiéndose obtener una película discontinua, porosa y en consecuencia de bajo poder anticorrosivo.

Un "shop primer" debe poseer las siguientes características [13]:

- Adecuada protección contra la corrosión durante el lapso de construcción de la estructura.

- Satisfactorias propiedades para ser aplicado con soplete, con sin aire comprimido, de acuerdo con las exigencias del usuario, dando una película uniforme y de espesor conveniente.

- Corto tiempo de secado, de manera que la chapa pueda ser manipulada luego de pintada sin deteriorarse.

- Nula o pequeña disminución de eficiencia de las operaciones de oxicorte y soldadura, sin que se produzca desprendimiento de humos o vapores tóxicos (por tal motivo no debe contener compuestos de arsénico, antimonio, plomo y/o cadmio); la concentración de materias nocivas en el aire no debe exceder la estipulada por normas internacionales (TLV, Threshold Limit Value; MAC, Maximum Allowable Concentration, etc.).

- Buena adhesión aún sobre una superficie mal preparada, incluyendo soldaduras.

- Aptitud para actuar como base de distintos esquemas protectores dada la gran variedad de pinturas que son requeridas en las diferentes zonas de una estructura.

- Elevada resistencia al agua, motivo por el cual se prefieren ligantes no saponificables (este requerimiento es imprescindible si se emplea protección catódica) y pigmentos con bajo contenido de constituyentes solubles.

Como condición importante es posible mencionar además que el producto deberá ser homogéneo, admitiéndose la existencia de un asentamiento que pueda incorporarse fácilmente por agitación, estar exento de grumos y geles, etc.

En la sistemática seguida para proteger el metal es de esencial importancia la correcta preparación de la superficie metálica; para ello se debe eliminar la escama de laminación producida durante la elaboración de la chapa de acero, por medio del arenado o granallado de la superficie (un grado de limpieza habitualmente especificado es el correspondiente a Sa 2½ de la Norma Sueca SIS 05 59 00/67).

Se debe tener particular cuidado con el grado de rugosidad de la superficie que se alcanza mediante el arenado o granallado porque si éste es excesivo trae aparejado una gran diferencia entre picos y valles que no resultarán cubiertos con los espesores de película seca otorgados por el "shop-primer", con rápida formación de óxidos; por su parte una rugosidad baja puede no resultar suficiente para el anclaje de la pintura.

Espesores de película muy elevados no son recomendables para cumplimentar algunos de los requerimientos enunciados (tiempo de secado, soldabilidad, cantidad de vapores o humos, etc.).

Al finalizar el proceso constructivo, si el grado de deterioro de la superficie pintada con el "shop-primer" es grande, correspondería eliminar totalmente el mismo y los óxidos formados.

IMPRIMACIONES REACTIVAS

Existen numerosos pretratamientos destinados a mejorar el poder protector de la cubierta orgánica aplicada sobre una superficie metálica, con la cual reaccionan químicamente. Con tal fin se pueden emplear desde simples productos de lavado a base de ácido fosfórico hasta disoluciones complejas de fosfatos metálicos, los que deben ser aplicados en condiciones perfectamente controladas [14-19].

Lavado con ácido fosfórico

Los productos para la fosfatización en frío son aplicables con pincel o con soplete dando como resultado una fina película de fosfatos de hierro complejos. Composiciones típicas contienen ácido fosfórico y agua, con

un disolvente polar y un humectante destinado a reducir la tensión superficial y por ende a mejorar el "mojado" de la superficie.

La aplicación de estos productos sólo permite la eliminación de óxidos superficiales en el acero decapado pero no los óxidos formados en el proceso de laminación.

Las formulaciones de alto contenido de ácido ortofosfórico (30 % en volumen) son más efectivas en casos de pronunciada oxidación, resultando sin embargo indispensable un lavado posterior de la superficie con abundante agua. Por su parte, las composiciones con bajo contenido de ácido ortofosfórico (10 % en volumen) no requieren dicho lavado si se extreman las precauciones para evitar un exceso de ácido libre o sin reaccionar sobre el sustrato metálico.

Fosfatizado

Un sustrato metálico previamente decapado puede ser tratado por inmersión o bien por pulverización con una solución de fosfatos metálicos y ácido fosfórico (generalmente se emplean fosfatos de hierro, de manganeso y de cinc), a una temperatura de 80-100°C para acelerar las reacciones.

La película que se obtiene está constituida por fosfatos complejos de los metales presentes en la solución y tiene un espesor comprendido entre 0,25 y 2,50 μm , variable según las condiciones de la aplicación. La capa formada queda adherida firmemente al sustrato metálico por uniones iónicas; esta capa debido a su porosidad, resulta un adecuado soporte para la película aplicada sobre ella, siendo además compatible con pinturas de diferente naturaleza química.

Normalmente el fosfatizado se realiza por inmersión, llegando la pieza a los baños mediante dispositivos transportadores.

El aluminio también puede ser tratado de una manera similar a fin de facilitar su posterior pintado.

Imprimaciones de lavado

Estos productos se denominan también "wash primers" y se caracterizan por combinar el proceso de fosfatizado y pasivado en una sola operación. Secan rápidamente, tienen muy buena adhesión y mejoran la resistencia a la corrosión de un esquema de pintado. Se emplean sobre acero arenado o granallado y también sobre aluminio, chapa galvanizada, etc.

Estas imprimaciones reactivas pueden formularse para ser comercializadas en simple y doble envase. En el caso de estas últimas, un envase contiene la base, constituida por una resina vinílica, cromato o tetroxicromato de cinc, extendedores y disolventes y la otra el catalizador o convertidor (ácido fosfórico, alcohol isopropílico y agua).

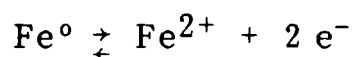
El mecanismo de protección de estos productos consiste en la formación, en una primera etapa, de una película inorgánica por reacción de algunos de los constituyentes del "wash primer" con el metal de base.

Sobre ella se produce la deposición de un "film" orgánico, constituido por la resina formadora de película que actúa como protectora de las capas anteriores y como soporte de las restantes pinturas que conforman el esquema.

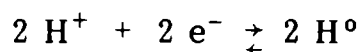
El mecanismo de acción de este producto comienza cuando la base y el convertidor, constituyentes del "wash primer", se ponen en contacto: el tetroxicromato de cinc se disuelve aportando a la solución iones cromato y cinc; este proceso de disolución conduce a una lenta neutralización del ácido fosfórico. Debido a la disminución de la acidez de la mezcla, el fosfato de cinc tetrahidratado precipita mientras que los iones cromato oxidan al alcohol del "wash primer" dando iones Cr^{3+} . Esta etapa también es lenta, lo cual queda evidenciado por el largo tiempo que transcurre hasta la aparición del color verde correspondiente a los mencionados iones Cr^{3+} . La acidez de la mezcla continúa reduciéndose debido a la acción del óxido de cinc, lo que conduce paralelamente a un incremento de la concentración de iones Cr^{3+} . Algunos de los iones Cr^{3+} formados precipitan como fosfatos y además como complejos al reaccionar con la resina vinílica formadora de película.

La calidad del "film" protector se ve marcadamente influida por la naturaleza y especialmente por la velocidad de evaporación del alcohol usado como diluyente. Esto último queda evidenciado por el mejor poder anticorrosivo de esquemas con "wash primers" que incluyen alcohol n-butílico, de lenta velocidad de evaporación, en lugar de alcohol etílico.

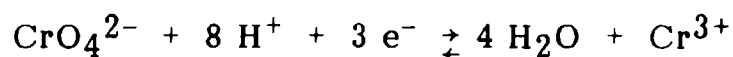
El proceso que ocurre cuando el "wash primer" se aplica sobre una superficie ferrosa es similar al producido durante el fosfatizado. Cuando el sustrato metálico posee una fina película de óxidos, en las zonas anódicas (generalmente ubicadas en los límites de granos) ocurre la siguiente reacción:



En las zonas catódicas pueden producirse las reacciones siguientes:

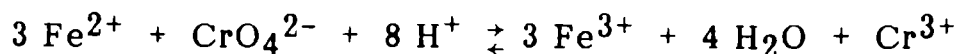


o bien:



Como resultado de la reacción catódica el pH de la solución que está rodeando a la misma aumenta y por lo tanto se forma en esa zona un precipitado de fosfato de cinc terciario, tetrahidratado.

Mientras el proceso catódico de deposición continúa, en las inmediaciones del área anódica se produce la siguiente reacción:



la que conduce a un aumento del pH y en consecuencia a una precipitación de los iones Fe^{2+} , Fe^{3+} y Zn^{2+} como fosfatos. En aquellas áreas que no

están próximas a los ánodos no se produce la mencionada deposición de fosfatos; a pesar de ello tanto Fe_2O_3 como Fe_3O_4 están presentes, ya sea por una reacción del metal con el oxígeno del aire antes de la aplicación del "wash primer" o bien por la acción fuertemente oxidante del ion cromato proveniente del pigmento inhibidor.

Debido a que el pH de la solución se incrementa continuamente por el proceso de neutralización desarrollado en la superficie del metal y en el propio seno de la solución, la mayor concentración de Cr^{3+} resultante de dicha reacción conduce a una gradual deposición de fosfato de cromo (III).

Resulta necesario en esta instancia examinar la naturaleza de las distintas capas que conforman la película de "wash primer".

El ion ferroso que se genera en los ánodos y el ion cinc aportado por el pigmento anticorrosivo tienen aproximadamente el mismo radio iónico; esto último conduce a la formación de una base de fosfatos de dichos iones metálicos.

Sin embargo, se supone que existe una fase compuesta enteramente por fosfato ferroso sobre el sustrato que se va haciendo más rica en cinc a medida que la distancia desde la superficie metálica se incrementa. Asociado con esta mezcla de fosfato de hierro y cinc puede haber fosfato férrico formado a partir del ion férrico producido por la acción oxidante del ácido crómico. El fosfato férrico hidratado formado se presenta rodeado por el fosfato de hierro (II) y cinc, dada la semejante forma cristalina que poseen.

El fosfato crómico que se puede haber formado está adherido al fosfato férrico, pues los radios iónicos del cromo y del hierro son semejantes.

Finalmente sobre la capa de fosfatos y óxidos metálicos se deposita la resina formadora de película; la inclusión de los complejos de cromo en las capas poliméricas y en la inorgánica favorecerá el enlace entre ellas.

El "wash primer" muestra importantes ventajas en relación a los pretratamientos basados en ácido fosfórico. En éstos la película presenta habitualmente una elevada porosidad que atenta contra la capacidad protectora del recubrimiento; en cambio, en los "wash primers" la existencia de aniones cromato incluidos en la matriz de la capa resinosa conduce a la formación de $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$, que obtura los poros de la película.

Esta película polimérica posee además satisfactorias propiedades mecánicas y proporciona un excelente anclaje para las siguientes capas del esquema.

PINTURAS ANTICORROSIVAS

Mecanismos de acción

Como ya se ha expresado anteriormente, los sistemas de pintura deben actuar inhibiendo la corrosión del metal. Para que esto se cumpla

eficazmente es necesario que detengan el flujo de corriente de las pilas mencionadas.

El ataque puede ocurrir por alta permeabilidad de la película que actúa como membrana (depende fundamentalmente de la resina empleada) o bien por la existencia de poros (defectos en la formación del "film" ocasionados durante la evaporación de los disolventes) [20-25]. En ambos casos se produce el acceso del agua o vapor de agua, oxígeno e iones del medio hasta el metal de base.

La permeabilidad de la película y la presencia de poros pueden reducirse aplicando esquemas multicapa, controlándose así la generación de las áreas anódicas y catódicas mencionadas, que conducen al deterioro del metal de base por corrosión. Además, la formación de los productos en las reacciones electroquímicas involucradas es una de las causas que origina una importante pérdida de adhesión de la película [26-31].

Teóricamente existen tres caminos para lograr detener el flujo de corriente generado en las pilas de corrosión: **controlar la reacción catódica, controlar la reacción anódica e insertar en el electrolito una resistencia** que se oponga al movimiento de iones. Estos tres mecanismos se denominan respectivamente inhibición catódica, inhibición anódica e inhibición por resistencia. Un incremento adicional en el poder protector puede lograrse mediante un pretratamiento que conduzca a la pasivación de la superficie metálica, haciéndola menos susceptible a la corrosión.

Los aspectos relativos a la **inhibición de la reacción catódica** deben vincularse a la posibilidad de impedir el contacto entre el metal, el agua y el oxígeno. Ello podría lograrse únicamente con un "film" completamente impermeable; sin embargo, los valores de permeabilidad al agua y al oxígeno determinados por diversos autores establecen que las películas orgánicas estudiadas son lo suficientemente permeables como para que no resulte posible inhibir la reacción catódica, especialmente teniendo en cuenta que los espesores de película que se logran en general no son elevados (difícilmente superan los 150 μm , variando según el tipo de pintura, los equipos utilizados, etc.). En consecuencia las pinturas no pueden funcionar de esta manera.

La reacción anódica puede inhibirse ya sea modificando el potencial eléctrico del hierro o bien recubriendo el acero con un "film" protector con propiedades pasivantes. El primer caso puede realizarse haciendo el metal de base suficientemente negativo respecto a otro metal como para que los iones no abandonen la red metálica; es lo que se denomina corrientemente **protección catódica**, que se logra mediante ánodos de sacrificio o por corriente impresa aplicada a la estructura que se desea preservar.

En lo referente a la **formación de películas pasivantes** el control de la reacción anódica puede conseguirse mediante la solubilización gradual de sustancias inhibidoras. Estas sustancias pueden ser **pigmentos solubles**, que directamente reaccionan con el metal, dando una película inhibidora de cromatos complejos, o pueden ser **pigmentos básicos**, que al reaccionar con componentes ácidos de los ligantes producen jabones metálicos los que, directamente o a través de sus productos de degradación actuarían como inhibidores, impartiendo además a la película características de repelencia

al agua.

La utilización de **cubiertas protectoras de alta resistencia electrolítica**, que actúan como **barrera** (inhibición por resistencia), reduce el ingreso de iones al interior del sistema y en consecuencia la probabilidad de que los mismos entren en contacto con el metal.

Pigmentos anticorrosivos

Los pigmentos anticorrosivos, para poder inhibir las reacciones de **corrosión**, deben tener una característica fundamental: un **cierto grado de solubilidad**. Los ligantes, a su vez, deben permitir, que los pigmentos solubles se pongan en contacto con el sustrato metálico a proteger. Las mejores características en tal sentido se alcanzan cuando el contenido de pigmento en la formulación está cercano a la concentración crítica de pigmento en volumen (CPVC), es decir, en aquel nivel de pigmentación en el que el ligante ocupa exactamente todos los espacios intersticiales entre las partículas. Muchas propiedades de la pintura y de la película seca dependen del grado de dispersión del pigmento [32-40].

Se trata entonces de lograr que una muy pequeña cantidad de agua, conteniendo el pigmento solubilizado, llegue a la interfase metal/película; si el ingreso del líquido es excesivo puede ocurrir ampollado, pérdida de adhesión o delaminación. Cuando tiene lugar la delaminación, el metal expuesto a la acción del medio agresivo se corroe rápidamente.

Los pigmentos inhibidores [41-46] se pueden clasificar en:

a) **Ligeramente solubles**. Afectan la actividad de las zonas anódicas y catódicas. Dentro de este grupo se incluye el minio, ya que su reacción con ligantes de cierta acidez libre conduce a la formación de jabones y éstos o sus productos de degradación actúan como inhibidores.

b) **Pigmentos solubles**. Solubilizan iones que actúan como pasivantes, influyen sobre la actividad de las zonas anódicas y catódicas, oxidan el metal a compuestos estables y de esta manera lo pasivan. El representante típico de este grupo de pigmentos es el cromato básico de cinc en sus diferentes variedades.

c) **Pigmentos formadores de complejos**. Se combinan con los iones provenientes de la disolución del hierro ($\text{Fe}^0 \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$), recubriendo dicha zona. Por reacciones posteriores con el oxígeno del aire se forma una película que bloquea las zonas anódicas de las celdas de corrosión. Un ejemplo está dado por molibdatos de cinc y de calcio.

d) **Pigmentos básicos**. Aumentan la concentración de iones hidroxilo en el agua que difunde a través de la película, como ocurre con el ortoplumbato de calcio. Aunque el pH registrado no es mayor que 8, se crean sin embargo las condiciones favorables para obtener la máxima eficiencia de los inhibidores generados por reacciones pigmento/ligante (el minio y el cromato básico de cinc podrían quedar incluidos en este grupo).

e) **Pigmentos metálicos**. Proporcionan protección catódica a la superficie aunque sólo el cinc en polvo tiene significación práctica desde el punto de vista de su aplicación industrial.

TABLA I

CLASIFICACION DE LAS PINTURAS RICAS EN CINCO
BASADAS EN SILICATOS INORGANICOS Y ORGANICOS

Componentes	Curado con reactivos químicos		Autocurado
	Ligante inorgánico	Ligante inorgánico	
Ligante	Silicato de sodio Silicato de potasio	Silicato de sodio Silicato de potasio Silicato de litio Silicato de sodio y potasio, de sodio y litio o de potasio y litio	Silicato de etilo
Pigmento	Polvo de cinc	Polvo de cinc (extendedores)	Polvo de cinc (extendedores)
Disolvente	Agua	Agua	Alcoholes Aromáticos Glicoles

f) **Compuestos orgánicos inhibidores de la corrosión.** La acción de estos compuestos, al igual que la de algunos cromatos orgánicos, no ha sido estudiada en profundidad.

Como complemento de lo expuesto precedentemente, debe mencionarse también la capacidad de ciertos pigmentos cubrientes [47-48] y aún de algunos extendedores (por ejemplo óxido férrico, grafito, dióxido de titanio, barita, etc.) que neutralizan el ácido clorhídrico y el dióxido de azufre, y que contribuyen a la oxidación de este último a sulfato.

Los pigmentos pueden también ser clasificados según su mecanismo de acción en:

a) **Pigmentos con efecto protector de naturaleza física.** Son inertes, y su efecto se vincula con la capacidad de retardar la difusión del agua, oxígeno e iones, que favorecen los procesos de corrosión cuando se ponen en contacto con el metal. Ejemplos de este tipo son el aluminio, el óxido de hierro micáceo, la mica, el talco, etc.; en general se caracterizan por ser de forma laminar.

b) **Pigmentos con efecto protector de naturaleza química.** Tienen cierta solubilidad y son capaces de estabilizar la interfase metal/película de pintura a un cierto valor de pH. Es el caso del minio. Debe recordarse que también pueden producirse reacciones pigmento-ligante que actúen en el mismo sentido.

c) **Pigmentos con efecto protector de naturaleza electroquímica.** Tienen efecto pasivante sobre la superficie metálica, debiéndose distinguir entre los que previenen la disolución anódica del hierro (creando una capa protectora) y los que tienen efecto catódico (modificando el potencial eléctrico del hierro, esto es haciéndolo suficientemente negativo con respecto a otro metal como para que los iones no abandonen la red metálica).

PINTURAS BASADAS EN CINC-SILICATO

Las pinturas basadas en cinc metálico como pigmento anticorrosivo son muy eficientes y están siendo ampliamente empleadas para la protección del acero contra la corrosión [49-51]. La primera referencia en la literatura de tales propiedades se encuentra en un artículo de R. Mallet publicado en 1840.

Muchos tipos de resina, principalmente orgánicas (epoxídica, de caucho clorado, vinílica, poliuretánica, etc.) son empleadas como ligante en pinturas a base de cinc. En un comienzo se plantearon problemas en la producción y comercialización de estos productos, por su alto precio y debido a la formación de gas hidrógeno en el envase cuando el cinc y el ligante estaban en contacto. El problema de la formación de hidrógeno fue solucionado mediante el empleo de aditivos lo que permitió que estas pinturas fueran aceptadas en una mayor medida; su valor en la protección contra la corrosión ha quedado demostrado a lo largo del tiempo.

El desarrollo de pinturas basadas en cinc en polvo con ligantes inorgánicos tales como silicatos alcalinos se produjo más o menos en forma

TABLA II
SECADO Y CURADO DE PINTURAS RICAS EN
CINC A BASE DE SILICATOS INORGANICOS Y ORGANICOS

	Curado con reactivos químicos			Autocurado		
	Ligante inorgánico	Pérdida de vapor de agua	Ligante inorgánico	Pérdida de vapor de agua	Ligante orgánico	Pérdida de disolvente
Forma de secado						
Tiempo de secado (75 μm , 20°C, 70 % HR)	1-2 horas		15-60 minutos			5-10 minutos
Forma de curado	Reacción con el agente de curado	Reacción con el CO_2 del aire	Reacción con el vapor de agua	Reacción con el vapor de agua del aire		
Tiempo de curado (75 μm): -15°C	No cura	No cura	No cura	No cura		7 días
0°C	No cura	No cura	No cura	No cura		3 días
5°C	10-36 horas	7 días	7 días	2 días		2 días
20°C	10-36 horas	1-3 días	1-3 días	1 día		1 día
30°C	10-36 horas	1 día	1 día	18 horas		18 horas
180°C	30 minutos	30 minutos	30 minutos	No cura		No cura

simultánea con el de aquéllas que incluían ligantes orgánicos. A pesar que en la etapa inicial el avance fue mucho más rápido en las primeras, su uso no fue intensivo debido al hecho que la técnica involucrada en la aplicación de pinturas a base de cinc y silicatos alcalinos presentaba algunas dificultades en trabajos generales.

Las primeras pinturas a base de cinc y silicatos inorgánicos fueron elaboradas mezclando polvo de cinc y silicato de sodio; cuando estos compuestos reaccionaban entre sí y con diversos componentes de la atmósfera se formaba una película insoluble. Sin embargo, la reacción era muy lenta en las condiciones de exposición normal, generándose así importantes inconvenientes en la etapa de curado del "film". Una forma de acelerar la reacción de curado de la película a base de silicatos alcalinos fue por tratamiento químico o por horneado. Además, se desarrollaron pinturas con silicatos orgánicos de curado rápido.

Las pinturas ricas en cinc basadas en silicatos se pueden clasificar (Tabla I) según que el curado se realice por:

- a) **reacción química o tratamiento térmico** (silicatos inorgánicos);
- b) **autocurado** (silicatos inorgánicos y orgánicos).

Las diferencias arriba mencionadas hacen que las pinturas se comporten en forma diferente durante el **secado** y el **curado** (Tabla II).

El **secado** limita el uso de algunas de estas pinturas: las inorgánicas no pueden ser usadas a temperaturas inferiores a 0°C porque se congelan; además no secan si la humedad es muy alta. Las basadas en silicatos orgánicos secan rápidamente sin que incida en forma significativa la temperatura y la humedad.

El método de **curado** es muy diferente de acuerdo con el tipo de pintura. Las del tipo a) curan por reacción con ciertos reactivos químicos, los que son aplicados a la película después del secado de la misma. Si se trabaja con temperaturas elevadas el curado, luego de aplicar el agente químico, ocurre en 10 horas; a bajas temperaturas demora aproximadamente 50 horas.

Las pinturas del tipo b) formuladas con silicatos inorgánicos curan por la acción del dióxido de carbono del aire y por reacciones químicas internas entre el cinc-silicato y el acero de base. Por su parte, las pinturas con silicatos orgánicos curan por reacción con el vapor de agua del medio ambiente y también por reacciones internas.

Mecanismo de la acción anticorrosiva

Todas las pinturas ricas en cinc están formuladas de manera que el ligante esté presente en una concentración tal que permita un adecuado contacto partícula-partícula en la película y con el sustrato metálico.

El contacto de las partículas de cinc entre sí le confiere conductividad eléctrica a la película, formándose celdas galvánicas que protegen al hierro sobre el cual fue aplicada la pintura de cinc-silicato.

A diferencia de otros productos, las pinturas de cinc-silicato son extremadamente porosas en forma de película y en la etapa inicial

TABLA III
APLICACION DE PINTURAS RICAS EN CINCO
BASADAS EN SILICATOS INORGANICOS Y ORGANICOS

	Autocurado	
	Curado con reactivos químicos	Ligante orgánico
	Ligante inorgánico	Ligante orgánico
Pretratamiento del acero	Arenado o granallado	Arenado o granallado
Método de aplica- ción	Soplete conven- cional	Soplete conven- cional
Condiciones del me- dio ambiente: Temperatura infe- rior a 0°C Humedad baja Humedad alta	No cura Cura No cura	No cura Cura No cura
Adecuada resistencia al agua	Luego de su total curado	Luego de unas horas después de la aplicación luego de una hora luego de la aplicación

dependen totalmente del mecanismo galvánico para proteger catódicamente; luego la protección continúa por la formación de compuestos básicos de cinc, que se depositan sobre la superficie del metal y en los poros de la película, formándose así una cubierta de alta dureza y baja permeabilidad. Luego de 6 meses de exposición en una atmósfera marina, la mayoría de las partículas metálicas de la superficie se han transformado en sales solubles e insolubles.

En la elaboración de este tipo de pinturas una variable de importancia es la distribución de tamaño de partícula que presenta el cinc. En pinturas basadas en silicato de etilo con un mismo grado de hidrólisis, existe una tendencia mayor a la formación de fisuras (cuarteado o agrietado) en la película cuando se utiliza un polvo de cinc de granulometría fina; esto podría explicarse en función de la mayor área superficial específica que produce un empaquetamiento de partículas menos denso (partículas aglomeradas), generando en consecuencia para igual contenido de cinc metálico un menor grado de aglutinación.

Es posible formular pinturas a base de silicato de etilo con polvo de cinc de reducido tamaño medio de partícula variando el grado de hidrólisis y la concentración de pigmento en volumen. El espesor de película seca es otra variable importante.

Aplicación de las pinturas ricas en cinc basadas en silicatos orgánicos e inorgánicos (Tabla III)

Las pinturas de cinc-silicato presentan como requerimiento fundamental una adecuada preparación de superficie y determinadas exigencias ambientales para que el producto tenga un satisfactorio curado. Debido a la naturaleza del ligante las pinturas a base de silicato requieren una cierta rugosidad de la superficie para alcanzar una buena adhesión al sustrato (como mínimo Sa 2½ para una superficie común o Sa 3 para exposiciones severas, según la norma sueca SIS 05 59 00/67). La rugosidad media Ra deberá variar entre 10 y 12,5 µm.

La película de pintura con alto contenido de cinc, expuesta en medios fuertemente agresivos, requiere ser recubierta por una pintura de terminación para controlar la reacción del cinc metálico con el agua, vapor de agua, oxígeno y dióxido de carbono del medio ambiente.

Resulta muy difícil evaluar el grado de contaminación de la superficie de la pintura de cinc-silicato y se recomienda una adecuada limpieza antes de la aplicación de una nueva capa de pintura. La película de cinc-silicato expuesta durante mucho tiempo a la intemperie debe ser limpiada completamente por arenado. Una contaminación menos severa puede ser removida por limpieza con vapor o por agua a presión; en caso de suciedad con aceite el último método mencionado resulta el más conveniente ya que puede actuar con efectividad en las irregularidades de la película.

Como la película de cinc-silicato en el momento de la aplicación tiene aire incorporado, éste debe ser desalojado de la capa de pintura durante el secado por la acción del solvente. Si la pintura aplicada sobre el cinc-silicato no tiene la tensión superficial suficiente en la etapa de

película húmeda o bien si seca demasiado rápido, el aire ocluido no puede salir sin provocar severos cráteres en las capas subsiguientes.

La pintura de terminación debe ser aplicada después que se ha completado el curado. Si esto no ocurre, la película de cinc queda aislada por la capa siguiente del medio ambiente del cual necesita vapor de agua o dióxido de carbono para completar su curado. Una película de cinc-silicato no curada es fácilmente atacada por el agua que penetra a través de los poros de la capa superior.

TIPOS DE PINTURA USUALMENTE EMPLEADOS

La selección de un sistema para un determinado uso debe hacerse en función de las características de composición de los distintos productos que lo integran, los que deben ser compatibles entre sí.

En la Tabla IV se detallan las propiedades generales y las ventajas y desventajas de los principales tipos de pintura, clasificados de acuerdo con la naturaleza del ligante, y que corresponden a las siguientes características químicas [52]:

a) **Pinturas al aceite:** elaboradas a base de aceites secantes (linaza, tung, etc.); existen formulaciones para interior y para exterior.

b) **Esmaltes alquídicos:** el ligante es un barniz elaborado con resinas alquídicas y un aceite secante; también en este caso existen formulaciones para interior y exterior.

c) **Pinturas fenólicas:** el barniz está formado por aceites secantes procesados con una resina de fenol-formaldehído; como a su vez esta resina puede estar modificada con otras, las características de los ligantes obtenidos pueden ser muy diversas.

d) **Pinturas de caucho clorado:** el material formador de película es un caucho clorado, plastificado, a fin de permitir la obtención de una película flexible y adherente; las propiedades de los productos resultantes dependen del tipo y contenido de plastificante utilizado.

e) **Pinturas vinílicas:** se formulan con resinas de polivinilbutiral (en el caso de los "wash primers") o con copolímeros de cloruro acetato de polivinilo (en las pinturas anticorrosivas y de terminación).

f) **Pinturas acrílicas:** incluyen resinas acrílicas y se usan para fines muy diversos, desde la protección de carrocerías de automóviles (lacas acrílicas) hasta el pintado de paredes de edificios (emulsiones acrílicas).

g) **Pinturas y esmaltes epoxídicos:** son productos elaborados a base de resinas epoxídicas y para la formación de la película se requiere la incorporación de un convertidor o agente de curado; en algunos casos materiales bituminosos forman parte del producto (es el caso de las pinturas epoxibituminosas y epoxicoaltar).

h) **Pinturas bituminosas:** se fabrican a base de betunes derivados del petróleo.

i) **Pinturas poliuretánicas:** los uretanos requieren la incorporación

TABLA IV
CARACTERISTICAS DE DIFERENTES TIPOS DE PINTURAS

Tipo	Ventajas	Desventajas
Oleorresinoso	Fácil aplicabilidad, buena adhesividad y flexibilidad, adecuado espesor de película por mano y bajo costo.	Secado relativamente lento, poca dureza y baja resistencia a la abrasión, poca retención de brillo al exterior, baja resistencia al agua, productos químicos y disolventes.
Alquídicó	Buena pintabilidad y excelente nivelación, adhesividad y flexibilidad; buena retención de brillo, buena durabilidad al exterior, adecuado espesor de película seca por mano y costo razonable.	Regular resistencia al agua, productos químicos y disolventes.
Fenólico	Excelente resistencia al agua, película de buena dureza y durabilidad, adecuado espesor por mano.	Menor retención de brillo que los productos alquídicos, cierto amarillamiento por envejecimiento particularmente apreciable en los colores claros.
Caucho clorado	Muy rápido secado, buena flexibilidad, excelente resistencia al agua y a reactivos químicos, buena retención de brillo.	Difícil aplicación a rodillo y a veces a pincel, baja resistencia a disolventes.
Vinílico	Similares a las de aquéllas a base de caucho clorado.	Las de las pinturas de caucho clorado; además exigen una muy buena preparación de superficie por arenado o granallado y el empleo de un "wash-primer".

Acrílico	Fácil aplicación y rápido secado, excelente retención de brillo y color en los productos para automotores; buena resistencia a la abrasión en los productos emulsionados para interiores o exteriores; buena adhesividad.	No poseen desventajas importantes.
Epoxídico y Epoxibituminoso	Fácil aplicación, corto tiempo de curado; excelente adhesión, resistencia al impacto, al agua, reactivos químicos y disolventes; existen productos con buena resistencia a la intemperie.	Necesidad de preparar la mezcla de pintura y agente de curado y vida limitada de la misma.
Poliuretánico	Fácil aplicación, rápido secado, alta dureza, buena flexibilidad, excelente retención de color y brillo, buena resistencia al agua y disolventes.	Repintado dificultoso por problemas de adhesividad sobre las capas viejas. Alto costo. Baja resistencia a la humedad de la mezcla de base y convertidor.
Silicatos inorgánicos ricos en cinc	Se aplican con soplete convencional, presentan elevada dureza superficial, suministran protección catódica, exhiben excelente resistencia al calor (300°C) y a la abrasión.	Requieren una cuidadosa preparación de superficie; no son adecuadas para condiciones de servicio en medio ácido, a menos que estén recubiertas con pinturas de terminación; no curan a temperaturas inferiores a 0°C ni en ambientes con alta humedad.
Silicatos orgánicos	Ofrecen una protección de larga duración, curan a temperaturas muy bajas (inferiores a 0°C) y con alta humedad, exhiben excelente resistencia al calor (300°C) y a la abrasión.	Requieren una excelente preparación de superficie y aplicación con soplete "airless". Presentan baja resistencia en medio ácido y alto costo.

de un convertidor para la formación de la cubierta protectora.

j) **Silicatos inorgánicos, ricos en cinc:** productos basados en silicatos alcalinos que secan por pérdida de vapor de agua y curan por reacción con el dióxido de carbono del aire o con agentes de curado.

k) **Silicatos orgánicos, ricos en cinc:** generalmente son silicatos de etilo que secan por evaporación del disolvente (alcoholes, aromáticos) y curan con el vapor de agua del aire.

REFERENCIAS

- [1] Guruvian, S.- The relationship between the permeation of oxygen and water through paint films and corrosion of painted mild steel. **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, Gran Bretaña, **53** (8), 669-679 (1970).
- [2] Holtzman, K.A. - Water vapor transport in adherent organic coatings. **J. Paint Technol.**, EE.UU., **43** (554), 47-52 (1971).
- [3] Bavay, J.C., Malle, P., Dreulle, N., Dreulle, P. - Une méthode électrochimique pour le contrôle de la résistance à la corrosion atmosphérique des revêtements à base de zinc. **Métaux, Corrosion Industrie**, Francia, **55**, (663-64), 376-389 (1980).
- [4] Clay, H.F. - Polarization techniques for the study of corrosion inhibition and their applications to painted specimens. **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, Gran Bretaña, **48** (4), 356-381 (1965).
- [5] Leidheiser, H. - Mechanism of corrosion inhibition with special attention to inhibitors in organic coatings. **J. Coat. Technol.**, EE.UU., **53** (678), 29-39 (1981).
- [6] Rascio, V. - La problemática de la protección anticorrosiva del acero por medio de pinturas. **Rev. Iberoam. de Corrosión y Protección**, España, **17** (6), 347-355 (1985).
- [7] Di Sarli, A.R., Aldasoro, A.M., Paus, G.F., Podestá, J.J. - Application of the coulostatic impulse technique for the evaluation of metallic substrates with paint coatings in artificial sea water. **J. Coat. Technol.**, EE.UU., **60** (760), 41-46 (1988).
- [8] Di Sarli, A.R. - Métodos para estudiar la corrosión de metales recubiertos con materiales poliméricos. **CIDEPINT-ANALES**, Argentina, 185-214 (1988).
- [9] Ginsberg, T. - Film formation mechanism of alkyl silicate zinc-rich coatings. **J. Coat. Technol.**, EE.UU., **53** (677), 23 -32 (1981).
- [10] Oil and Colour Chemist's Association. **Surface Coatings**, Vol. 2, second edition, Nueva York, EE.UU., Chapman and Hall, p. 515-534 (1984).
- [11] Gillies, M.T., ed. - **Water-Based Industrial Finishes. Recent developments**, EE.UU., Noyes Data Corporation, p. 343-397 (1980).
- [12] Rascio, V. - Pinturas para protección industrial. **CIDEPINT-ANALES**, Argentina, 27-57 (1987).
- [13] Berendsen, A.M. - **Ship Painting Manual**, Holanda, De Boer

- Maritiem/Verfinstituut TNO, p. 102-110 (1975).
- [14] Gomaa, A.Z., Gad, H.A. - Some anticorrosive primers free of lead and chromate. **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, Gran Bretaña, **71** (2), 50-55 (1988).
 - [15] Pike, R.A., Lamm, F.P. - Inorganic primers for adhesive bonding: a status report. **Proceedings of the ACS Division of Polimeric Materials Science and Engineering**, EE.UU., **56**, 289-303 (1987).
 - [16] Seavell, A.J. - Anticorrosive properties of mimosa (wattle) tannin. **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, Gran Bretaña, **61** (12), 439-462 (1978).
 - [17] Haagen, H. - Anticorrosive function of primer. Influence on protection by subsequent coatings. **J. Coat. Technol.**, EE. UU., **56** (709), 21-29 (1984).
 - [18] Hare, C.H., Wright, S.J. - Anticorrosive primers based on zinc flake. **J. Coat. Technol.**, EE.UU., **54** (693), 65-76 (1982).
 - [19] Buser, K.R. - Facile methods for measuring the surface quality of steel substrates and zinc phosphate conversion coatings. **J. Coat. Technol.**, EE.UU., **54** (689), 29-38 (1982).
 - [20] Karpati, K.K. - New test method for resistance to water immersion; some results obtained with two part polysulfide sealant. **J. Coat. Technol.**, EE.UU., **50** (644), 66-69 (1978).
 - [21] Yaseen, M., Funke, W. - Effect of temperature on water absorption and permeation properties of coatings. **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, Gran Bretaña, **61** (8), 284-291 (1978).
 - [22] Yaseen, M., Ashton, H.E.- Water vapor permeation through clear coatings. **J. Coat. Technol.**, EE.UU., **50** (645), 50-59 (1978).
 - [23] Funke, W. - Towards environmentally acceptable corrosion protection by organic coatings; problems and realization. **J. Coat. Technol.**, EE.UU., **55** (705), 31-38 (1983).
 - [24] Lowrey, E.J., Broome, T.T. - Practical application of modern permeability theory in the paint industry. **J. Paint Technol.**, EE.UU., **38** (495), 227-249 (1966).
 - [25] Katz, R., Munk, B.F. - The influence of the solvent and the substrate on the water vapour permeability of films. **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, Gran Bretaña, **52** (5), 418-432 (1969).
 - [26] Munger, C.G. - Surfaces, adhesion, coatings. **Materials Performance**, EE.UU., **22** (7), 33-37 (1983).
 - [27] Leidheiser, H., Wang, W. - Some substrate and environmental influences on the cathodic delamination of organic coatings. **J. Coat. Technol.**, EE.UU., **53** (672), 77-84 (1981).
 - [28] Bullett, T.R. - Adhesion of paint films. **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, Gran Bretaña, **46** (6), 441-459 (1963).
 - [29] Ritter, J.J. - Ellipsometric studies on the cathodic delamination of organic coatings on iron and steel. **J. Coat. Technol.**, EE.UU., **54** (695), 51-57 (1982).
 - [30] Zisman, W.A. - Influence of constitution of adhesion. **Industrial and Eng. Chem.**, EE.UU., **55** (10), 19-38 (1963).

- [31] Hess, M. - **Defectos de las capas de pintura, causas y remedios.** Versión española de la 2a. ed. inglesa, Madrid (España), Editorial Blume, p. 257-287 (1973).
- [32] Carr, W. - Assessment of pigment dispersion. **Progress in Organic Coatings**, Suiza, **4** (3), 161-188 (1976).
- [33] Hornby, M.R., Murley, R.D. - The measurement of pigment dispersion in paints and paint films. **Progress in Organic Coatings**, Suiza, **3** (3), 261-279 (1975).
- [34] Zeller, R.C. - Assessment of pigment dispersion by a colorimetric technique. **J. Coat. Technol.**, EE.UU., **50** (638), 62-64 (1978).
- [35] Cowley, A.C.D. - Improving dispersion of pigments with hyperdispersants. **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, Gran Bretaña, **8** (7), 208-213 (1987).
- [36] Sato, T. - Assessment of dispersion. **J. Coat. Technol.**, EE.UU., **51** (657), 79-85 (1979).
- [37] Asbeck, W.K. - Dispersion and agglomeration effects on coatings performance. **J. Coat. Technol.**, EE.UU., **49** (635) 59-70 (1977).
- [38] Moilliet, J.L., Plant, D.A. - The surface treatment of pigments. **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, Gran Bretaña, **52** (4), 289-308 (1969).
- [39] Crawl, V.T. - The interaction of the pigment with the media. **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, Gran Bretaña, **46** (3), 169-206 (1963).
- [40] Simpson, L.A. - Factors controlling gloss of paint films. **Progress in Organic Coatings**, Suiza, **6** (1), 1-30 (1978).
- [41] Clay, H.F., Cox, J.H. - Chromate and phosphate pigments in anticorrosive primers. **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, Gran Bretaña, **56** (1), 13-16 (1973).
- [42] Patton, T.C. - **Pigment handbook, Vol. 1, Properties and economics.** Nueva York, EE.UU., John Wiley & Sons, p. 838-839 (1973).
- [43] Morgans, W.M. - **Outlines of paint technology**, Vol. 1, Materials, 2a. ed., Gran Bretaña, Charles Griffin & Co., 95-96 (1982).
- [44] Agrian, G., Bittner, A., Gawol, M. - New phosphate-based anticorrosion pigments. **European Supplement to Polymers. Paint Colour Journal**, p. 62-68 (1981).
- [45] Gelfer, D.H. - Some advantages of zinc-rich coatings based on inorganics. **Materials Protection**, EE.UU., **2** (3), 46-50 (1963).
- [46] Anónimo.- Zinc-rich coatings inorganic versus organic. **Canadian Paint and Finishing**, Canadá, **49** (5), 27-47 (1975).
- [47] Bishop, D.M. - Micaceous iron oxide pigments. **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, Gran Bretaña, **64** (2), 57-74 (1981).
- [48] Bishop, D.M., Zobel, F.G.R. - Micaceous iron oxide paints. **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, Gran Bretaña, **66** (3), 67-86 (1983).
- [49] Montle, J.F., Hasser, M.D. - Recent developments in inorganic zinc primers. **Materials Performance**, EE.UU., **15** (8), 15-18 (1976).
- [50] Carpenter, P.G. - One package ethyl silicates. **Modern Paint and Coatings**, EE.UU., **65** (4), 39-40 (1975).

- [51] Deere, D.H., ed. - **Corrosion in marine environment**. International sourcebook I: Ship painting and corrosion, EE.UU., Hemisphere Publishing Corp. John Wiley and Sons, Chapter 3, 17-28 (1977).
- [52] Giúdice, C.A. - **Corrosión: cómo evitarla por medio de pinturas**. **Vivienda**, Argentina, 258, 25-34 (1984).

**INFLUENCIA DE LA EFICIENCIA DE LA DISPERSION
SOBRE LA CONCENTRACION CRITICA DE PIGMENTO
EN VOLUMEN (CPVC) DE UNA PINTURA ANTICORROSIVA
BASADA EN CAUCHO CLORADO**

G. Villoria* y C.A. Giúdice**

***Becario 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 Estudios en Planta Piloto del CIDEPINT.**

SUMMARY*

Critical pigment volume concentration (CPVC) is defined as that level of pigmentation in a dry paint film where just sufficient binder is present to fill the voids between pigment particles. In anticorrosive paints the greatest performance is reached when the pigment content is close to CPVC.

In this particular research, an efficient anticorrosive paint manufactured in 3.3 liters ball mill was used for determining film CVPC values. In order to reach various dispersion degrees, the following variables were considered: dispersion time, dispersant type and content and storage time.

Experimental results of 60° gloss and permeability measurements established that CPVC represents the densest packing of pigment particles in accordance with the dispersion degree of the system. Dispersion efficiency both of just manufactured paints and those stored for 6 and 12 months exerted a major influence on CPVC values.

Good dispersion produces a completely dispersed pigment state yielding a maximum CPVC value; on the other hand, poor dispersion gives a reduced CPVC value in proportion to the particles content that remains undispersed in the paint system.

* G. Villoria y C. Giúdice.- Influence of dispersion degree on critical pigment volume concentration (CPVC) of a chlorinated rubber anticorrosive paint. CIDEPINTAnales, 53-71 (1989).

INTRODUCCION

Las propiedades de una pintura anticorrosiva y su comportamiento en servicio dependen de la formulación considerada, de la tecnología de elaboración, de la forma de aplicación y de las condiciones de secado y envejecimiento de la película.

El formulador o fabricante sólo controla la elección del pigmento y del vehículo, la relación entre ellos en la composición, la selección de los aditivos y el método de dispersión de los pigmentos.

Los aspectos restantes son importantes y más aún decisivos en cuanto al resultado final, ya que pueden anular el esfuerzo tecnológico realizado por el formulador.

Partiendo del supuesto que se ha optado por las materias primas adecuadas, la relación pigmento/ligante influye sobre importantes características de la película de pintura (brillo, permeabilidad, adhesión, elongación, resistencia a la abrasión, etc.); habitualmente esta relación se denomina **concentración de pigmento en volumen** de la película seca (PVC).

Un importante concepto fue desarrollado por Van Loo, Asbeck y Laiderman [1, 2] con respecto al valor de la concentración de pigmento en volumen, en que el ligante ocupa todos los huecos existentes entre las partículas de pigmento, es decir la situación en que la demanda de ligante por parte del pigmento está exactamente satisfecha. Esta particular concentración de pigmento en volumen calculada sobre los sólidos de la pintura se la llama **concentración crítica de pigmento en volumen** (CPVC). Un valor de PVC mayor que CPVC implica que el ligante no es suficiente para completar los espacios vacíos e inversamente, un valor de PVC menor que CPVC indica que el ligante está en exceso. Asociados a esta transición se encuentran cambios abruptos en el comportamiento de la película.

En las pinturas anticorrosivas, los pigmentos inhibidores mediante su fracción soluble, retardan la acción de las celdas de corrosión. Para que tal acción tenga lugar el ligante debe permitir que el pigmento disuelto por acción del agua o del electrolito en contacto con la película difunda hasta la superficie metálica. Esta condición se cumple en forma óptima cuando el pigmento está próximo al valor de CPVC.

Cuando un pigmento es adecuadamente dispersado, la superficie de las partículas está humectada con el vehículo, completando éste además todos los intersticios. Este estado ideal de dispersión puede no ser alcanzado si el vehículo tiene baja capacidad dispersante o bien si la naturaleza de la superficie de las partículas es tal que presenta resistencia a ser humectada por el vehículo. En consecuencia, en una pintura recién elaborada la cantidad de ligante requerido para alcanzar el valor de CPVC **puede variar con el tipo de vehículo** (capacidad de humectación, viscosidad, peso y tamaño molecular de la resina formadora de película), **tipo de pigmento** (forma y distribución de tamaño de la partícula, naturaleza de su superficie), **tipo y contenido de aditivos** y con **la energía empleada en la dispersión del pigmento** (características operativas del molino y su eficiencia, tiempo seleccionado).

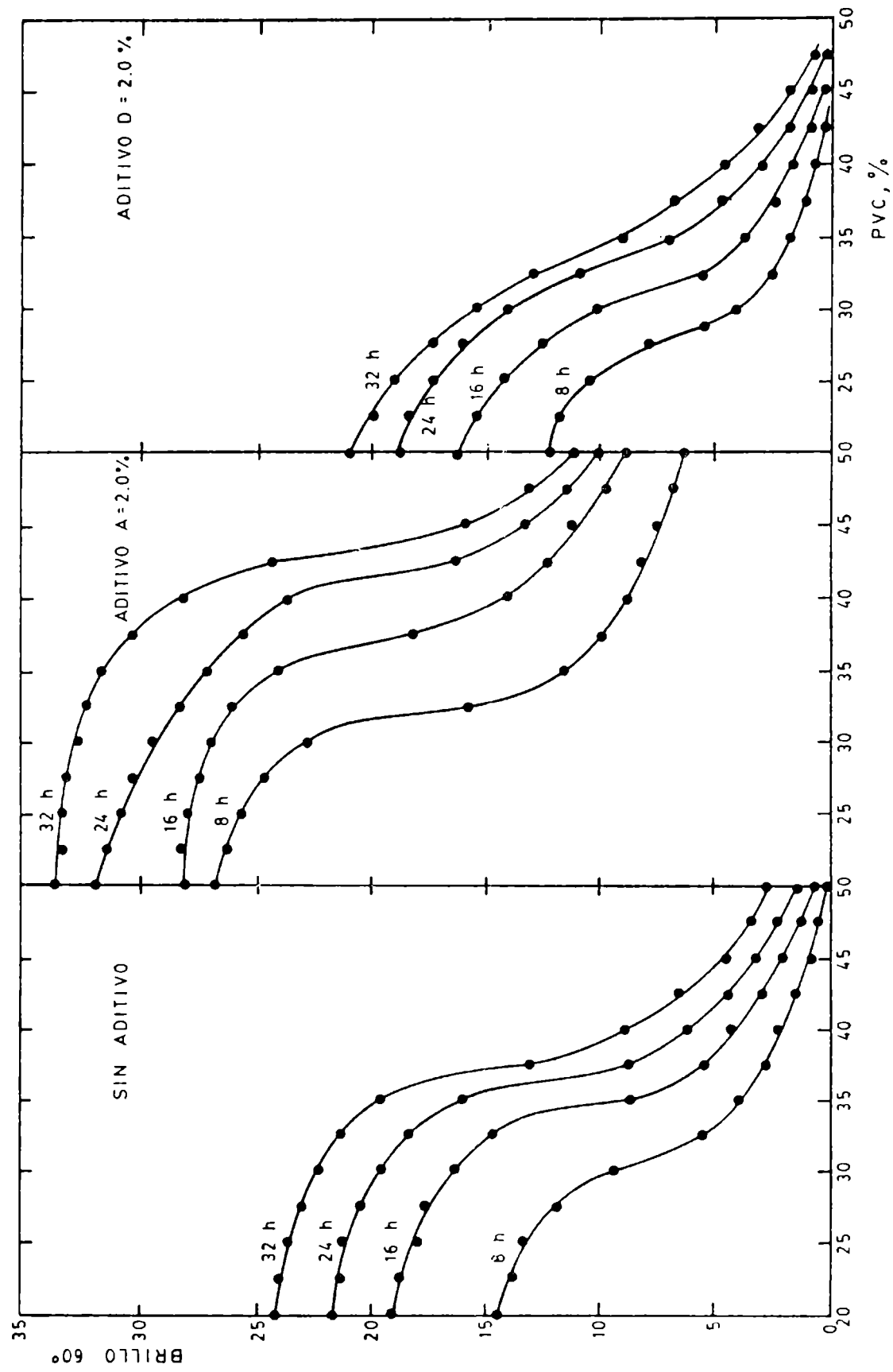


Figura 1.- Brillo a 60° de la película en función de la concentración de pigmento en volumen, para diferentes tiempos de dispersión (pintura recién elaborada)

El objetivo del presente trabajo fue establecer la influencia del tiempo de dispersión, del tipo y contenido de agente dispersante y de la estabilidad en el envase sobre la concentración crítica de pigmento (CPVC) en una pintura anticorrosiva de comprobada eficacia en ensayos previos.

VARIABLES ESTUDIADAS

Tiempo de dispersión. En la dispersión del pigmento en el vehículo se produce una humectación de la partícula discreta (reemplazo de aire, gases o agua por el vehículo) facilitada por una acción mecánica que permite la separación de las partículas de pigmento cohesionadas (desaglomeración).

En el presente trabajo la dispersión se llevó a cabo en un molino de bolas de 3,3 litros de capacidad total, cuyas características operativas fueron definidas en base a las conclusiones obtenidas en un trabajo previo y que se detallan en la Tabla I. La viscosidad de la base de carga del molino ("mill base"), Tabla II, fue ajustada en todos los casos a 80 U.K [6].

Se seleccionaron para esta experiencia cuatro tiempos de dispersión: 8, 16, 24 y 32 horas. Para cada uno de ellos, la preparación de las muestras se realizó por duplicado.

Tipo y contenido de agente dispersante. Este aditivo puede disminuir la viscosidad o el valor de fluencia si actúa desaglomerando el sistema pigmento-vehículo o bien incrementar dicho valor de fluencia si conduce a la formación de flóculos [7, 8].

La presente investigación se llevó a cabo con 4 agentes dispersantes comerciales empleados habitualmente en la industria de la pintura: A (sal neutra de un ácido policarboxílico con derivados de aminas), B (derivado del ácido hidroxisteárico), C (sulfonato de alquil amonio) y D (sulfatos de alcoholes grasos). Se emplearon contenidos de 0, 1 y 2 % calculados sobre el peso total del pigmento. El aditivo fue incorporado al molino de bolas antes de iniciar la dispersión.

Envejecimiento en el envase. En el proceso de manufactura, los agregados de partículas son destruidos y en consecuencia dispersados en el vehículo. Sin embargo, posteriormente durante el almacenamiento, el pigmento puede permanecer en un estado de buena dispersión o bien desarrollar grados de floculación. Cuando la fuerza de atracción entre partículas dispersadas es muy grande se pueden formar flóculos compactos que incluso persisten en la película seca, mientras que cuando la fuerza de atracción es débil puede conducir a flóculos blandos o simplemente a una orientación de las partículas, lo cual es responsable de la estructura en la pintura que determina la presencia de un valor de fluencia (mínimo esfuerzo de corte para que la muestra comience a fluir).

En este trabajo se estudió el comportamiento de las pinturas experimentales luego de 6 y 12 meses de elaboradas. Durante los períodos mencionados las muestras permanecieron almacenadas en ambiente de labora-

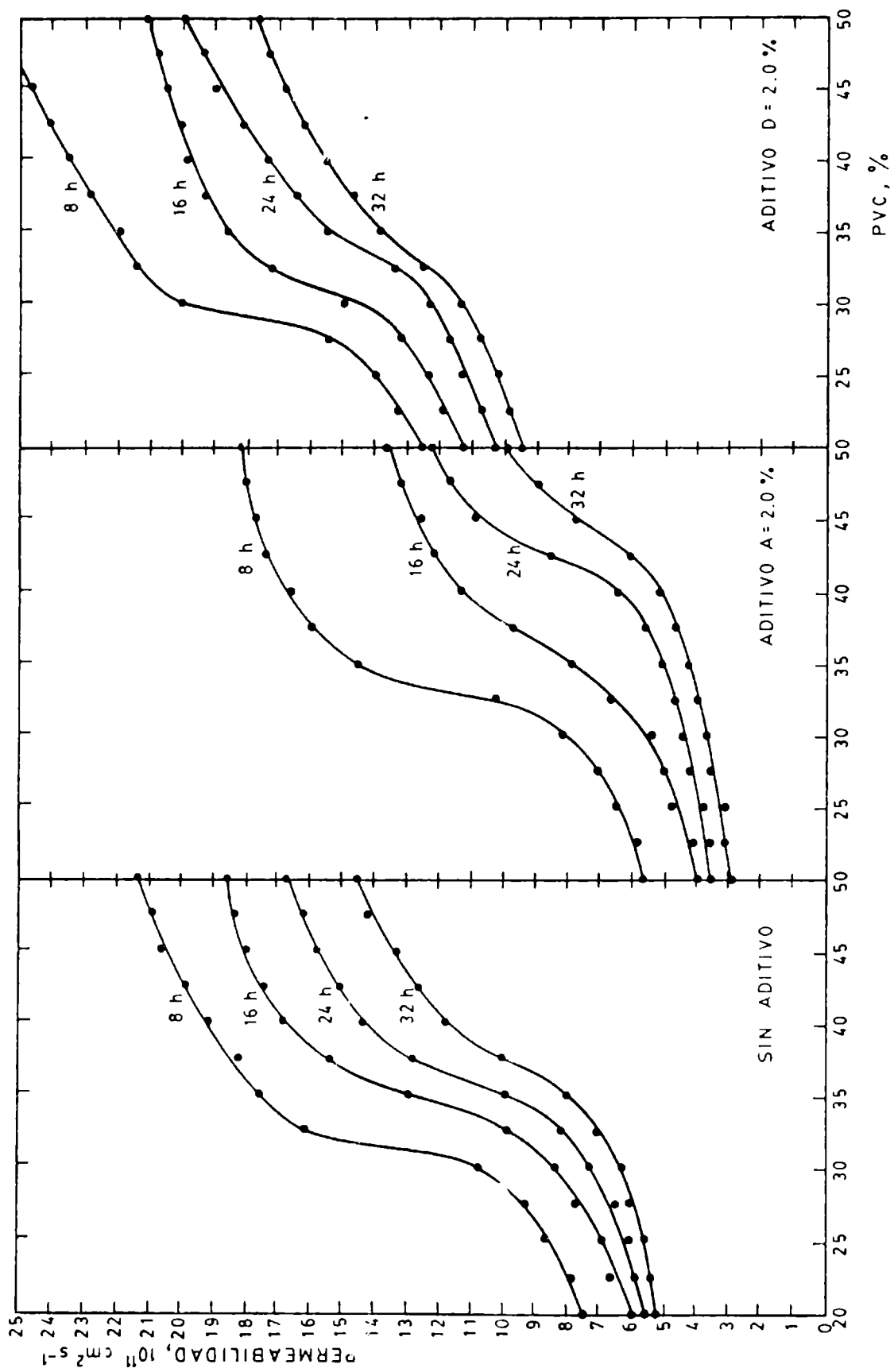


Figura 2.- Permeabilidad de la película en función de la concentración de pigmento en volumen, para diferentes tiempos de dispersión (pintura recién elaborada)

torio.

ENSAYOS REALIZADOS

Brillo de la película

Las distintas muestras de pintura fueron aplicadas con pincel sobre paneles de acero SAE 1020, de 20 x 20 x 0,2 cm, los que fueron arenados previamente hasta grado Sa 2½ (especificación SIS 05 59 00/67) y luego convenientemente desengrasados. El perfil de rugosidad de la superficie, determinado con un aparato Hommel Tester P2-MZ con graficador, mostró que la mayor distancia entre el pico más alto y el valle más profundo (Rm) tenía un valor de 35 μm .

Se obtuvo un espesor de película seca de 20-25 μm ; la medición se realizó con corrientes de Foucault y utilizando como referencia una superficie arenada desnuda y patrones de calibración de espesor conocido. Las probetas se dejaron secar 24 horas antes de la medición del brillo inicial dispuestas en un desecador para evitar la deposición de contaminantes atmosféricos (temperatura $20 \pm 2^\circ\text{C}$).

El equipo empleado para las mediciones fue un reflectómetro digital portátil Hunter Lab Glossmeter, seleccionándose un ángulo de incidencia de 60° . Las medidas se realizaron sobre diferentes zonas de la película, colocando el aparato en posición paralela a la dirección de aplicación de la pintura y promediando los valores obtenidos.

Permeabilidad de la película

La permeabilidad al agua y al vapor de agua a través de películas orgánicas es un fenómeno muy complejo y poco clarificado [9, 10, 11].

La determinación de la permeabilidad se realizó empleando como sustrato chapas de acero SAE 1020, de 20 x 8 x 0,2 cm. La superficie fue arenada hasta grado Sa 2½ (especificación SIS 05 59 00/67). El perfil de rugosidad (Rm) fue de 32 μm .

Las chapas arenadas se desengrasaron con tolueno en fase vapor y se recubrieron con las muestras, aplicando la pintura con pincel. Las probetas se dejaron secar 72 horas, a temperatura ambiente, en un desecador cerrado.

El espesor de la película seca se midió empleando el método citado anteriormente.

Luego sobre cada panel se procedió a adherir dos cilindros de cloruro de polivinilo de 10 cm de longitud y 5 cm de diámetro, colocando en su interior agua de mar natural filtrada.

Para realizar las determinaciones se empleó un equipo Hewlett-Packard modelo 4800 A. Se midió el módulo de impedancia $|Z|$ y el ángulo de fase Φ , a diferentes frecuencias.

El almacenamiento y tratamiento de datos se llevó a cabo median-

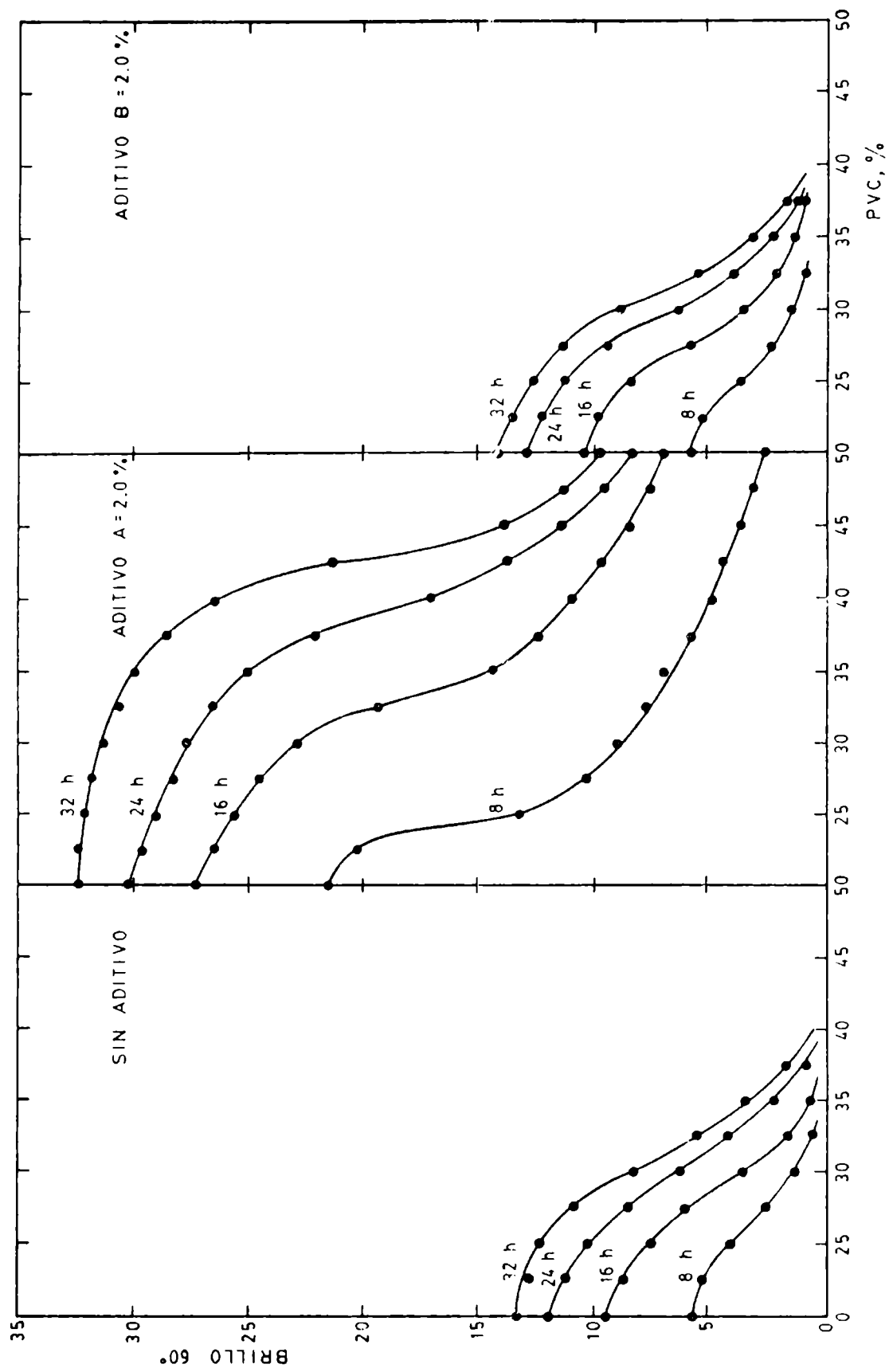


Figura 3.- Brillo a 60° de la película en función de la concentración de pigmento en volumen, para diferentes tiempos de dispersión (pintura almacenada durante 12 meses)

te una computadora, con programas elaborados en el CIDEPINT [12, 13].

RESULTADOS Y DISCUSION

Una película de pintura anticorrosiva debe presentar bajos valores de brillo y de permeabilidad al agua y al vapor de agua. Bajos valores de brillo (mate, semimate o poco brillante) indican una superficie de rugosidad adecuada que facilitará la adhesión de la pintura de terminación. Reducidos valores de permeabilidad permitirán un mejor control de la velocidad del proceso de corrosión (efecto barrera).

Los registros de brillo y permeabilidad fueron graficados en función de los valores de PVC, para cada tiempo de dispersión seleccionado. En todos los casos, la determinación de CPVC fue llevada a cabo ajustando las curvas a un polinomio de la forma $y = A + Bx + Cx^2 + Dx^3$ mediante un método de regresión y calculando la raíz de la derivada de segundo orden (punto de inflexión).

Los valores experimentales de CPVC determinados por medidas de brillo y de permeabilidad presentaron en todos los casos una satisfactoria analogía.

El tiempo de dispersión de los pigmentos en el molino de bolas empleado en la experiencia resultó una variable importante en lo referente a la influencia que ejerció sobre el valor de CPVC de la formulación anticorrosiva seleccionada.

Las Figuras 1 y 2 muestran respectivamente los valores de brillo y permeabilidad de algunas de las muestras recién elaboradas (sin estacionamiento en el envase) para los diferentes PVC y tiempos de dispersión considerados.

Por su parte las Figuras 3 y 4 permiten observar la influencia ejercida por el tiempo de dispersión sobre los valores de CPVC obtenidos respectivamente a partir de las curvas de brillo y permeabilidad correspondientes a pinturas estacionadas en el envase durante 12 meses.

En todos los casos (muestras con o sin aditivo dispersante) se observó un desplazamiento de CPVC hacia valores más altos con tiempos de dispersión crecientes (Tablas III, IV y V), lo que condujo simultáneamente a un incremento del brillo y a un marcado descenso de la permeabilidad de la película.

Los valores de brillo y permeabilidad indican que el **tipo y contenido de agente dispersante** ejercen una acción significativa sobre la concentración crítica de pigmento en volumen del sistema estudiado.

Los valores incluidos en las Tablas III, IV y V señalan que, con respecto a las muestras sin agente defloculante en su composición, los aditivos A y C denotan un adecuado efecto dispersante, el B una contribución no efectiva y finalmente el D una influencia adversa, en todos los casos con las dos concentraciones empleadas (1,0 y 2,0 % sobre el pigmento).

El **aditivo A** incrementó la capacidad dispersante del vehículo,

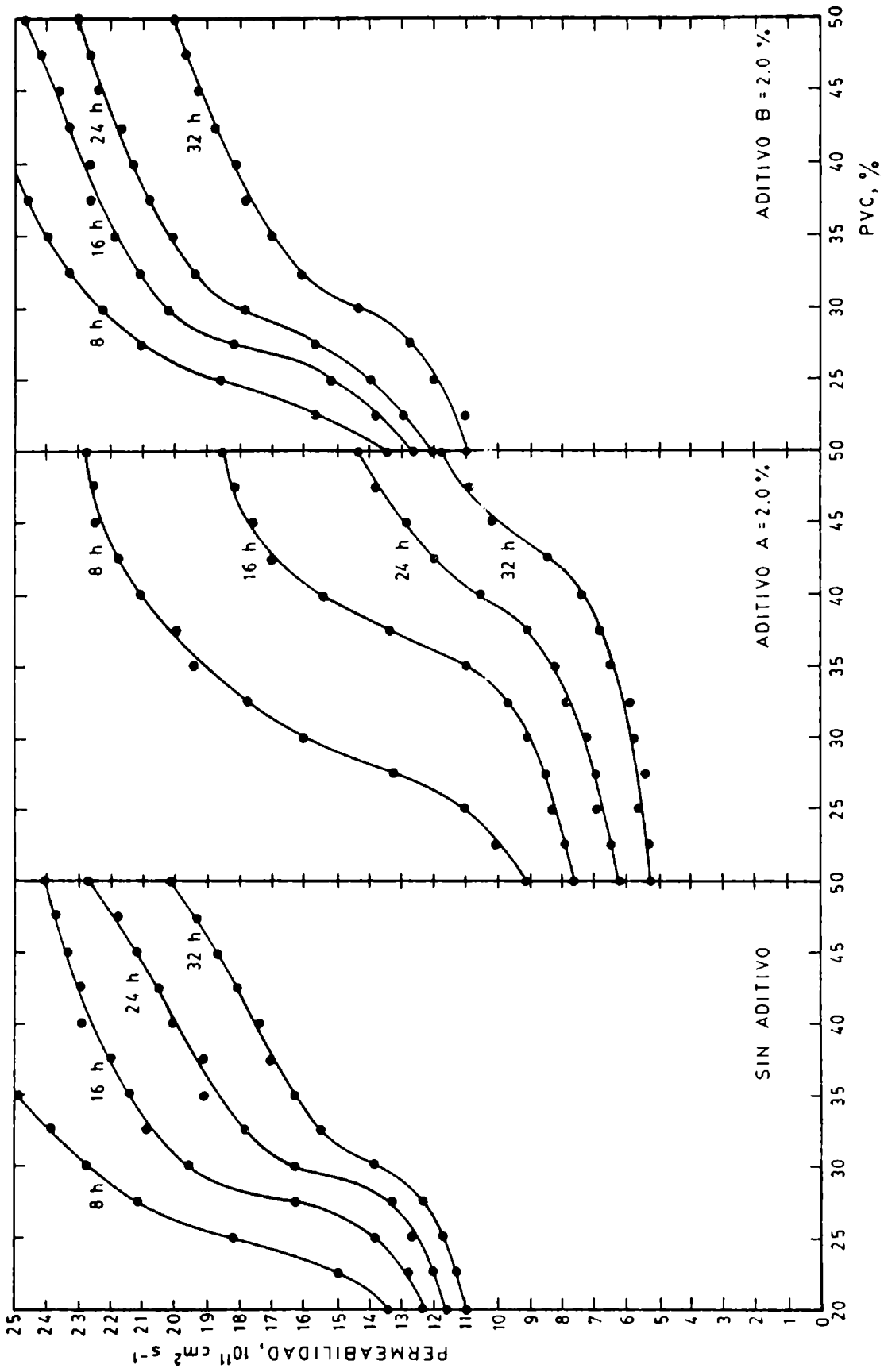


Figura 4.- Permeabilidad de la película en función de la concentración de pigmento en volumen, para diferentes tiempos de dispersión (pintura almacenada durante 12 meses)

conduciendo a pinturas con CPVC significativamente mayores que el que presenta el sistema que no incluye agente defloculante; la concentración del 2 % fue más efectiva que la del 1 %. Similar comportamiento fue el que presentó el **aditivo C**, aunque ligeramente inferior en su efecto desde un punto de vista cuantitativo.

Las pinturas formuladas en las cercanías de los respectivos valores de CPVC y que incluyeron los agentes A y C mostraron valores mayores de brillo (mate o semimate) y menores de permeabilidad que las respectivas pinturas sin aditivo en su composición.

El **aditivo B**, con los dos contenidos porcentuales y con todos los tiempos de dispersión estudiados, no mostró una influencia perceptible sobre la concentración crítica de pigmento en volumen de las muestras (los valores fueron similares a los obtenidos con las pinturas que no incluyeron agente defloculante). Los resultados de brillo y de permeabilidad fueron, en los respectivos valores de CPVC, comparables a los registrados con el sistema pigmento-vehículo puro.

El **aditivo D**, en cambio, exhibió un comportamiento totalmente disímil a los anteriores. En este caso, el contenido de 2 % proporcionó productos con menor CPVC que cuando se empleó 1 %; este hecho fue más evidente para tiempos de dispersión mayores. Esto permite inferir que el aditivo D se comporta como floculante de las partículas de pigmento en la pintura estudiada.

El **envejecimiento de las pinturas en el envase** no afectó sensiblemente la concentración crítica de pigmento en volumen de las muestras que incluyeron los aditivos A y C (en especial cuando fueron empleados en una concentración del 2 %). En cambio, en las pinturas elaboradas con los agentes B y D (fundamentalmente este último), CPVC disminuyó significativamente luego de 6 y 12 meses de estacionamiento; en este último caso los productos formulados con PVC sólo ligeramente inferior al valor CPVC correspondiente a la pintura recién elaborada se ubicaron en valores superiores a ese punto crítico con el consiguiente cambio abrupto de sus propiedades (menor brillo e incremento de la permeabilidad).

CONCLUSIONES

1. El tiempo de dispersión del pigmento para elaborar una pintura anticorrosiva, que es representativo de las condiciones operativas del molino, debe ser seleccionado adecuadamente para alcanzar el mayor valor de CPVC, aspecto que debe ser compatibilizado con el costo económico.
2. El tipo y contenido de agente dispersante debe ser escogido para el sistema pigmento-vehículo estudiado con el fin de lograr la máxima eficiencia dispersante y su estabilidad a través del tiempo en el envase, lo que conduce a valores permanentemente elevados de CPVC.
3. La medición de brillo y permeabilidad de la película son métodos adecuados para determinar la concentración crítica de pigmento en volumen en una pintura dada.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas el apoyo económico brindado para la realización de este trabajo y además al Ing. A. Di Sarli por su valiosa colaboración en el cálculo de los valores de permeabilidad.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Asbeck, W.K., Van Loo, M.- **Ind. Eng. Chem.**, **41**, 1470 (1949).
- [2] Asbeck, W.K., Laiderman, D.D., Van Loo, M.- **Official Digest**, n° 325, 156 (1952).
- [3] Payne, H.F.- **Organic Coating Technology**, Vol. II. John Wiley and Sons, Inc., New York, EE.UU. (1961).
- [4] del Amo, B., Giúdice, C., Rascio, V.- **J. Coat. Technology**, **56** (719), 63-69 (1984).
- [5] Giúdice, C., Benítez, J., Rascio, V., Presta, M.- **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, **63** (4), 153-162 (1980).
- [6] Patton, T.C.- **Paint Flow and Pigment Dispersion**. Wiley Interscience Publishers, New York, EE.UU. (1979).
- [7] Fisher, E.K., Jerome, C.W.- **Ind. Eng. Chem.**, **35**, 336-343 (1943).
- [8] Patton, T.C.- **J. of Paint Technology**, **40** (522), 301-343 (1968).
- [9] Cherry, B.W., Mayne, J.E.O.- **Official Digest**, **33**, 435 y 469 (1961).
- [10] Boxall, J., von Fraunhofer, J.A., Werren, S.C.- **J. Oil Col.Chem. Assoc.**, **55** (1), 24-34 (1972).
- [11] Morgan, P.W.- **Ind. Eng. Chem.**, **45**, 2296 (1953).
- [12] Schwiderke, E.E., Di Sarli, A.R.- **Progress in Organic Coat.**, **14**, 297 (1986).
- [13] Schwiderke, E.E., Di Sarli, A.R.- **B. Electrochem.**, **3** (2), 107 (1987).

TABLA I

Características y condiciones operativas del molino de bolas

Jarra	capacidad: 3300 ml altura: 165 mm diámetro: 170 mm relación diámetro/altura: 1,03
Bolas	diámetro: 14,0/25,0 mm (relación 1/1 en peso) espacio intersticial: 36,8 % en volumen volumen: 1650 ml densidad: 2,35 g.cm ⁻³
Carga de pintura	volumen: 900 ml densidad: 1,40 a 1,45 g.cm ⁻³ viscosidad: 80 U.K
Condiciones operativas	velocidad de rotación: 66,6 rpm tiempo de dispersión: 24 horas

TABLA II
Composición de las pinturas*

PIGMENTO, % en volumen	
Tetroxicromato de cinc.....	36,0
Oxido férrico rojo	33,2
Sulfato de bario.....	30,8
LIGANTE, % en volumen	
Caucho clorado grado 20	66,0
Fosfato de tricresilo	34,0
PVC, % = desde 20,0 hasta 50,0, con intervalos de 2,5	

* Cada una de las muestras fue elaborada dispersando el pigmento en ausencia o en presencia de agente defloculante, según el tipo y contenido seleccionados.

TABLA III
Concentración crítica de pigmento en volumen sobre película seca calculada
en función del tiempo de dispersión (muestras sin agente dispersante)

Tiempo de dispersión, h	Pintura recién elaborada		Pintura almacenada 6 meses		Pintura almacenada 12 meses	
	B	P	B	P	B	P
	8	30,0	32,0	26,9	27,0	24,2
16	33,8	34,8	30,9	31,2	27,5	28,0
24	35,8	36,0	32,3	32,5	29,1	29,1
32	37,0	36,9	33,1	33,5	30,2	30,6

B: valores de CPVC calculados a partir de las medidas de brillo.

P: valores de CPVC calculados a partir de las medidas de permeabilidad.

TABLA IV

Concentración crítica de pigmento en volumen sobre película seca en función del tiempo de dispersión y según el tipo y contenido de agente desaglomerante (pintura recién elaborada)

Aditivo	Contenido de aditivo, %	Tiempo de dispersión															
		8h		16h		24h		32h		32h		32h					
		B	P	B	P	B	P	B	P	B	P	B	P				
A	1,0	30,5	31,6	36,6	36,3	38,9	38,7	41,0	41,8	30,5	31,6	36,6	36,3	38,9	38,7	41,0	41,8
	2,0	32,5	32,9	37,8	37,5	42,0	41,6	43,5	44,2	32,5	32,9	37,8	37,5	42,0	41,6	43,5	44,2
B	1,0	29,5	29,9	34,0	34,3	36,0	36,3	36,7	36,0	29,5	29,9	34,0	34,3	36,0	36,3	36,7	36,0
	2,0	30,2	30,7	33,8	34,0	35,7	36,0	37,2	36,1	30,2	30,7	33,8	34,0	35,7	36,0	37,2	36,1
C	1,0	30,2	30,0	35,1	35,1	37,9	38,0	39,4	40,0	30,2	30,0	35,1	35,1	37,9	38,0	39,4	40,0
	2,0	32,0	32,1	36,2	36,5	39,6	39,6	41,0	41,1	32,0	32,1	36,2	36,5	39,6	39,6	41,0	41,1
D	1,0	29,5	30,2	32,5	33,0	34,1	35,0	34,8	36,1	29,5	30,2	32,5	33,0	34,1	35,0	34,8	36,1
	2,0	28,6	29,0	30,3	30,8	31,6	33,0	32,4	34,6	28,6	29,0	30,3	30,8	31,6	33,0	32,4	34,6

B: valores de CPVC calculados a partir de las medidas de brillo

P: valores de CPVC calculados a partir de las medidas de permeabilidad

Concentración crítica de pigmento en volumen sobre película seca en función del tiempo de dispersión y según el tipo y contenido de agente desaglomerante (pintura almacenada)

Tiempo de almacena- miento	Aditivo	Contenido de aditivo %	Tiempo de dispersión, h															
			8				16				24				32			
			B	P	B	P	B	P	B	P	B	P	B	P				
6 meses	A	1,0	26,8	27,1	33,2	33,7	37,2	37,5	39,2	38,9	26,8	27,1	33,2	33,7	37,2	37,5	39,2	38,9
		2,0	28,8	28,7	35,9	36,2	41,0	41,0	43,4	43,1	28,8	28,7	35,9	36,2	41,0	41,0	43,4	43,1
	B	1,0	25,5	25,3	29,2	30,0	32,0	31,7	33,2	33,0	25,5	25,3	29,2	30,0	32,0	31,7	33,2	33,0
		2,0	25,7	25,5	29,0	29,9	31,1	31,0	32,8	33,0	25,7	25,5	29,0	29,9	31,1	31,0	32,8	33,0
	C	1,0	26,5	28,8	32,5	33,0	36,0	36,8	37,8	38,1	26,5	28,8	32,5	33,0	36,0	36,8	37,8	38,1
		2,0	28,0	28,5	34,8	35,2	38,7	39,2	40,6	41,2	28,0	28,5	34,8	35,2	38,7	39,2	40,6	41,2
	D	1,0	24,8	25,3	28,0	28,6	29,6	29,2	30,0	30,8	24,8	25,3	28,0	28,6	29,6	29,2	30,0	30,8
		2,0	23,7	24,2	25,3	26,0	26,9	27,5	27,1	28,0	23,7	24,2	25,3	26,0	26,9	27,5	27,1	28,0
12 meses	A	1,0	23,2	23,8	31,0	31,1	35,3	34,8	38,2	38,0	23,2	23,8	31,0	31,1	35,3	34,8	38,2	38,0
		2,0	26,0	27,5	34,6	35,1	39,5	39,0	42,7	42,0	26,0	27,5	34,6	35,1	39,5	39,0	42,7	42,0
	B	1,0	24,1	24,5	27,1	26,8	28,7	28,3	29,8	30,1	24,1	24,5	27,1	26,8	28,7	28,3	29,8	30,1
		2,0	24,5	24,5	26,9	27,1	28,1	28,5	29,2	30,1	24,5	24,5	26,9	27,1	28,1	28,5	29,2	30,1
	C	1,0	24,2	23,9	30,3	30,8	34,1	34,5	36,2	36,9	24,2	23,9	30,3	30,8	34,1	34,5	36,2	36,9
		2,0	26,1	26,0	33,2	33,5	38,0	38,2	39,8	40,1	26,1	26,0	33,2	33,5	38,0	38,2	39,8	40,1
	D	1,0	23,1	24,0	25,0	25,5	27,0	27,1	27,3	28,0	23,1	24,0	25,0	25,5	27,0	27,1	27,3	28,0
		2,0	*	*	*	*	23,1	23,0	23,4	23,8	*	*	*	*	23,1	23,0	23,4	23,8

B: valores de CPVC calculados a partir de las medidas de brillo
 P: valores de CPVC calculados a partir de las medidas de permeabilidad
 * CPVC no puede ser evaluado con los PVC considerados

**PINTURAS ANTINCORUSTANTES DE ALTO ESPESOR
BASADAS EN LIGANTES SOLUBLES DE TIPO VINILICO**

B. del Amo*, C. Giúdice, O. Sindoni**

- * 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.**

SUMMARY*

In this paper it were formulated high build antifouling paints based on WW rosin or calcium resinate and using in all cases VYHD vinyl resin adequately plasticized as cobinder. The toxic pigmentation was constituted by cuprous oxide alone or mixed with triphenyl tin fluoride. Pigment volume concentrations (PVC) studied were 40 and 45 %. The thixotropic agent employed was castor oil, in two levels. The type and content of the solvent mixture were selected by measuring its retention in the film along the time and by evaluating paints rheological characteristics, respectively.

The painted plates were placed on an experimental raft (38°54' S; 62°06' W) to determine the antifouling characteristics in natural sea water. After 30 months immersion some studied paints showed a good antifouling capacity; samples with WW rosin or calcium resinate, cuprous oxide alone or mixed with triphenyl tin fluoride and with 2.0 or 2.5 % of thixotropic agent did not show a significative difference in the bioactivity. PVC variable showed a little influence on the antifouling power (better behaviour of the samples with PVC 45 %).

The paints studied had a low solvent retention, a quick dry time but compatible with a correct airless spray application, a high dry film thickness by coat with adequate levelling and a good pot life during 12 months.

* del Amo, B., Giúdice, C.A. & Sindoni, O. - High build soluble matrix antifouling paints based on vinyl resin. CIDEPINT-Anales, 73-86 (1989).

INTRODUCCION

Los copolímeros vinílicos producen películas que se caracterizan por una buena resistencia al agua y a los agentes químicos y físicos; esto les permite soportar en forma satisfactoria las condiciones de extrema exigencia a las que están sometidas, por ejemplo, en la carena de barcos (acción del agua de mar, erosión y/o abrasión en la proa y fondo, efecto de contaminantes disueltos o en suspensión en el agua de los puertos, etc.).

En general, las pinturas basadas en resinas vinílicas tienen un alto contenido de solventes, razón por la que los productos convencionales proporcionan tan sólo 20-25 μm de espesor de película seca por mano. La aplicación de varias capas, para alcanzar en el caso de las pinturas antiincrustantes una mayor vida útil, no resulta una solución económica. Es por este motivo que se desarrollaron copolímeros vinílicos de bajo peso molecular y alta solubilidad con los que es posible formular pinturas de alto espesor de película seca [1].

Uno de los problemas más serios que poseen estas pinturas no convertibles (secan por evaporación), fundamentalmente en el caso de los productos tipo alto espesor, es la retención de solvente en la película aplicada. Esta retención es una causa importante para la generación de ampollas y también para la reducción de la resistencia del "film" [2].

El objetivo del presente trabajo fue desarrollar pinturas antiincrustantes tipo matriz soluble, vinílicas, de alto espesor, aptas para la protección de estructuras sumergidas en agua de mar durante largos períodos de inmersión.

VARIABLES ESTUDIADAS

La composición de las pinturas experimentales se indica en la Tabla I. Las variables estudiadas se consideran a continuación.

Composición del ligante

Las pinturas antiincrustantes formuladas son, como ya se indicó anteriormente, de tipo matriz soluble. La disolución del ligante en agua de mar se logró mediante el empleo de resina colofonia tipo WW (gum rosin) o bien utilizando resinato de calcio.

El control de la velocidad de disolución se realizó mediante el empleo de resina vinílica VYHD (86 % de cloruro de vinilo y 14 % de acetato de vinilo, en peso), adecuadamente plastificada.

Se utilizó en todos los casos la relación resina soluble/resina vinílica 1/1, en peso.

Contenido de pigmento

Las pinturas antiincrustantes normalmente están formuladas con una concentración de pigmento en volumen (PVC) próximo o ligeramente

TABLA I
COMPOSICION DE LAS PINTURAS ANTINCORUSTANTES* (% en peso)

Pintura	1	2	3	4	5	6	7	8
Oxido cuproso rojo	37,0	22,0	37,0	22,0	39,3	27,8	39,3	27,8
Fluoruro de trifenil estaño	--	8,8	--	8,8	--	5,9	--	5,9
Sulfato de bario	14,0	8,1	14,0	8,1	8,3	4,8	8,3	4,8
Resina colofonia	7,5	9,0	--	--	5,5	6,3	--	--
Resinato de calcio	--	--	7,5	9,0	--	--	5,5	6,3
Resina vinílica VYHD	7,5	9,0	7,5	9,0	5,5	6,3	5,5	6,3
Parafina clorada 42 %	1,8	2,2	1,8	2,2	1,4	1,5	1,4	1,5
Aditivos	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Acetato de cellosolve	19,3	24,4	19,3	24,4	23,8	28,3	23,8	28,3
Metil isobutil cetona	3,2	4,1	3,2	4,1	4,0	4,7	4,0	4,7
Xileno	9,5	12,2	9,5	12,2	12,0	14,2	12,0	14,2
PVC, %	40	40	40	40	45	45	45	45
Sólidos en volumen, %	40	39	40	39	30	30	30	30

* Nota: Una serie de pinturas fue preparada con la incorporación de 2,0 % en peso de castor oil sobre el total de pintura y otra con 2,5 %.

superior a la concentración crítica de pigmento (CPVC), es decir la condición en la que el ligante satisface exactamente la demanda del pigmento ocupando todos los espacios intersticiales, a fin de disponer de un alto contenido de pigmento pero sin afectar sensiblemente las características de la película.

En este caso, dos valores de PVC fueron considerados: 40 % (muestras 1 a 4) y 45 % (muestras 5 a 8).

Tipo de tóxico

El óxido cuproso rojo (Cu_2O) y el fluoruro de trifeníl estaño (TPTF) fueron empleados como tóxicos fundamentales.

El óxido cuproso solo se incluyó en las formulaciones 1, 3, 5 y 7 mientras que la mezcla óxido cuproso/TPTF se seleccionó para las muestras 2, 4, 6 y 8.

Contenido de agente gelante

Se empleó como aditivo reológico aceite de ricino hidrogenado estabilizado ("castor oil"). Las pinturas se formularon con un contenido de 2,0 y 2,5 % en peso de agente tixotrópico sobre el total de la pintura.

PREPARACION DE LAS MUESTRAS

Se realizó en escala de laboratorio empleando un molino de bolas con jarras de porcelana de 3,3 litros de capacidad total. Las condiciones operativas del mismo fueron especialmente consideradas a fin de obtener una eficiente dispersión de los pigmentos [3].

El aditivo reológico se incorporó a la pintura en forma de gel luego de finalizado el proceso de dispersión de los pigmentos. Dicho gel fue elaborado activando el aditivo (15 % en peso) en una mezcla compuesta por xileno/acetato de celosolve en relación 2/1 en peso. La preparación del gel se realizó aplicando un esfuerzo de corte, y trabajando a una temperatura de 40-45°C hasta alcanzar una estructura coloidal estable. Para mantener la temperatura en el rango de valores mencionado se empleó una cuba de doble pared, por cuyo interior se hizo circular agua termostatizada.

ENSAYOS REALIZADOS

Retención de solvente

Las cetonas son los solventes más apropiados para las resinas vinílicas dado que proporcionan soluciones con alto contenido de sólidos y viscosidad adecuada. Estas soluciones toleran importantes cantidades de diluyente y presentan buena estabilidad en el envase, motivo por el cual se emplean habitualmente mezclas de cetonas e hidrocarburos aromáticos [4].

Sin embargo, la retención de solvente, dada la baja difusión de éste hacia la superficie externa, es importante en las películas de alto espesor; obviamente cuanto mayor es el espesor más dificultoso resulta lograr la evaporación completa del mismo. Normalmente la resina retiene el solvente en el cual se solubiliza mientras que el diluyente tiende a escapar del interior de la película más rápidamente [2, 5].

Con el objetivo de seleccionar la mezcla solvente, para obtener baja retención en la película aplicada, se pintaron chapas de 20 x 20 cm, previamente arenadas (rugosidad máxima Rm de 35 μm) alcanzándose un espesor de película seca de $150 \pm 10 \mu\text{m}$; se dejaron secar en ambiente de laboratorio en condiciones controladas de temperatura (20°C) y se registró la disminución de peso de los distintos paneles a través del tiempo (48 h, lapso éste que se dejó transcurrir para el secado de las pinturas antes de la inmersión). Para cada una de las muestras, la retención de solvente fue determinada por triplicado.

Las diferentes mezclas solvente estudiadas (composición expresada en por ciento en peso) fueron las siguientes:

Mezcla solvente	A	B	C
Acetato de cellosolve	40	50	60
Metil isobutil cetona	30	20	10
Xileno	30	30	30

Comportamiento reológico

La reología permite acceder al conocimiento de diferentes propiedades de una pintura, ya sea con el objetivo de alcanzar determinadas características en productos en desarrollo o bien en aquéllos cuya eficacia es conocida pero que deben ser optimizados en función de las diferentes variables involucradas en la aplicación (método empleado, temperatura ambiente, espesor de película, etc.).

En este caso con el objeto de ajustar el contenido de solvente para lograr una buena aplicación con soplete tipo "airless spray", las pinturas fueron estudiadas empleando un viscosímetro Haake RV2 y un programador PG 142, con diferentes sistemas de medida; se trabajó a una temperatura de $20 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

Determinación del poder biocida en ensayos en balsa

A fin de evaluar el comportamiento tóxico de las pinturas en el medio natural se efectuó un ensayo de 30 meses de inmersión en una balsa fondeada en la Base Naval Puerto Belgrano (38°54' S; 62°06' W), zona de la que se conocen las condiciones hidrológicas y biológicas por trabajos

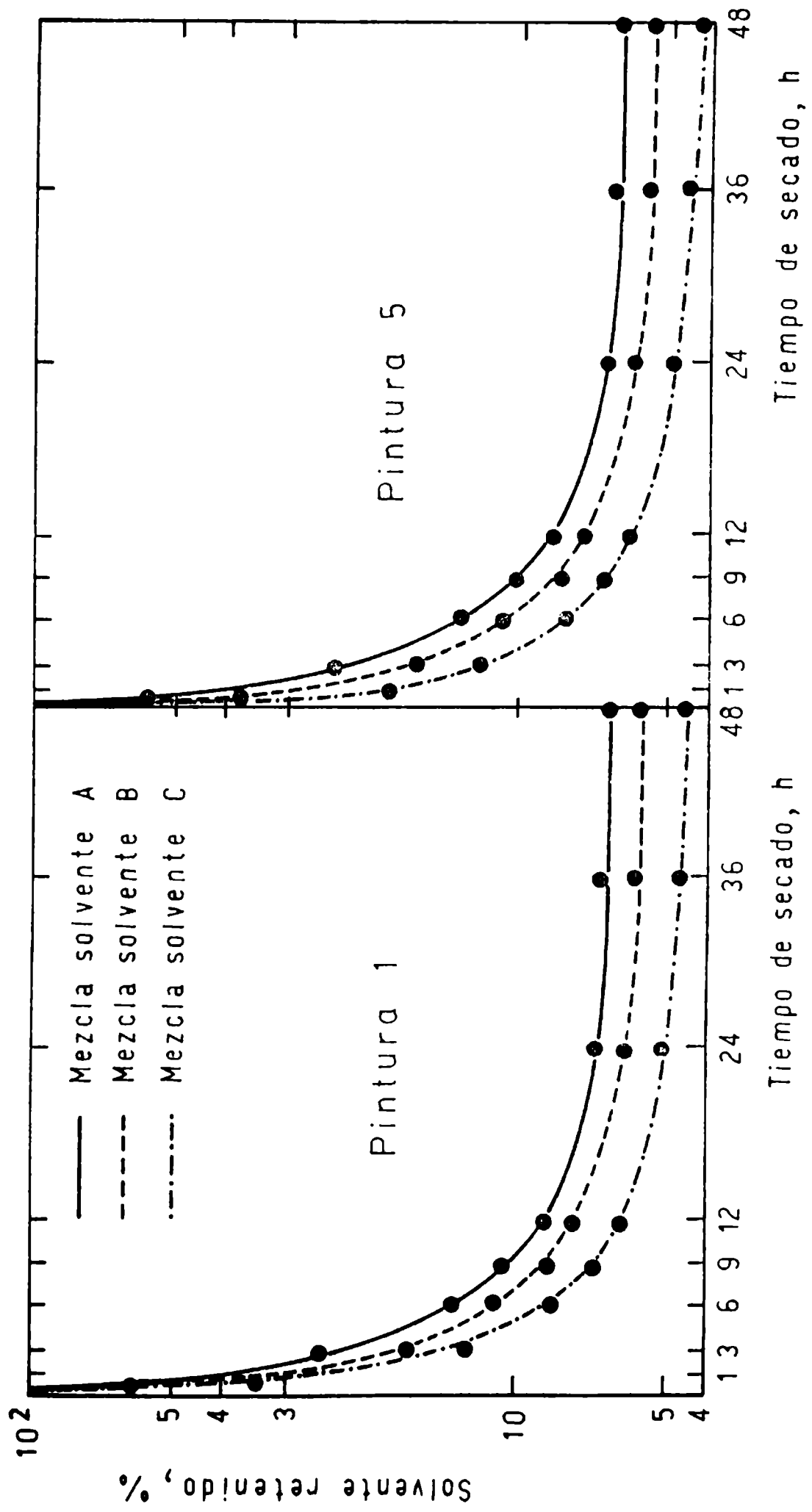


Figura 1
 Cantidad de solvente retenido en la película de dos pinturas experimentales
 en función del tiempo de secado.

previos realizados por Bastida y colaboradores [6-9].

Para llevar a cabo esta experiencia se emplearon chapas de acero SAE 1010, de 20 x 30 cm y 3 mm de espesor, arenadas a ASa 2½ (especificación SIS 05 59 00/67), con una rugosidad máxima (Rm) de 35 µm. Sobre estos paneles se aplicaron un "wash primer" y una pintura anticorrosiva vinílica pigmentada con tetroxicromato de cinc (180 µm de espesor de película seca) [10]. Luego se pintaron los productos antiincrustantes con soplete tipo "airless spray" (100 ± 10 µm). El tiempo de secado de la película antiincrustante, previo a la inmersión, fue de 48 horas.

DISCUSION DE RESULTADOS

Retención de solvente

Los resultados experimentales indican una mayor retención de solvente en las muestras 1 a 4, con respecto a las pinturas 5 a 8. Esto es atribuible al mayor contenido porcentual de ligante que presentan las primeras (menor permeabilidad de la película) [11]. No se observó una significativa diferencia entre los valores correspondientes a las muestras elaboradas con igual contenido de pigmento en volumen, teniendo en cuenta el contenido de solvente inicial en cada formulación.

En todos los casos, en las primeras horas del proceso de secado se produjo una importante pérdida de solvente, la cual fue cuantitativamente más significativa en el caso de la mezcla C, seguida luego por la B y finalmente la A. En las siguientes determinaciones se observó una gradual disminución de la velocidad de eliminación de solvente.

Los valores obtenidos luego de 48 h de secado corroboraron las tendencias evidenciadas en los registros previos: la mezcla solvente que quedó retenida en menor grado fue la C alcanzando para todas las muestras un valor medio de 4,5 %, seguida de las mezclas A y B con valores promedio de 6,7 y 5,6 %, respectivamente (Fig. 1). En consecuencia se seleccionó la mezcla solvente C para la preparación de las pinturas experimentales.

Estos resultados están fundamentados en el hecho de que los solventes son liberados de una película de pintura de una manera que no está relacionada con el punto de ebullición o con la velocidad de evaporación. Contrariamente a lo que podría esperarse por su velocidad de evaporación, el acetato de celosolve es el que menos queda retenido en una composición vinílica: los ésteres, en general, se eliminan por evaporación más fácilmente que las cetonas. Los ésteres tienen menos olor y toxicidad que las cetonas pero necesariamente, debido a su baja capacidad disolvente, deben ser usados con cetonas si se desea obtener soluciones con alto contenido de sólidos [2].

Ensayos reológicos

Los ensayos para evaluar la viscosidad de las muestras correspondiente a altas velocidades de corte (entre 5 000 y 10 000 s⁻¹, según la muestra considerada) permitieron ajustar el contenido de solvente hasta alcanzar

TABLA II

FIJACION DE "FOULING" EN LOS PANELES EXPERIMENTALES*

Pintura	1	2	3	4	5	6	7	8
Contenido de "castor oil", %	2,0	2,5	2,0	2,5	2,0	2,5	2,0	2,5
Tiempo de inmersión, meses	0	0	0	0	0	0	0	0
12	0	0	0-1	0	0	0	0	0
18	0-1	0	0-1	1	0	0-1	0-1	0
24	1	0-1	1-2	1-2	0-1	1	1-2	1
30	1-2	1-2	3	2-3	1	2	0-1	1

*Clave de la tabla: 0, sin fijación; 0-1, muy poco; 1, poco; 2, escaso; 3, regular; 4, mucho; 5, panel totalmente incrustado.

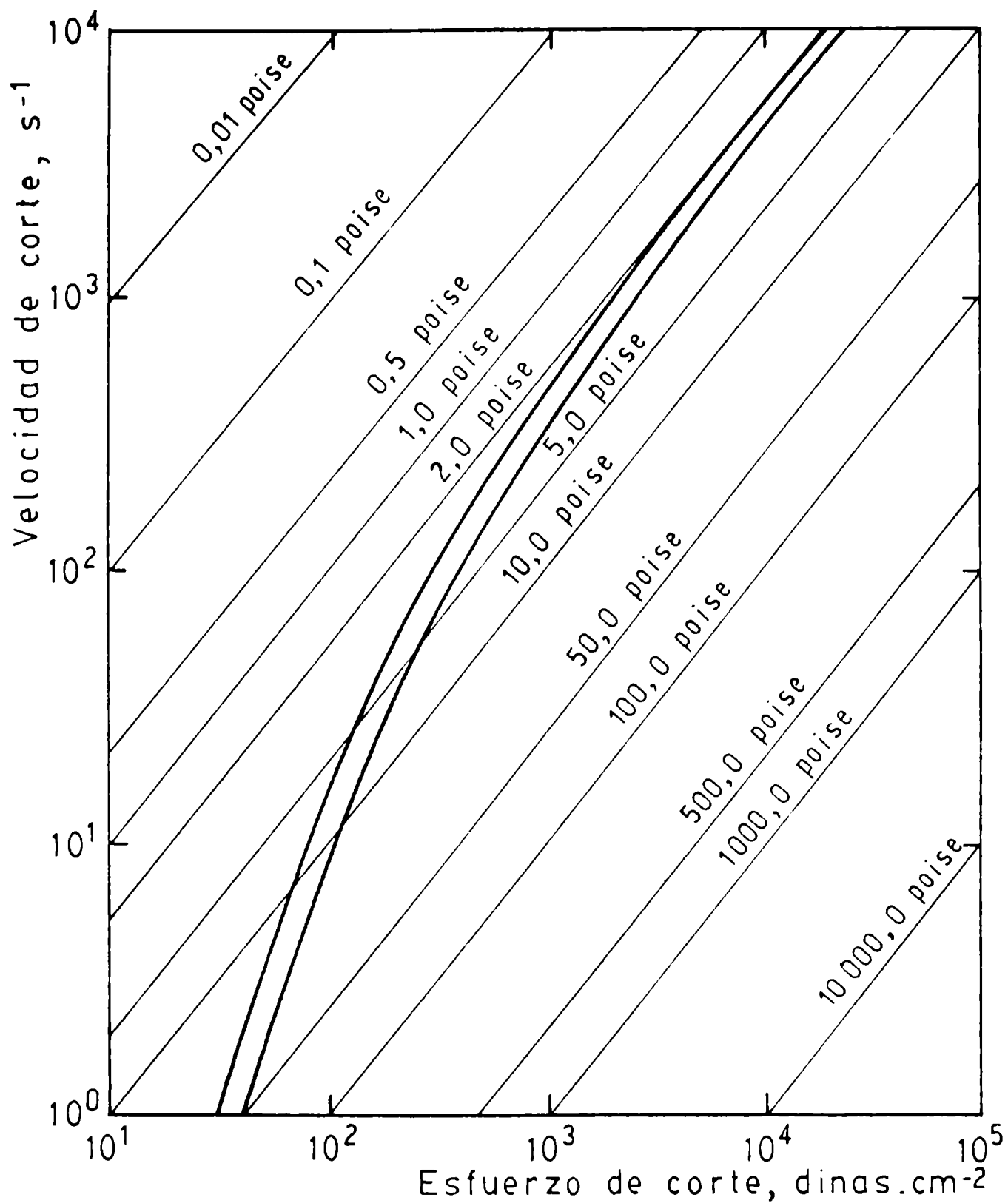


Figura 2

Diagrama reológico que muestra el comportamiento newtoniano de las pinturas a altas velocidades de corte (viscosidad entre 2,0 y 2,5 poise).

valores entre 2,0 y 2,5 poises. Estos valores, a las velocidades de corte involucradas en la aplicación de las pinturas, aseguraron una correcta pintabilidad [12].

A las altas velocidades de corte consideradas en esta experiencia, el comportamiento de las muestras fue de características newtonianas dado que la acción del aditivo se hizo despreciable, Fig. 2; por este motivo, el contenido de agente reológico no influyó en la selección de la cantidad de solvente para lograr una adecuada aplicación.

En un ensayo tecnológico realizado posteriormente, y con el contenido de mezcla solvente seleccionado mediante este ensayo e indicado en la Tabla I, se observó una satisfactoria nivelación de la película y ausencia de escurrimiento cuando las muestras elaboradas fueron aplicadas en un sustrato vertical con espesores de 110-130 μm de película seca (espesor ligeramente superior al alcanzado en los paneles para el ensayo de inmersión).

Determinación del poder biocida en ensayo en balsa

La evaluación de la bioactividad de las pinturas se realizó empleando la escala mencionada al pie de la Tabla II. El valor 1 (poca fijación, 80 % de eficiencia) es el límite aceptado como compatible con una buena protección antiincrustante.

En las inspecciones realizadas a los 12 y 18 meses de inmersión se observó que todas las muestras mostraban valores de fijación entre 0 (nada) y 1 (poco), cumpliendo en consecuencia con el requerimiento del ensayo.

Luego de 24 meses, en general las pinturas elaboradas también presentaban satisfactorio poder biocida, a excepción de las muestras 2 y 4 (con los dos contenidos de gel estudiados) y 3 y 6 (en ambos casos con 2,5 % de aditivo), que excedieron el valor máximo aceptable de fijación (es decir 1).

Finalmente, y después de 30 meses, aparte de las ya mencionadas, no cumplieron el ensayo la muestra 1 (con los dos niveles de aditivo) y la 8 (con 2,0 % de "castor oil").

En todos los casos el "fouling" apareció en zonas aisladas de los paneles, sin que se registrara la presencia de cirripedios o serpúlidos; estuvo limitado a protozoos, diatomeas, algas y briozoos, en todos los casos con muy escaso desarrollo.

CONCLUSIONES

1. Se formularon pinturas antiincrustantes de larga vida útil (30 meses), aptas para la protección de paneles sumergidos en un medio con alta agresividad de organismos incrustantes. El estado de algunas de las pinturas al cabo de dicho lapso permite inferir un mayor tiempo de protección antifouling.

2. Las muestras que incluyeron resina colofonia o resinato de calcio en su composición, óxido cuproso solo o mezclado con fluoruro de trifenil estaño en los niveles estudiados y 2,0 ó 2,5 % de agente gelante, no presentaron, para los períodos de inmersión considerados, una diferencia significativa en la bioactividad. La variable contenido de pigmento en volumen exhibió una ligera influencia sobre el carácter biocida (mejor comportamiento de las muestras elaboradas con PVC 45 %).
3. Las formulaciones estudiadas presentaron una baja retención de solvente, un tiempo de secado breve pero compatible con la aplicación mediante el método "airless spray", proporcionaron un alto espesor de película seca por mano con satisfactoria nivelación y, finalmente, mostraron adecuada estabilidad en el envase durante 12 meses a temperatura de laboratorio (no se observó en ningún caso separación de componentes ni gelificación).

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Departamento de Talleres Generales de la Base Naval Puerto Belgrano, a la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas el apoyo recibido para la realización de este trabajo.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Martin, D., V.- **Paint Manufacture**, **43** (5), 22 (1973).
- [2] Pila, S.- **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, **56** (5), 195 (1973).
- [3] Del Amo, B., Giúdice, C., Rascio, V.- **J. Coat. Technology**, **56** (719), 63 (1984).
- [4] Weigel, J.E., Sabino, E.G.- **J. Paint Technology**, **41** (529), 81 (1969).
- [5] Patton, T.C.- **Paint flow and pigment dispersion**, John Wiley and Sons, New York, EE.UU. (1979).
- [6] Bastida, R.- **Corrosión y Protección**, **2** (1), 21 (1971).
- [7] Bastida, R., Torti, M.R.- **Corrosión y Protección**, **4** (5), 11 (1973).
- [8] Bastida, R., Spivak, E., L'Hoste, S.B., Adabbo, H.E.- **Corrosión y Protección**, **8** (8-9), 11 (1977).
- [9] Bastida, R., Lichstchein, V.- **Corrosión y Protección**, **10** (3), 7 (1979).
- [10] Caprari, J.J., Del Amo, B., Rodriguez Presa, H., Rascio, V.- **Proc. V Congreso Internacional de Corrosión Marina e Incrustaciones**, Barcelona, España, II, 469 (1980).
- [11] Asbeck, W.F., Van Loo, M.- **Ind. Eng. Chem.**, **41** (7), 1470 (1949).
- [12] Patton, T.C.- **J. Paint Technology**, **40** (522), 301 (1968).

**DETERMINACION DE PROPIEDADES ANTICORROSIVAS
DE PINTURAS EPOXIDICAS
CORRELACION ENTRE MEDIDAS DE IMPEDANCIA Y
ENSAYOS EN CAMARA DE NIEBLA**

A. Di Sarli*, R.A. Armas**

- * Responsable del Area Análisis Electroquímico de Pinturas y Revestimientos y Miembro de la Carrera del Investigador de la CIC.**
- ** Miembro de la Carrera de Personal de Apoyo del CONICET.**

SUMMARY*

The long term target of this work is to establish the reliability of an electrochemical test based on the measurement of the metal/organic coating/electrolytic medium impedance as a function of immersion time.

Systems chosen were naval steel/epoxybituminous (black) or epoxy enamel (white) film/artificial sea water. The electrochemical results were compared with those obtained from visual assessment using the ASTM standard D610 (reference photographs).

From the total agreement between both electrochemical method and visual observation results it was concluded that the method described in this paper is highly encouraging as it shows that a fairly straightforward test (like AC measurement) can indicate under certain circumstances whether an anticorrosive paint coating is able to protect satisfactorily a substrate as well as to establish differences between anticorrosive properties of different products.

* Di Sarli, A., Armas, R.A.- Assessment of anticorrosive properties of epoxy paints. Correlation between impedance measurements and salt spray cabinet test. CIDEPINT-Anales 87-100 (1989).

INTRODUCCION

El objetivo principal de la tarea realizada es demostrar la confiabilidad de un ensayo electroquímico basado en la medida de la impedancia de sistemas metal/película orgánica/medio electrolítico, en función del tiempo de exposición.

Si bien ya existen equipos comercialmente disponibles para la realización de este ensayo "in situ", el máximo desarrollo del mismo se ha producido en aquellos laboratorios donde la posibilidad de contar con mayor y más avanzado instrumental condujo a su mejor implementación para determinar en forma simple, rápida, reproducible y fácilmente interpretable el grado de protección que los recubrimientos orgánicos ejercen sobre un sustrato metálico.

El ensayo propuesto deberá permitir: a) evaluar propiedades de películas de pinturas anticorrosivas; b) controlar la calidad de equipos o piezas pintadas; c) predecir su comportamiento en servicio.

Los métodos con corriente continua tanto potencioestáticos como galvanostáticos, estacionarios o no estacionarios, son de uso muy amplio ya que, en primera instancia, permiten establecer los parámetros cinéticos necesarios para calcular la velocidad de corrosión en sistemas controlados por activación (transferencia de carga); sin embargo, presentan importantes limitaciones [1-4] que, en muchos casos, pueden invalidar su empleo.

En el caso de metales pintados, dos de las limitaciones de mayor importancia para su aplicación tienen relación con la presencia de una importantísima caída óhmica (del orden de varios $M\Omega$ si el recubrimiento protector es eficiente) y con procesos de corrosión controlados por difusión. Asimismo, entran en juego bajo la influencia de una corriente continua, todos los restantes procesos interfaciales, desde los más lentos hasta los más rápidos, pudiendo enmascarar la determinación del valor electroquímico (la resistencia de transferencia de carga) más adecuado para el cálculo de la velocidad de corrosión [5]. En tales circunstancias, no es válido el empleo de la ecuación de Stern y Geary [6] para evaluar dicha velocidad, a menos que se la utilice en condiciones muy alejadas de las teóricas que se fijaron para su planteo, por lo cual la velocidad de corrosión así calculada no deja de ser arbitraria [7].

No obstante, un método eléctrico actualmente usado en la industria para detectar defectos, burbujas de aire, etc., está basado en el empleo de corriente continua de alto voltaje (50-100 V). Este procedimiento identifica áreas de muy baja resistencia (0-1000 Ω). Sin embargo, los recubrimientos orgánicos intactos poseen resistencias muy superiores a éstas, del orden de 10^4 a 10^{12} $\Omega \text{ cm}^2$. Dentro de este intervalo de magnitudes, Bacon et al [8] concluyeron, después de ensayar el efecto protector de alrededor de 300 pinturas en agua de mar, que resistencias mayores de $10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ indicaban la existencia de una buena protección, menores de $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ baja protección y entre 10^6 - $10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ tal protección era dudosa.

La **técnica con corriente alterna** que es, en esencia, una técnica transitoria o pseudo estacionaria, no presenta los inconvenientes arriba

TABLA I

COMPOSICION DE LAS PINTURAS (g/100 g)

Pintura	Base	Complemento
Epoxibituminosa	Resina epoxídica (70 % sólidos):	Poliamida: 9,0
	Material bituminoso:	Endurecedor: 2,5
	Talco:	Isopropanol: 3,5
Epoxídica blanca	Resina epoxídica (70 % sólidos):	Poliamida: 14,5
	Dióxido de titanio (TiO ₂):	Endurecedor: 0,5
	Humectante:	Xileno: 25,0 MIK: 3,5 Butanol: 3,5

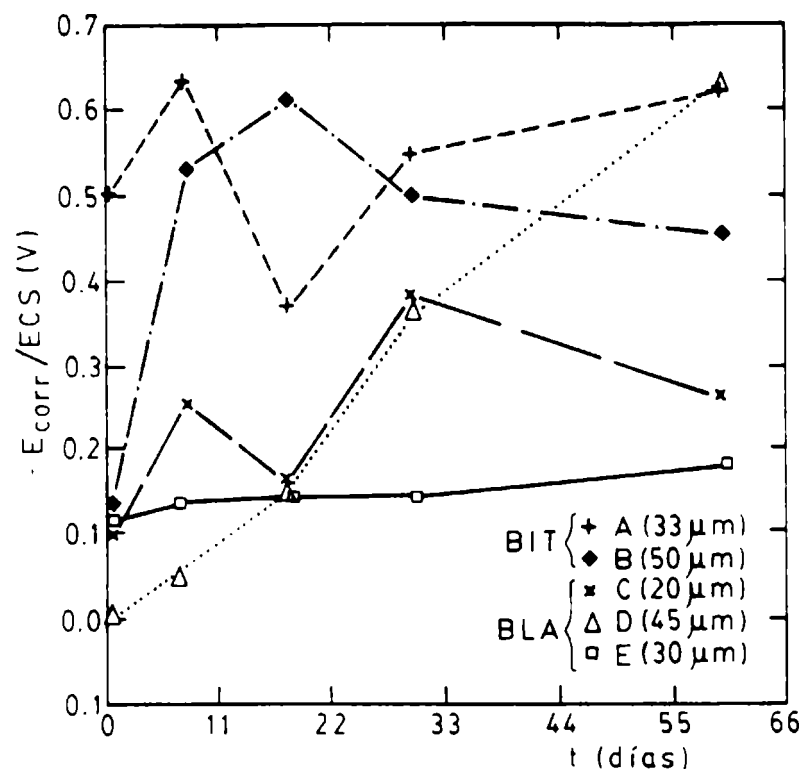


Figura 1.- Evolución del potencial de corrosión (E_{corr}) en función del tiempo de inmersión (t) para las pinturas epoxibituminosa (BIT) y epoxi blanca (BLA) de bajo espesor; electrolito agua de mar artificial.

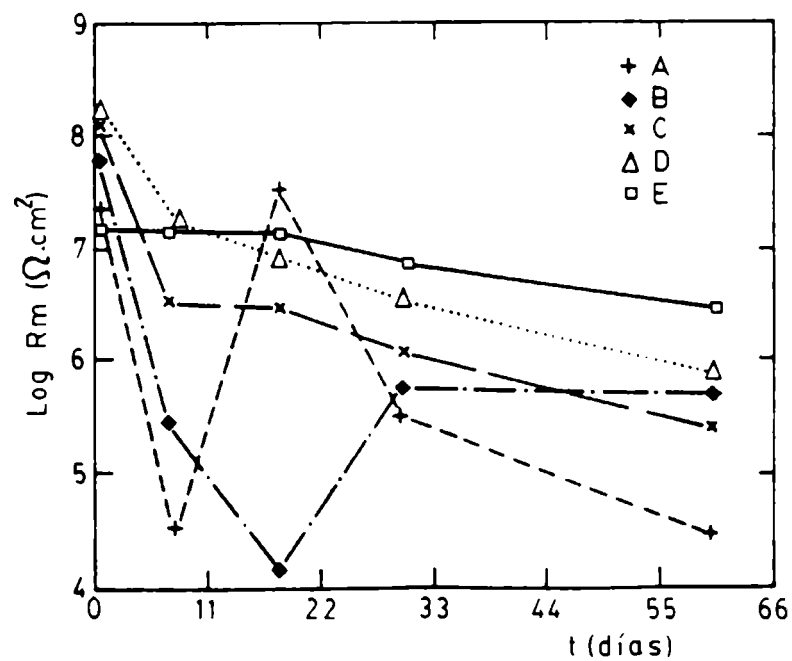


Figura 2.- Logaritmo de la resistencia iónica (R_m) en función del tiempo de inmersión (t) para los mismos sistemas metal/pintura/electrolito (MPE) de la Fig. 1.

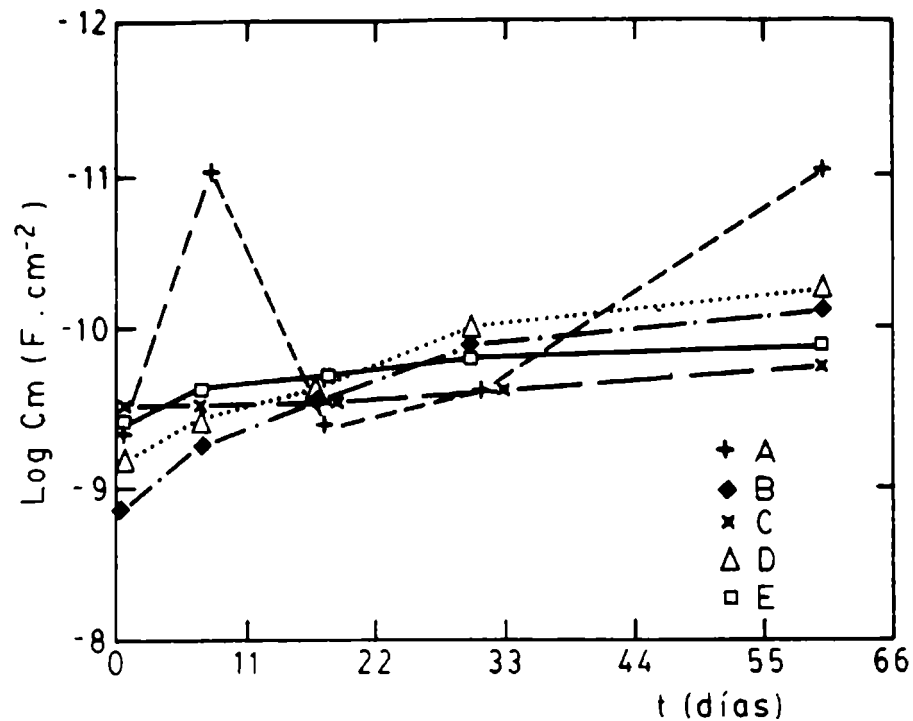


Figura 3.- Logaritmo de la capacidad dieléctrica (C_m) en función del tiempo de inmersión (t) para los mismos sistemas MPE de la Fig. 1.

mencionados cuando se emplea corriente continua, ya que **son puestos en juego sólo aquellos procesos cuya constante de tiempo es menor que el período de alternancia del campo eléctrico**. Por lo tanto, la utilización de señales eléctricas de muy baja amplitud y en un amplio intervalo de frecuencias proporciona la información necesaria para deducir la constitución de la red de elementos resistivos, capacitivos e inductivos que condicionan el comportamiento de la interfase electroquímica en estudio con tal que las constantes de tiempo de cada uno de los procesos que tienen lugar en esa interfase, estén suficientemente alejadas entre sí. Si esta propiedad característica de la técnica se cumple, es posible llevar a cabo un análisis del preciso significado físico de los valores electroquímicos obtenidos.

Para cumplimentar el objetivo fijado, en el presente trabajo se comparan los resultados que se han obtenido en relación con el comportamiento protector de dos pinturas epoxídicas, una epoxibituminosa y un esmalte epoxídico, aplicadas, con diferentes espesores, sobre chapas de acero naval y sumergidas (ensayo electroquímico) o expuestas a un medio agresivo (cámara de niebla salina). La evaluación visual final de las chapas pintadas se realizó usando una escala de 1-10 de la norma ASTM D-610.

PARTE EXPERIMENTAL

Preparación de las probetas

Se emplearon chapas de acero SAE 1020 de 15 x 8 x 0,2 cm, de la siguiente 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 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 muestra fue de 7 días 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.

a) Ensayos electroquímicos

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

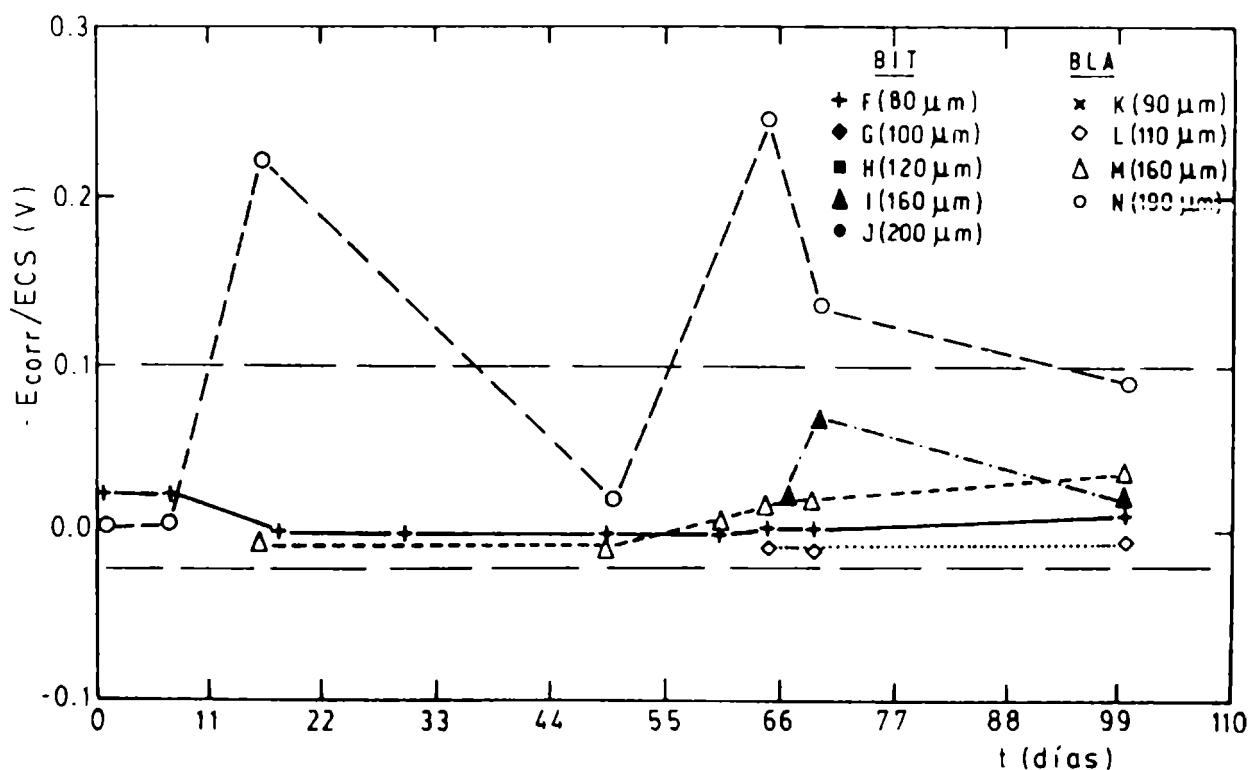


Figura 4.- E_{corr} vs t para las pinturas BIT y BLA de alto espesor; electrolito agua de mar artificial.

En el área geométrica de cada celda fue $13,85 \text{ cm}^2$.

Se empleó como electrodo auxiliar una barra de grafito de área geométrica ca. 20 cm^2 y como referencia un electrodo de calomel saturado (ECS). El electrolito utilizado fue una solución de cloruro de sodio al 5 %. Todos los ensayos se realizaron a temperatura ambiente ($20 \pm 2^\circ\text{C}$).

b) Cámara de niebla salina

Probetas similares a las del caso anterior, pero con sus bordes y parte posterior aislados del medio con una pintura epoxibituminosa y con un espesor de película mayor que $600 \mu\text{m}$, se prepararon por duplicado y se expusieron durante 500 horas en una cámara de niebla salina cuyas características de funcionamiento se ajustan a lo establecido en la norma ASTM D-117 (temperatura, $35 \pm 1^\circ\text{C}$; pH de la solución, 6,5 a 7,2; concentración salina, $5 \pm 1 \text{ g } \%$ en peso; pulverización continua).

Medidas electroquímicas e inspección visual

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 KEITHLEY Mod. 177 Microvolt. El módulo de impedancia $|Z|$ y el ángulo de fase (ϕ) fueron medidos, en el potencial de corrosión, a frecuencias entre 5 y $5 \times 10^5 \text{ Hz}$, usando un medidor del vector impedancia Hewlett Packard 4800 A.

El almacenamiento, tratamiento de datos, cálculo y graficación de variables y parámetros, se llevó a cabo mediante una computadora Olivetti PC M24.

La evaluación visual de las probetas sometidas a uno u otro ensayo se realizó empleando la escala 1-10 de la norma ASTM D-610 (1 mala-10 excelente).

RESULTADOS Y DISCUSION

La Fig. 1 muestra las curvas del potencial de corrosión (E_{corr}) vs el tiempo de inmersión para las chapas correspondientes a las pinturas epoxídicas (bituminosa, muestras A y B; blanca, muestras C, D y E) con bajos espesores (entre 20 y $50 \mu\text{m}$). Estos potenciales se mantuvieron constantes para la muestra E durante los 60 días de inmersión. Sin embargo, los correspondientes a las muestras A, B, C y D comenzaron a cambiar rápidamente hacia valores menos nobles a las pocas horas sin llegar a alcanzar un valor estable a lo largo de todo el ensayo. Tal desplazamiento fue continuo en la muestra D y oscilatorio en la A, B y C.

Las Fig. 2 (R_m vs t) y 3 (C_m vs t) muestran que las fluctuaciones en

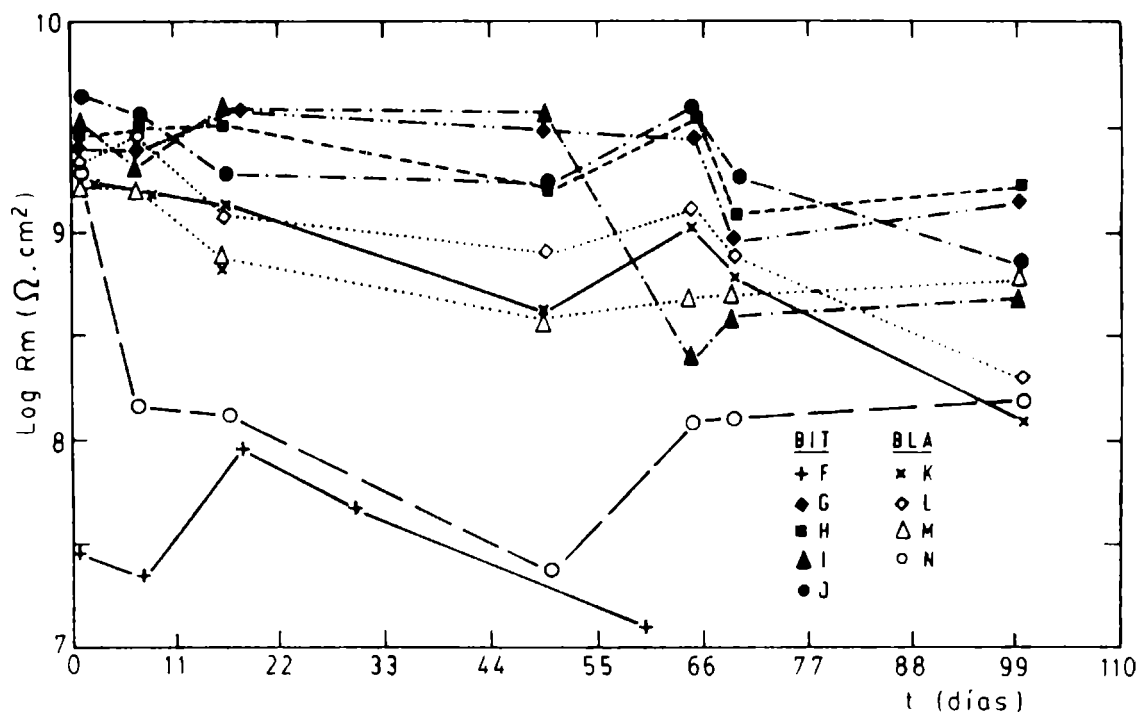


Figura 5.- Log Rm vs t para los sistemas MPE de la Fig. 4.

el tiempo de estos dos parámetros guardan una estrecha relación con las observadas en el Ecorr. Así, la estabilidad del Ecorr de la muestra E (Fig. 1) se ve reflejada por un comportamiento similar de Rm y Cm. Por otro lado, es interesante observar que en las muestras A, B, C y D los rápidos cambios del Ecorr hacia potenciales menos nobles tienen lugar al mismo tiempo que ocurre un brusco descenso de Rm y un aumento de Cm. Puede, por lo tanto, suponerse que a este tiempo la capacidad protectora de las pinturas comienza a deteriorarse y la elusión del Fe como iones Fe^{2+} aumenta rápidamente. La nucleación, crecimiento y acumulación de los productos de corrosión en los defectos del recubrimiento, conduce a un aumento del efecto barrera en los mismos con el consiguiente corrimiento del Ecorr y Rm hacia valores indicativos de una mayor protección (Ecorr más nobles, mayores Rm) y estabilidad o leve disminución de Cm.

Nuevos cambios de estos parámetros en sentido opuesto (disminución de la protección) revelan el inicio del ciclo corrosión-protección en otras zonas de la película con menor resistencia al ataque del medio, proceso que se repite hasta la degradación total del recubrimiento.

Las Figs. 4-6 muestran los valores experimentales del Ecorr, Rm y Cm obtenidos en chapas cubiertas con las mismas pinturas de los casos anteriores pero con espesores mucho mayores.

Excepto en el caso de la muestra N, en las curvas de Ecorr vs t (Fig. 4), en las restantes se observa que los potenciales se mantuvieron estables hasta los 65 días de inmersión y luego, en algunas de ellas (F, I, L y M), se movieron algunas décimas de volt en dirección menos noble aunque siempre por debajo de $-0,1$ V/ECS.

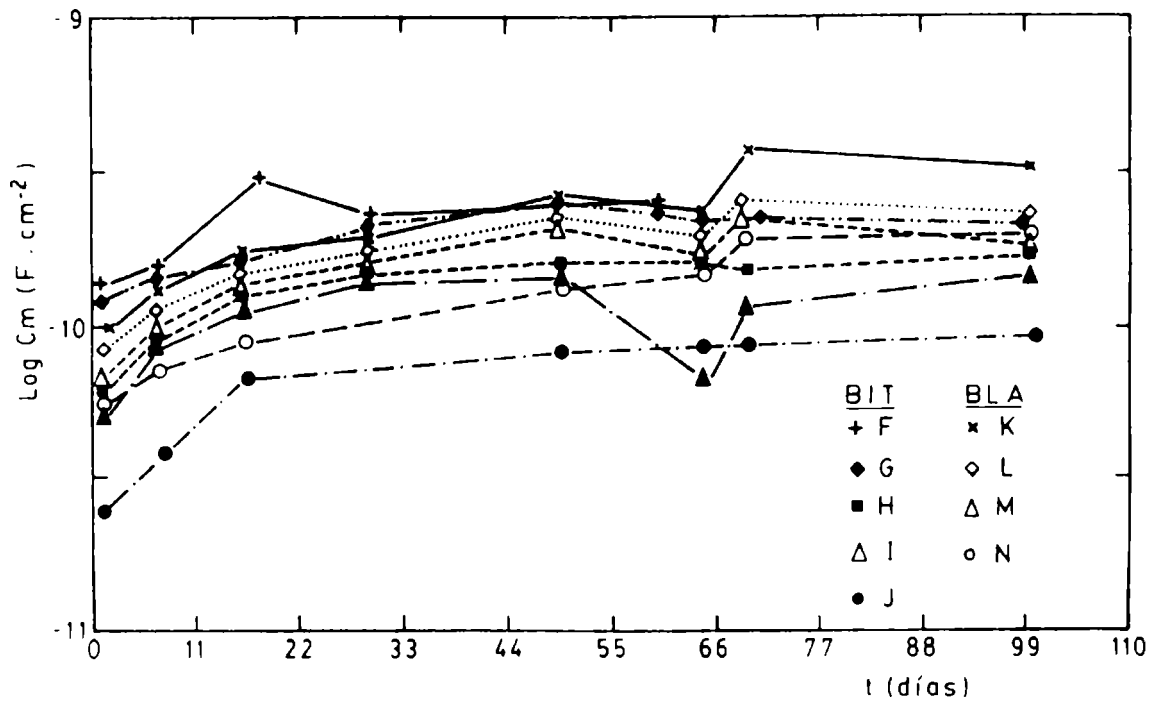


Figura 6.- Log Cm vs t para los sistemas MPE de la Fig. 4.

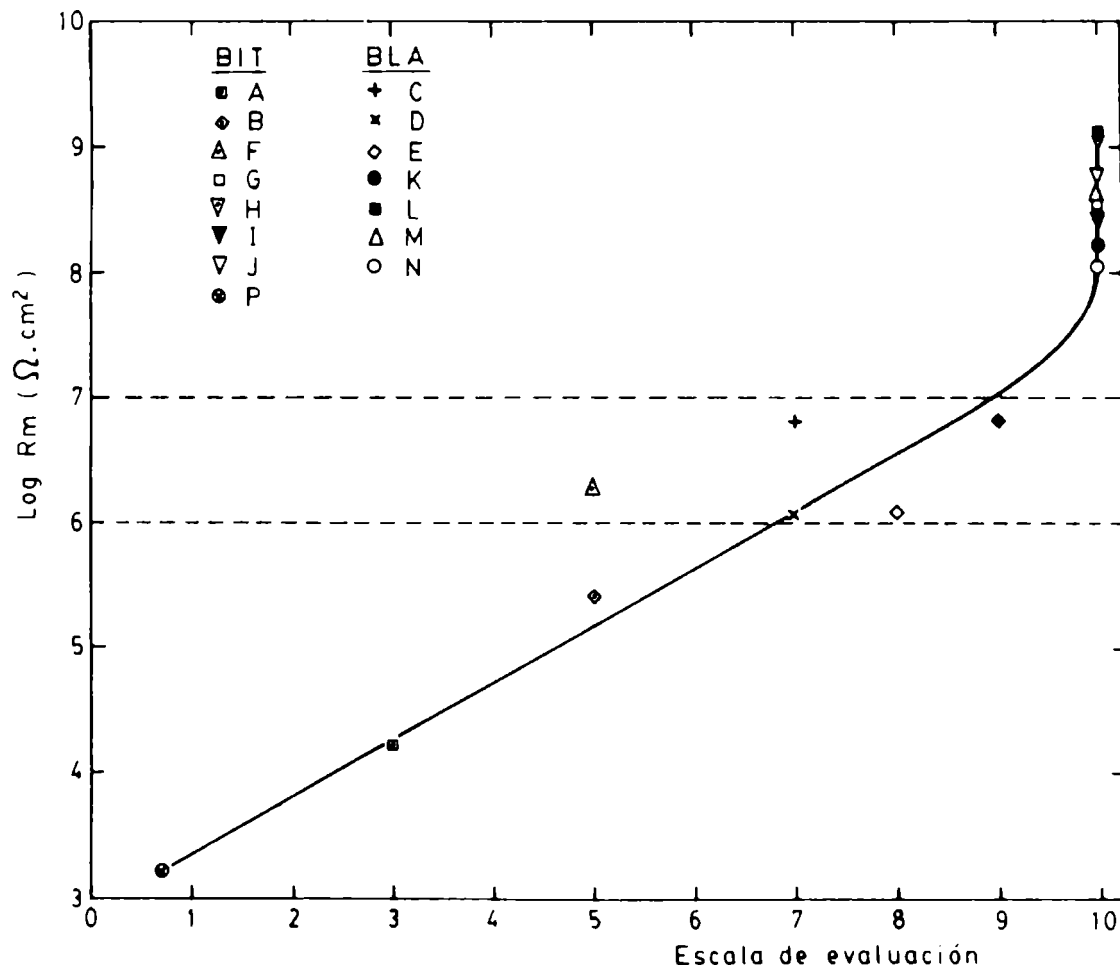


Figura 7.- Correlación entre el Log Rm y los resultados de la inspección visual (Escala de Evaluación).

La evolución de los valores de R_m con el tiempo (Fig. 5) denota nuevamente que la muestra N es la más inestable desde el momento de la inmersión y hasta la finalización de la misma. La resistencia iónica de la muestra F disminuye continuamente a partir de los 19 días, mientras que la correspondiente a las muestras G, H, I, J, K, L y M permaneció prácticamente constante durante 100 días.

Tanto el decrecimiento inicial de R_m como el aumento de C_m (Fig. 6) es atribuido al proceso de absorción de agua, acompañado por la elusión de los componentes solubles de la película de pintura como ha sido discutido por Ohyabu et al [9]. Por otro lado, en vista del comportamiento observado para las muestras F, G, H, I, J, K, L, M y N, después de 100 días de inmersión, con valores de E_{corr} significativamente nobles (potenciales mayores que $-0,1$ V/ECS); $R_m > 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$; $C_m < 10^{-9} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2}$, se deduce que las pinturas epoxídicas con espesores superiores a $80 \mu\text{m}$ mostraron un excelente comportamiento protector y ausencia de deterioro, en total acuerdo con lo reportado por Bacon et al [8].

Asimismo, estos resultados se relacionan linealmente con lo esperado en base a las medidas de permeabilidad al agua llevadas a cabo con una técnica desarrollada en el CIDEPINT [10]. Según éstas, de la comparación entre la pintura epoxibituminosa (coeficiente de difusión (D) = $7,58 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; de solubilidad (S) = $9,68 \times 10^{-3}$ (adimensional) y de permeabilidad (P) = $7,33 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) y el esmalte epoxídico (blanco) (D = $4,60 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; S = $7,90 \times 10^{-3}$ y P = $3,64 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), surge que la epoxibituminosa tiene menor permeabilidad; esto se atribuye a su mayor inercia química y a su mayor contenido de sólidos.

La evaluación de los resultados obtenidos al final del ensayo en la cámara de niebla salina y de las medidas con corriente alterna se muestra en la Fig. 7. En ella, se advierte una muy buena correlación entre la corrosión evaluada visualmente y la resistencia iónica R_m .

Los valores oscilan entre 1 y 10 y el log R_m entre 3 y 10. Esto indica que las medidas eléctricas son capaces de diferenciar pinturas con diferente capacidad protectora. Las películas con mayor espesor dieron valores más altos de R_m y mayor promedio de protección, observada visualmente, que las más delgadas. Esto se correlaciona con la protección aportada ya que valores de $R_m < 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ confirieron desde baja hasta moderada protección mientras que resistencias mayores que $10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ correspondieron a una muy buena protección. En este caso podría esperarse que, aplicadas en el espesor adecuado para cada condición de servicio, se logre buena resistencia durante largos períodos.

CONSIDERACIONES FINALES

Los resultados obtenidos son alentadores pues muestran que mediante una técnica de laboratorio relativamente simple y no destructiva puede indicarse si, bajo determinadas condiciones ambientales, una pintura o esquema de pintado funciona satisfactoriamente (valores de $R_m > 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ y $C_m < 10^{-9} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2}$ e inspección visual en escala 8-10).

Se asume la necesidad de un trabajo más profundo, empleando otras pinturas, otros sustratos y otras condiciones ambientales.

AGRADECIMIENTOS

Este proyecto fue financiado por la Comisión de Investigaciones Científicas de la Prov. de Buenos Aires y el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Kargin, V.A., Kariakina, M.I., Berestneva, Z.- **Dokl. Akad. Nauk SSSR**, **120**, 1065 (1958).
- [2] Alzenfel'd, T.S.B., Builina, L.P., Skobeleva, I.A., Krasil'schikov, A.I.- **Zashch Metall**, **4**, 195 (1968).
- [3] Clay, H.F.- **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, **48**, 356 (1965).
- [4] Bureau, M.- **Corrosion**, **16**, 235 (1968).
- [5] Piens, M., Verbist, R.- **Corrosion Control by Organic Coatings**, NACE Meeting, Lehigh University, Bethlehem, Pennsylvania, August, 1980.
- [6] Stern, M., Geary, A.L.- **J. Electrochem. Soc.**, **104**, 56 (1957).
- [7] Bois, D.B., Northan, B.J., McDonald, W.P.- **Mat. Prot.**, **8**, 30 (1969).
- [8] Bacon, R.C., Smith, J.J., Rugg, F.M.- **Ind. Eng. Chem.**, **40**, 161 (1948).
- [9] Ohyabu, Y., Kawai, H., Ikeda, S.- **Shikizai Kyokaishi**, **37**, 90 (1964).
- [10] Schwiderke, E.E., Di Sarli, A.R.- **Progr. Org. Coatings**, **14**, 297 (1986).

**SOBRE LA INTRODUCCION DE *Sphaeroma serratum* (Fabricius)
EN EL ATLANTICO SUDOCCIDENTAL A TRAVES DE LAS
COMUNIDADES INCRUSTANTES (ISOPODA, SPHAEROMATIDAE)***

A. Roux y R. Bastida*****

- * Contribución del INIDEP n° 469 (Convenio CIC-INIDEP, Anexo I).
** INIDEP.
*** INIDEP-CONICET.

SUMMARY

Sphaeroma serratum is an european species which was also reported for the coasts of southern Africa and western Australia.

In this paper is reported for the first time for Southwestern Atlantic waters. It was observed since 1964 during fouling studies in the harbour of Mar del Plata, Buenos Aires Province, Argentina. At present this isopod inhabits in different harbours of the province being also an important component of the rocky shore benthic communities of the Mar del Plata's areas.

Sphaeroma serratum has not yet been recorded from the coasts of Uruguay and Brazil, even though the genus is well represented in the last one by three species.

The method of transport of **S. serratum** is probably as part of the fouling community on the hull of ships arriving in Argentina.

This work includes ecological considerations about **Sphaeroma serratum** and a key to the species of **Sphaeroma** of the Southwestern Atlantic coasts.

* Roux, A., Bastida, R.- **Sphaeroma serratum** (Fabricius) introduced in the southwestern Atlantic through fouling communities (Isopoda, sphaeromatidae). CIDEPINT-Anales, 101-118 (1989).

INTRODUCCION

Los ambientes portuarios, al margen de su ubicación geográfica, comparten diversas características ambientales. Entre las más sobresalientes pueden mencionarse la poca calma de sus aguas, deficiencia en la mezcla y renovación de las mismas, alto contenido de materia orgánica (depositada y en suspensión), marcada reducción del tenor de oxígeno en áreas internas y en los niveles más profundos y ser receptores de diversos contaminantes de origen industrial y sanitario.

Esta similitud en las características ambientales condicionan, a su vez, semejanzas entre las comunidades bentónicas que se desarrollan en distintos puertos. Estas comunidades están compuestas por un alto porcentaje de especies cosmopolitas que, debido a sus características eurioicas, se adaptan fácilmente a las condiciones que imperan en los ambientes portuarios.

La formación de las comunidades bentónicas en los puertos se logra, por lo general, a través de dos vías. Una de ellas está relacionada con el ingreso y posterior colonización por parte de las especies integrantes de las comunidades bentónicas naturales aledañas al área portuaria. La otra vía, estaría vinculada con la actividad del hombre a través del ingreso de especies, en forma pasiva, como integrantes del "fouling" de los cascos de las embarcaciones.

La comunidad incrustante que se desarrolla sobre el casco de un buque tiene su origen, casi exclusivamente, en los ambientes portuarios de recalado; es ahí donde se encuentran altísimas concentraciones de larvas que colonizan rápidamente el casco de la embarcación. Cuando ésta abandona el puerto, las comunidades incrustantes de su casco suelen sufrir las primeras alteraciones debido a desprendimientos por acción mecánica. Por otra parte, a lo largo de la ruta de navegación se van modificando las características ambientales. Muchas especies pueden no soportar estos cambios físico-químicos y suele haber, por lo tanto, un empobrecimiento de la comunidad incrustante luego de grandes recorridos. Cuando la embarcación ingresa a un nuevo puerto, la comunidad incrustante queda expuesta a condiciones ambientales diferentes, las que pueden ser favorables o no para la comunidad. En caso de encontrar condiciones favorables, la primera etapa que debe cumplirse, para una posible introducción de especies en este nuevo ambiente, es que algunas de ellas desarrollen su capacidad reproductiva durante el período de permanencia de la embarcación en puerto.

La siguiente etapa consiste en el grado de sobrevivencia de las larvas y juveniles y su capacidad de colonización del nuevo ambiente. Esto, a su vez, contempla los fenómenos de competencia con las especies propias del lugar. Si estas etapas se cumplen eficazmente las comunidades locales se incrementarán con especies exóticas.

Una vez integrados y adaptados los organismos al nuevo ambiente portuario, puede iniciarse un segundo proceso de colonización que se extiende a los ambientes naturales aledaños al área portuaria y que será exitoso en la medida que se cumplan las etapas antes mencionadas.

Un proceso de introducción semejante al descrito debe haber tenido

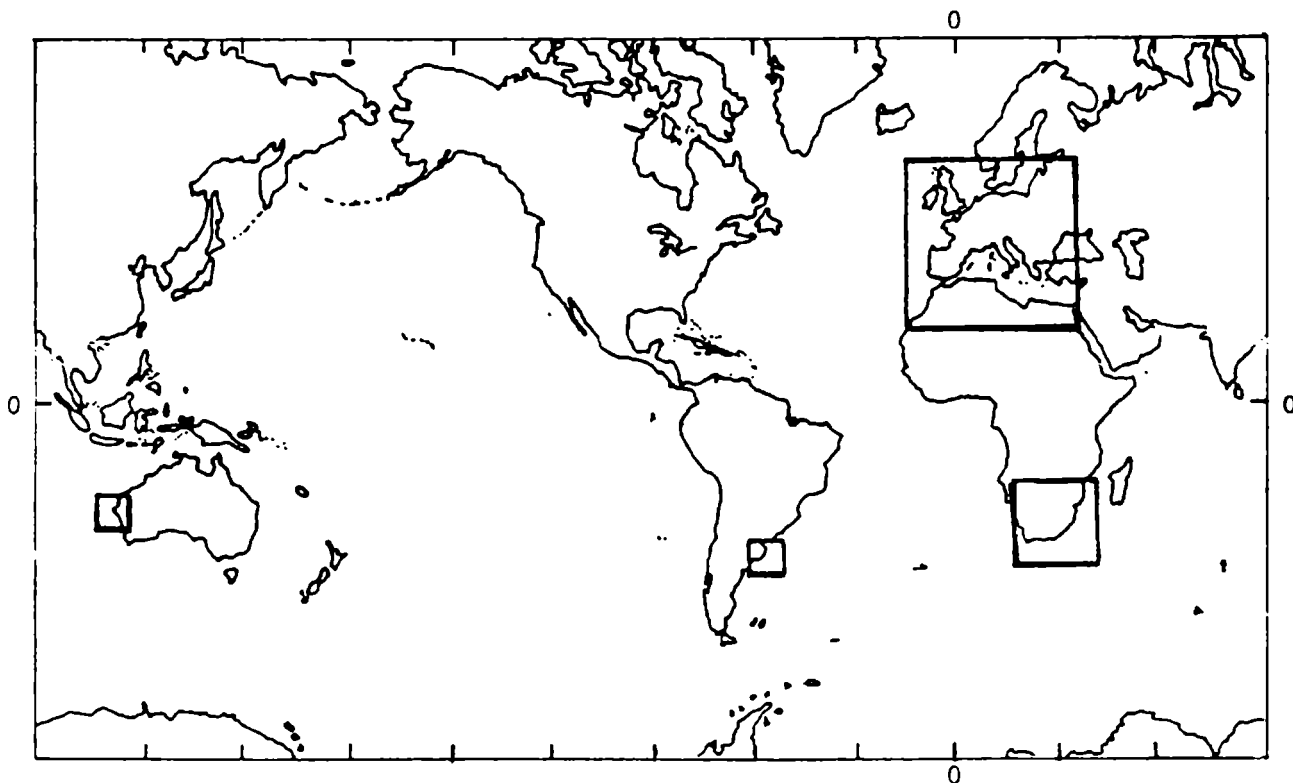


Figura 1.- Distribución geográfica de **Sphaeroma serratum**

lugar con **Sphaeroma serratum** en el puerto de Mar del Plata.

Cuando se iniciaron los estudios sobre incrustaciones biológicas en el área portuaria marplatense en 1964, se registró la presencia de un isópodo Sphaeromatidae no mencionado para el Atlántico Sudoccidental. En un principio este isópodo fue citado en diversos trabajos como **Sphaeroma** sp. (Bastida, 1971), posteriormente referido a **Sphaeroma** cf. **serratum** (Bastida y L'Hoste, 1976; Bastida et al., 1977; Bastida y Brankevich, 1980, 1982; Brankevich et al., 1985); recién en los últimos años pudo confirmarse la especie en cuestión en base a material de comparación del Hemisferio Norte y a nuevas revisiones del género (Lejuez, 1966; Jacobs, 1987).

Un fenómeno de introducción semejante al antes mencionado ha sido observado en **Sphaeroma walkeri**, especie originaria del Océano Indico y que fuera introducida en el canal de Suez, Mozambique, Australia, Brasil, S y O de Estados Unidos de Norteamérica (Florida, California y Hawaii), a través del transporte pasivo durante la Segunda Guerra Mundial. Posteriormente, en 1980 fue registrada su introducción en Hong Kong (Mak et al., 1985).

En el presente trabajo se desea efectuar la cita formal de **Sphaeroma serratum** para aguas del Atlántico Sudoccidental, incluyendo su descripción y confección de una clave para la identificación de las especies del género citadas para esta región geográfica.

DISTRIBUCION GEOGRAFICA

Sphaeroma serratum ha sido citado originalmente para las costas atlánticas de Europa (Localidad tipo: Tamar, Devonshire, Inglaterra), poste-

riormente fue mencionado para las costas mediterráneas de Europa y Africa y costa Atlántica del norte de Africa, Islas Canarias, Madeira y Azores, Mar Negro, sur de Africa (Natal y Mozambique) y oeste de Australia. La presencia y estabilidad de esta especie en las costas de la provincia de Buenos Aires hace que su distribución se amplie notablemente hacia aguas del Atlántico Sudoccidental. En las costas argentinas fue hallado en las zonas de Mar del Plata, Quequén y Bahía Blanca (Provincia de Buenos Aires).

Sphaeroma serratum, hasta el momento, no ha sido registrado en las costas de Brasil; sin embargo el género se halla bien representado con especies como **Sphaeroma terebrans**, **S. anandalei** y **S. walkeri** (Loyola e Silva, 1960; Setubal Pires, 1982).

Cabe mencionar que **Sphaeroma serratum** forma parte de las comunidades incrustantes de importantes puertos argentinos como Mar del Plata, Puerto Quequén, Puerto Belgrano y Puerto Ingeniero White (Fig. 1).

**CLAVE PARA LA IDENTIFICACION DE ESPECIES
DEL GENERO Sphaeroma
EN AGUAS DEL ATLANTICO SUDOCCIDENTAL**

En las últimas décadas se ha evidenciado un marcado interés en la sistemática de los isópodos Sphaeromatidae de la región Atlántica Sudoccidental de Latinoamérica, demostrándose a través de varios estudios que esta familia está mucho más diversificada en la región de lo que se suponía en un principio. Entre estos estudios merecen destacarse los realizados por Loyola e Silva (1960) en las costas de Brasil, Menzies y Glynn (1968) en Puerto Rico, Glynn (1970) en Islas Margarita y Cubagua (Venezuela), Setubal Pires (1980 y 1982) en Brasil, Gómez Simes (1981) en Argentina y recientemente Kensley (1984) en Belize, corroborándose en este último la necesidad de proseguir el estudio de esta familia en las costas latinoamericanas.

1. Pleotelson triangular, apex puntiagudo. Pereion y pleotelson con tubérculos Mandíbula sin verdadera "lacinia mobilis" **terebrans**
Pleotelson en forma de cuchara, apex marcadamente redondeado. Cuerpo con o sin tubérculos. Mandíbula con o sin verdadera "lacinia mobilis" 2
2. Pereion y pleotelson sin tubérculos, liso. Mandíbula izquierda con verdadera "lacinia mobilis" **serratum**
Cuerpo con tubérculos 3
3. Pereion con numerosos tubérculos circulares. Telson con dos líneas submedianas longitudinales de tubérculos que divergen levemente a partir de la base, alcanzando casi el extremo distal. Mandíbula izquierda con verdadera "lacinia mobilis" **walkeri**
Pereion con tubérculos transversales alargados. Pleotelson con dos pares de tubérculos submedianos, seguidos por un solo tubérculo medio. Mandíbula sin verdadera "lacinia mobilis" **anandalei**

DESCRIPCION DE LA ESPECIE

Sphaeroma serratum (Fabricius), 1787.

Sinonimia (según Jacobs, 1987):

Oniscus serratus Fabricius, 1787.

Cymothoa serrata Fabricius, 1793; Leach, 1814; Leach, 1815.

Sphaeroma cinerea Bosc, 1802; Latreille, 1802; Latreille, 1806; Risso, 1816; Audouin, 1826; Bosc (ed. Desmarest), 1830.

Sphaeroma siciliense White, 1847; Hansen, 1905.

Sphaeroma conglobator Pallas, 1766; Stebbing, 1910.

Sphaeroma podicipite (part.) Monod, 1913.

Sphaeroma adriaticum Verhoeff, 1943; Verhoeff, 1949.

Sphaeroma ischianum Verhoeff, 1943; Verhoeff, 1944; Verhoeff, 1949.

Sphaeroma foveolatum Verhoeff, 1943.

Sphaeroma aegaeum Verhoeff, 1949.

Sphaeroma dalmaticum Verhoeff, 1949.

Sphaeroma illyricum Verhoeff, 1949.

Material examinado: Febrero, 1964, Puerto de Mar del Plata, Provincia de Buenos Aires, 3 ejemplares. Septiembre, 1972, Puerto Belgrano, Bahía Blanca, Provincia de Buenos Aires, en paneles experimentales, 9 ejemplares. Julio, 1974, Puerto de Mar del Plata, Provincia de Buenos Aires, en paneles experimentales, 22 ejemplares, Mayo, 1977, Puerto de Mar del Plata, Provincia de Buenos Aires, en paneles experimentales, 14 ejemplares. Abril, 1977, Puerto Quequén, Provincia de Buenos Aires, en paneles experimentales, 25 ejemplares. Marzo, 1980, Puerto de Mar del Plata, Escollera Norte, Provincia de Buenos Aires, 30 ejemplares. Mayo, 1980, Playa Torreón del Monje, Punta Piedras, Mar del Plata, Provincia de Buenos Aires, en tosca, 15 ejemplares. Septiembre, 1980, Club Náutico, Mar del Plata, Provincia de Buenos Aires, escolleras rocosas, 2 ejemplares. Abril, 1982, Puerto Ingeniero White, Bahía Blanca, Provincia de Buenos Aires, 1 ejemplar. Mayo, 1985, Puerto de Mar del Plata, Escollera Norte, Provincia de Buenos Aires, escolleras rocosas, 6 ejemplares.

Además ha sido observada gran cantidad de muestras correspondientes a los estudios ecológicos sobre balsa experimental realizadas desde 1964 hasta la actualidad. El material estudiado se encuentra depositado en el Laboratorio de Comunidades Bentónicas e Incrustaciones Biológicas del Instituto Nacional de Investigación y Desarrollo Pesquero.

Descripción: **Sphaeroma serratum** (Fig. 2b), posee cuerpo ovoide, largo casi el doble del ancho, la cabeza mantiene la misma relación largoancho. Ojos medianos compuestos, redondeados ubicados en el ángulo lateroposterior de la cabeza.

Los segmentos torácicos son semejantes en largo, los epímeros no se distinguen marcadamente y su punto de unión a los segmentos se visualiza

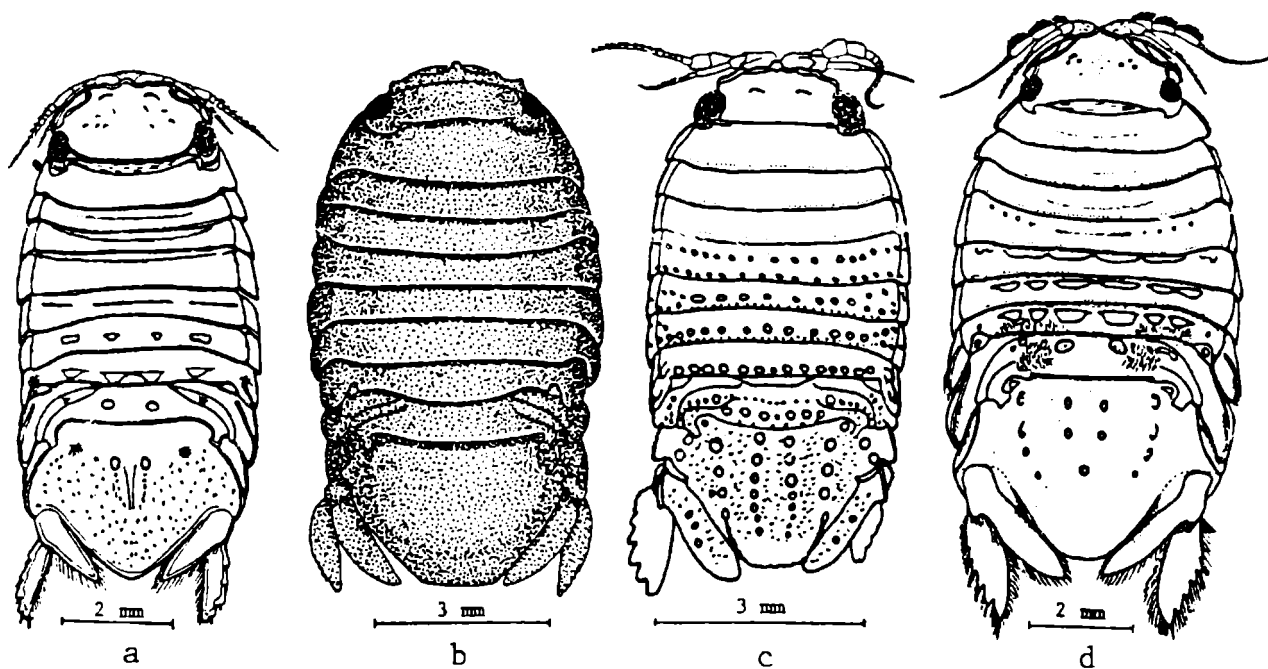


Figura 2.- a, *Sphaeroma terebrans*; b, *S. serratum*; c, *S. walkeri*; d, *S. anandalei* (a, c y d según Loyola e Silva, 1960)

en un área longitudinal a cada lado del segmento. Los ángulos posterolaterales de los segmentos terminan en un proceso angosto y agudo que se distingue más marcadamente en los cuatro primeros segmentos.

El pleon es angosto, semejante a los últimos pereionitos, se observan dos líneas suturales marcadas, interrumpidas en la parte media. El telson es liso y redondeado posteriormente.

Los apéndices torácicos pueden ser agrupados en tres series distintas. La primera de ellas está integrada por los pereiópodos 1, 2 y 3 que se caracterizan por ser los más delicados, poseen artejos alargados, delgados, isquio y mero ornamentados con numerosas sedas plumosas largas.

La segunda serie está compuesta por los pereiópodos 4 y 5, robustos, caracterizados por poseer artejos cortos, anchos y levemente lobulados y fuertes, ornamentados con sedas simples en todos sus artejos.

La tercera serie está formada por los pereiópodos 6 y 7, más estilizados que los de la serie anterior, con sedas cortas y densas principalmente en basis, ischio y mero. Es notable en estos dos pereiópodos el largo del propodo que alcanza su longitud máxima en el pereiópodo 7.

El pereiópodo 1 (Fig. 3) es muy semejante en las cuatro especies **Sphaeroma** del Atlántico Sudoccidental. Este presenta alrededor de 60 sedas plumosas largas, distribuidas en dos hileras en ischio. En mero presenta dos hileras distales de aproximadamente 25 sedas plumosas largas. En propodo se encuentra en su extremo distal una hilera de 15 sedas plumosas largas y 2 sedas quitinosas que también se encuentran en las otras especies del género. Se diferencia de **Sphaeroma anandalei** porque esta última posee sedas lisas en los tres primeros pereiópodos.

Los pereiópodos 2 (Fig. 4) y 3, semejantes al pereiópodo 1, poseen el

carpo mucho más largo, semejante al propodo, este último carece de la hilera de sedas plumosas largas en su extremo distal como así también de las 2 sedas quitinosas del pereiópodo 1.

Los pereiópodos 4 (Fig. 5) y 5 son semejantes a los de **Sphaeroma terebrans** en cuanto a su contextura general; se diferencia de éste por presentar mayor densidad de sedas simples en basis e ischio principalmente.

Los pereiópodos 6 y 7 (Fig. 6) poseen el propodo más largo que en **Sphaeroma terebrans** y **S. walkeri**, semejante a **S. anandalei**. En cuanto a las sedas se observa que son semejantes a las de **S. terebrans**, pero menos densas que en las de las otras especies, especialmente en mero, carpo y propodo.

Los pleópodos 1 y 2 (Fig. 8 y 9) y 3 son semejantes entre sí, siendo el pleópodo 1 el de menor tamaño. Basipodito subrectangular, más ancho que el largo del exopodito. Posee sedas simples en el borde externo-posterior e interno-superior. Los endopoditos son subtriangulares. Poseen sedas plumosas largas recorriendo el vértice distal en número aproximado de 24. Los exopoditos, subtriangulares, poseen un engrosamiento en el borde interno y presentan aproximadamente 40 sedas plumosas largas en el extremo distal acortándose hacia la base. El pleópodo 2, en los machos, lleva el estilete accesorio un poco más largo que el endopodito como en **Sphaeroma anandalei** y **S. walkeri**.

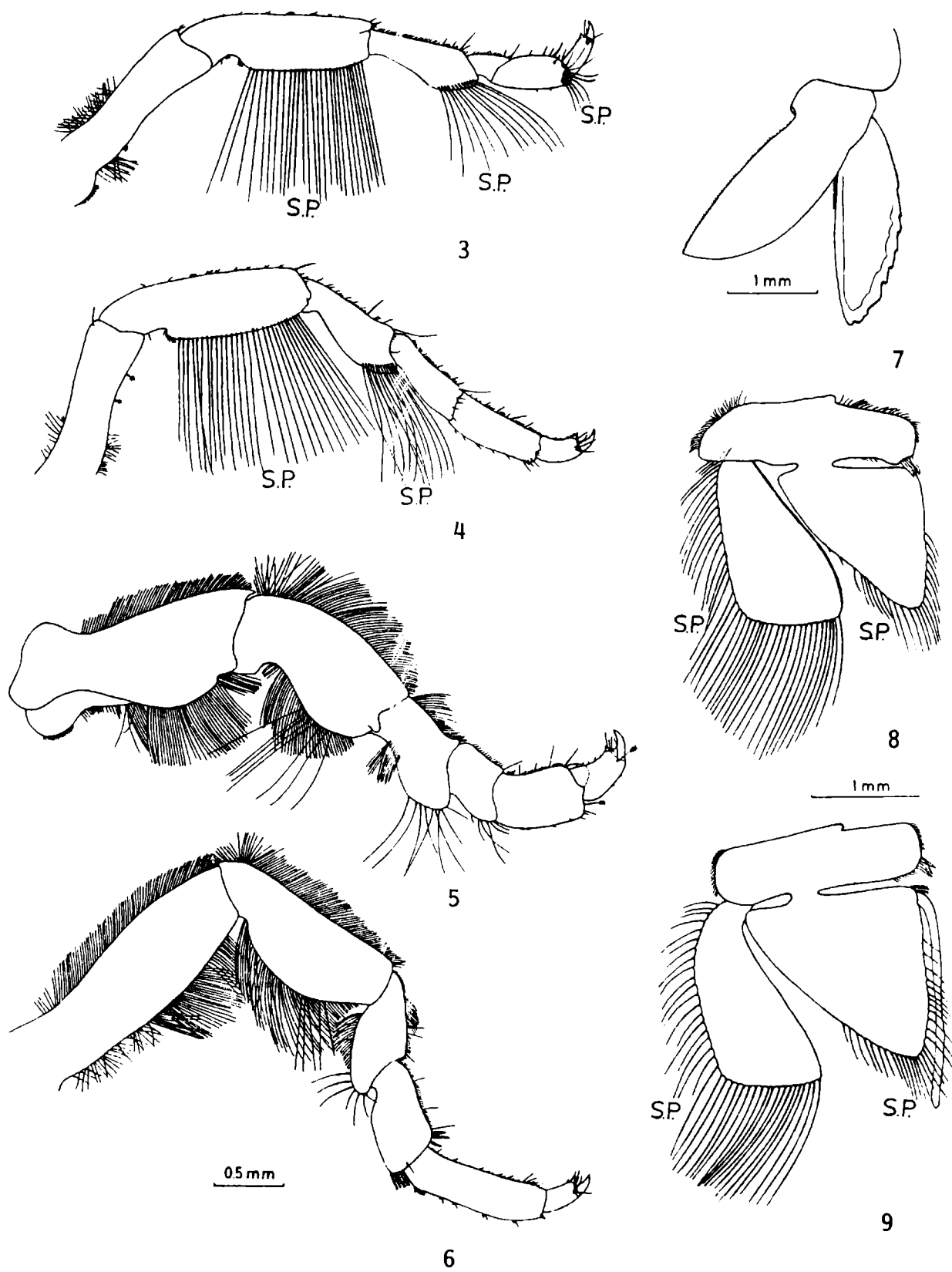
Los pleópodos 4 y 5 poseen 8 y 11 pliegues branquiales respectivamente.

El basipodito del urópodo (Fig. 7) emerge lateralmente de la parte media del telson y es inmóvil; endópodo adosado al borde del telson y libre en su extremo distal, con sedas simples muy cortas a lo largo de su borde interno. El exopodito, un poco más delgado como en el caso de **Sphaeroma terebrans**, posee el borde interno liso levemente convexo y el borde externo con 6 a 9 dientes que le confieren su aspecto aserrado. El número de dientes y el grado de aserrado del borde del exópodo depende del tamaño y sexo del ejemplar; posee sedas simples en sus bordes, mucho más cortas que en las otras especies mencionadas y termina en una punta levemente redondeada.

La antena 1 (Fig. 10) mide 2/3 del largo de la antena 2. El primer artejo es aplanado y robusto, el segundo redondeado y el tercero largo y delgado. El flagelo multiarticulado posee de 9 a 15 estetascos y mide 2/3 del largo total de la antena 1.

La antena 2 (Fig. 11) posee un pedúnculo de 5 artejos subiguales, siendo el tercero más alargado. Está provisto de distintos tipos de sedas: simples, quitinosas y sensoriales. El flagelo multiarticulado posee una hilera de sedas simples no muy largas en el extremo distal interno de cada artejo. Los artejos proximales son cortos y los distales alargados.

En cuanto a las piezas bucales, **Sphaeroma serratum** presenta mandíbulas robustas (Fig. 14) semejantes a las de **S. terebrans** y **S. anandalei**, con incisivos visibles y de color pardo oscuro, éstos no se unen como en **S. terebrans**. Con proceso multimicrodenticulado bien desarrollado y posee una hilera de sedas entre ambos procesos. Con verdadera "lacinia móbilis" en la mandíbula izquierda solamente. Palpo mandibular con tres artejos, el primero con sedas simples en ambos lados como en **S. anandalei**, el segundo



Figuras 3 a 9

Sphaeroma serratum: 3, pereiópodo 1; 4, pereiópodo 2; 5, pereiópodo 4; 6, pereiópodo 7; 7, urópodo; 8, pleópodo 1; 9, pleópodo 2; SP, sedas plumosas.

artejo con una hilera de aproximadamente 20 sedas plumosas y el tercero con 24 sedas plumosas siendo las dos distales de mayor tamaño como en **S. terebrans**.

La maxila 1 (Fig. 12) presenta la rama interna rectangular, afinándose hacia la base. Extremo distal oblicuo con 4 sedas plumosas dirigidas hacia adentro. Rama externa semejante a las de las otras tres especies, sin sedas aserradas.

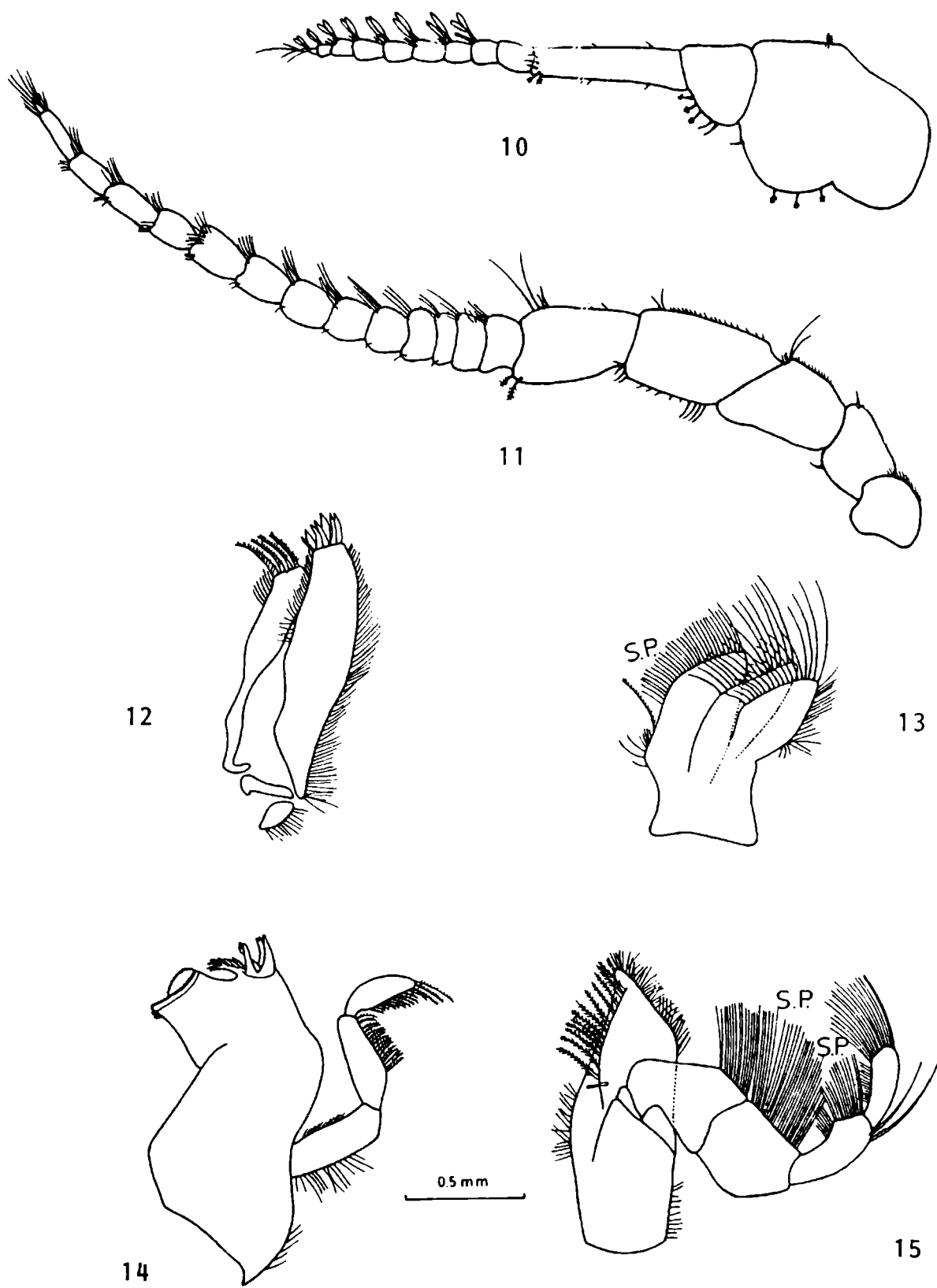
La maxila 2 (Fig. 13) presenta tres lóbulos laminares, el interno subrectangular con el ángulo distal interno más abierto que el ángulo distal externo. Lleva sedas plumosas en su margen interno, con una seda proximal mayor que las restantes, semejante en este aspecto a **Sphaeroma walkeri**. La forma subrectangular de este lóbulo puede considerarse intermedia entre la forma de éste en **Sphaeroma terebrans** y **Sphaeroma anandalei**. Los lóbulos medio y externo de forma subrectangular, poseen en su margen interno sedas aserradas con dentículos puntiagudos, como en las otras tres especies del género tratado; el lóbulo externo posee además en su margen externo sedas lisas y finas como en **Sphaeroma anandalei**.

El maxilipodio (Fig. 15) posee un protopodito rectangular y un epipodito subtriangular que termina en punta y posee sedas simples. El epipodito lleva un gancho en el margen interno lateral próximo a la base; en el margen dorsal lleva una hilera de aproximadamente 12 sedas plumosas. Palpo bien desarrollado, largo, con artejos sin lóbulos internos. El primer artejo es muy corto, el segundo y tercero anchos, el segundo con sedas plumosas largas en el margen interno distal, el tercero posee casi la totalidad de su margen interno con sedas plumosas. Los artejos 4 y 5 son notablemente más angostos. El cuarto posee sedas plumosas en el margen interno y sedas simples largas y cortas en el extremo distal externo. El quinto artejo posee sedas largas y finas en la porción distal. El maxilipodio de **Sphaeroma serratum** no se diferencia marcadamente de los maxilipodios de las otras tres especies consideradas.

ASPECTOS ECOLOGICOS

Sphaeroma serratum es una especie netamente costera; habita en la provincia de Buenos Aires en el piso mediolitoral rocoso de áreas naturales y portuarias. En aquellos sustratos que presentan suave pendiente se ubica en el horizonte superior del piso mediolitoral. En dicha zona suele encontrarse en altas densidades bajo piedras de mediano tamaño que le proporcionan un ambiente húmedo y poco iluminado durante la baja marea, propicio para el fototaxismo negativo de esta especie. En sustratos verticales como los que pueden encontrarse en áreas portuarias (pilotes, bloques, etc.) se ubica en el horizonte inferior del mediolitoral y horizonte superior del infralitoral. En los sustratos flotantes como boyas, embarcaciones y balsas experimentales, por lo general se ubica en la línea de flotación, por encima o entre las algas que configuran el típico cinturón algal.

En general muestra preferencia por las zonas de moda calma; de ahí



Figuras 10 a 15

Sphaeroma serratum: 10, antena 1; 11, antena 2; 12, maxila 1; 13, maxila 2; 14, mandíbula; 15, maxilipedio; SP, sedas plumosas.

su presencia en áreas portuarias y costas reparadas de los vientos SE. En áreas naturales se integra a la comunidad de **Branchydontes rodriguezi** - **Mytilus platensis**.

La dieta de **Sphaeroma serratum** es muy variada. En el área marplatense está comprendida en un 50 % por diatomeas representadas por los géneros **Lichmophora**, **Synedra** y **Gammatophora**. En menor medida pueden encontrarse cianofíceas, rotíferos, nematodos y ciliados del género **Zoothamnium**. Juntamente con estos rubros alimentarios ingiere detrito ubicándose de esta forma en los niveles tróficos N₂ y N₃. A su vez **Sphaeroma serratum** ingresa en la dieta del decápodo **Cyrtograpsus angulatus** y del pez **Hypleurochilus fissicornis** (Bastida y L'Hoste, 1976).

POLICROMATISMO

Los individuos de la población de **Sphaeroma serratum** de las áreas bonaerenses relevadas presentan distintos patrones de coloración. A través de ellos pueden reconocerse fácilmente los principales tipos descritos por diversos autores para las poblaciones del Hemisferio Norte.

Basándonos en los patrones de coloración definidos por Consiglio y Argano (1966) y analizando un total de 300 ejemplares, vemos representados nueve tipos de coloración entre los que se distinguen con mayores porcentajes las formas **viridiscens-discretum** (27 %), **aurianticum-variegatum** (21 %), **aurianticum-discretum** (17 %), **viridiscenslunulatum** (15 %) y **discretum** (10 %); las formas **viridiscens-lineatum** (7 %), **variegatum** (2 %), **nigrum** (0,3 %) y **lineatum** (0,3 %), se encuentran representados en porcentajes menores. Algunos individuos presentan un patrón de coloración que no coincide con aquellos conocidos y sólo un análisis más profundo permitirá corroborar si pertenecen a algunos de los tipos ya descritos o si son formas propias de las costas bonaerenses.

DISCUSION

La importancia de la presencia de **Sphaeroma serratum** en la provincia de Buenos Aires, va más allá de la mera ampliación de su distribución geográfica ya que esta especie se ha integrado exitosamente a las comunidades mediolitorales rocosas de la zona, mostrando además una fuerte tendencia a ampliar su distribución a otros puntos de las costas argentinas.

Este hecho plantea el interrogante del mecanismo de propagación empleado por la especie y el tiempo transcurrido desde su primer asentamiento en el área.

Es de suponer que **Sphaeroma serratum**, al igual que **Sphaeroma walkeri** y otras especies de invertebrados marinos ha sido introducido a través del transporte pasivo por medio de embarcaciones de ultramar, formando parte de sus comunidades incrustantes. La posibilidad de que **Sphaeroma serratum**

integre comunidades incrustantes está corroborada por los datos obtenidos hasta el presente en los estudios de incrustaciones biológicas de diferentes puertos argentinos. Además, debe considerarse que el asentamiento inicial de esta especie se centralizó en áreas portuarias y como paso secundario colonizó áreas rocosas naturales aledañas.

Las primeras observaciones de este Sphaeromatidae en el puerto de Mar del Plata se remontan al año 1964 cuando se inician los estudios sobre comunidades incrustantes. Para esa fecha este isópodo estaba bien representado en casi todos los sectores portuarios, pero con el correr de los años y el incremento de la contaminación, las poblaciones aumentaron notablemente y fueron invadiendo áreas que ocupaban otras especies bentónicas.

Sphaeroma serratum no suele ser observado en los paneles experimentales durante las primeras etapas de desarrollo de la comunidad incrustante. Generalmente suele integrarse a la misma una vez que ésta alcanza cierto grado de evolución. Tampoco se observa en paneles experimentales con pinturas antifouling total o parcialmente eficaces, sin poder definir si esta ausencia se debe a la acción tóxica que puede ejercer la pintura sobre el film inicial, del cual se alimenta, o por los requerimientos ecológicos mencionados anteriormente.

A partir de la década del 70 se observan fenómenos ecológicos de interés en virtud del incremento de la contaminación en toda la zona costera y el aumento paralelo de las poblaciones de **Sphaeroma serratum** en el área portuaria. Uno de estos fenómenos es el claro desplazamiento de la población del decápodo **Cyrtograpsus angulatus** y **C. altimanus** del área portuaria por **Sphaeroma serratum** que ocupa los niveles del horizonte superior del mediolitoral. Por otra parte, este isópodo comienza a colonizar las áreas rocosas naturales de la zona marplatense como es el caso de Punta Piedras, Punta Canteras y Cabo Corrientes.

Este proceso de colonización iniciado en el área portuaria y luego extendido hacia otras zonas naturales ha sido también registrado en otras especies como el caso de los cirripedios **Balanus amphitrite**, **Balanus trigonus** y **Balanus glandula**.

Otro mecanismo menos frecuente, de propagación de **Sphaeroma serratum**, estaría vinculado con el hábito de colonizar maderas flotantes que han sido atacadas por organismos perforante (Teredinidae). Este isópodo suele utilizar las galerías, surcos y orificio de los maderos como habitáculos, una vez extinguida la población de Teredinidae (Bastida, comunicación personal). De esta forma podrían ser transportados a grandes distancias por acción de las corrientes marinas.

Cabe señalar que, hasta el presente, **Sphaeroma serratum** no ha sido citado para Brasil y Uruguay, mientras que en Argentina aún no ha colonizado la costa patagónica. Relevamientos efectuados en 1980 sobre las comunidades incrustantes de Puerto Madryn han demostrado la ausencia de este isópodo. Debe tenerse en cuenta que las playas arenosas, tan extensas en todo el Atlántico Sudoccidental, constituyen una barrera natural que retardaría su distribución latitudinal.

La escasez de fondos duros en la zona marplatense y el notable desarrollo que han adquirido las poblaciones de este isópodo hace que en

muchos sectores la densidad de organismos sea muy elevada. Es así que en zonas de suave pendiente, con rocas sueltas que forman oquedades y retienen agua, **Sphaeroma serratum** puede formar masas compactas de hasta 10.000 cm³. Este comportamiento obedece al tigmotaxismo que caracteriza a esta especie y a otras del mismo género actuando además como eficaz estrategia en la prevención de fenómenos de desecación durante la bajamar. En sustratos verticales con escurrimiento de agua, los requerimientos de humedad de este isópodo quedan claramente expresados por la ocupación de niveles inferiores del mediolitoral y su extensión hasta niveles superiores del infralitoral, con máximas concentraciones entre 0,5 m y 1 m de profundidad, desapareciendo totalmente a partir de los 2 m. También emplea como mecanismo contra la desecación los caparazones de ejemplares muertos de las distintas especies de **Balanus** que integran la comunidad, las que utiliza frecuentemente como habitáculo.

Es evidente que **Sphaeroma serratum**, por sus características eurioicas, ha logrado adaptarse exitosamente en distintos sectores de la provincia de Buenos Aires, llegando a desplazar, aunque sea parcialmente, algunas especies bentónicas locales con las cuales compite. Esta competencia es tanto espacial como trófica, lo que se ve favorecido por la ausencia de otras especies del género **Sphaeroma**, situación distinta a la que tiene lugar en Brasil, costas del Caribe y costa Atlántica de Estados Unidos de Norteamérica, donde suelen convivir distintas especies del mismo género.

La repetición de ciertos patrones de coloración presentes en las poblaciones europeas indicaría su origen y -la falta de nuevos tipos de coloración su reciente presencia en las costas del Atlántico Sudoccidental.

La presencia de juveniles y adultos activamente reproductivos en la población, indica el exitoso desarrollo de **Sphaeroma serratum** en las costas del Atlántico Sudoccidental.

BIBLIOGRAFIA

Argano, R. y Consiglio, C, 1967.- Variabilità in popolazioni di **Sphaeroma serratum** della costa di Provenza. **Ist. Lomb. Acc. Sci. Lett. Rendiconti (B)** 101: 3-18.

Argano, R. y Consiglio, C, 1968.- Aspetti della variabilità di **Sphaeroma serratum** in Puglia. **Ist. Lomb. Acc. Sci. Lett. Rendiconti (B)**, 102: 29-42.

Bastida, R., 1971.- Las incrustaciones biológicas en las costas argentinas. La fijación mensual en el Puerto de Mar del Plata durante tres años consecutivos. **Corrosión y Protección**, 2 (1): 1-17.

Bastida, R. y L'Hoster, S. 1976.- Relaciones tróficas de las comunidades incrustantes (fouling) del Puerto de Mar del Plata. **LEMIT-Anales**, 3: 159-203.

Bastida, R. y Brankevich, G., 1980.- Estudios ecológicos preliminares sobre las comunidades incrustantes de Puerto Quequén (Argentina). **Proc. V Congreso Int. de Corrosión marina e Incrustaciones**, Barcelona, España, II: 113-138.

- Bastida, R. y Brankevich, G., 1982.- Estudios ecológicos sobre las comunidades incrustantes de Puerto Quequén (Argentina) II. Características del macrofouling. **CIDEPINT-Anales**: 156-193.
- Bastida, R., Trivi, M., Bastida, V.L. y Stupak, M., 1977.- Aspectos ecológicos de las comunidades incrustantes ("fouling") del puerto de Mar del Plata, período 1973/74. **LEMIT-Anales**, ser. II, (357): 121-201.
- Brankevich, G., Bastida, R. y Martínez D., 1985.- Estudios ecológicos sobre las comunidades incrustantes de la Central Eléctrica Necochea (Puerto Quequén, Argentina). **CIDEPINT-Anales**: 172-239.
- Consiglio, C., Argano, R., 1966.- Polimorfismo e variabilità in **Sphaeroma serratum** (Crustacea, Isopoda) **Arch. Zool. Ital.**, 51: 47-49.
- Consiglio, C., Argano, R., 1968.- The distribution of monomorphic populations in **Sphaeroma serratum** (Isopoda). **Crustaceana**, 14, Part. 2: 127-142.
- Charmantier, G., 1974.- Le cycle biologique de **Sphaeroma serratum** (Fabricius, 1787) (Crustacea, Isopoda, Flabellifera) dans l'étang du Than (Golfe de Lion). **Vie Millieu**, 24, fasc. 2, ser. A: 285-300.
- Giambiagi, D., 1922.- Cuatro nuevos isópodos de la Argentina. **Physis**, 5 (20): 230-244.
- Hoestland, H., 1964.- Comparaison entre des populations polychromatiques des Spheromés (Crustacés Isopodes) des côtes Est de l'Océan Atlantique et de l'Océan Pacifique. **Extrait des Mer. Soc. Sc. Nat. et Mat. de Cherbourg**, 51, 6^e serie: 32-42.
- Hoestland, H., 1964.- Examen comparé de races polychromatiques de Spheromés (Crustacés Isopodes) des côtes Atlantique européenne et pacifique américaine. **Verh. Internat. Verein Limnol.**, 15: 871-878.
- Holtius, L., 1949.- The Isopoda and Tanaidacea of the Netherlands, including the description of a new species of **Limnoria**. **Zool. Meded.**, 30: 163-190.
- Jacobs, B.J.M., 1987.- A taxonomic Revision of the european, mediterranean and NW African species generally placed in **Sphaeroma** Bosc, 1802 (Isopoda; Flabellifera; Sphaeromatidae). **Zoologische Verhandelingen**, (238): 1-71.
- Kensley, B., 1978.- Guide to the Marine Isopods of Southern Africa. **Rustica Press** (PTY) Ltd. Wynberg, Cape: 1-173.
- Kensley, B., 1984.- The Atlantic Barrier Reef Ecosystem at Carrier Bow Cay, Belize, III: New Marine Isopoda. **Smithsonian Contributions to the Marine Science**, (4): 1-81.
- Kuhne, H., 1971.- The identification of Wood-Boring crustaceans (with reference to their morphology, systematics and distribution). **E.B. Gareth and S.K. Eltringham Ed.: Marine Borers, fungi and fouling organisms of wood. Proc. OECD Workshop**, 27 th March-3rd April 1968. OECD, Paris: 65-88.
- Lejuez, R., 1966.- Comparaisons morphologique, biologique et génétique de quelques especes du genre **Sphaeroma** Latreille (Isopodes: Flabelliferes). **Arch. Zool. exp. gén.**, 107 (4): 468-667.

- Loyola e Silva, J., 1960.- Sphaeromatidae do litoral Brasileiro (Isopoda-Crustacea) **Bol. Univ. Paraná Zoología, (4):** 1-182.
- Mak, P.M.S., Huang Z.G. y Morton, B.S., 1985.- **Sphaeroma walkeri** Stebbing (Isopoda Sphaeromatidae) introduced into and established in Hong Kong. **Crustaceana** **49** (1): 75-82.
- Menzies, R. y Glynn, P., 1968.- The common marine isopods crustacea of Puerto Rico. **A handbook for Marine Biologists. Studies on the fauna of Curacao and other Caribbean Islands, 27:** 1-133.
- Naylor, E., 1972.- British Marine Isopods. Key and Notes for the identification of the species. **Academic Press London and New York:** 1-86.
- Pires, A.M.S., 1982. Sphaeromatidae (Isopoda Flabellifera) da zona entre-marés e fundos rasos dos Estados de Sao Paulo e Rio de Janeiro. **Bolm. Inst. oceanogr.,** Sao Paulo **31** (2): 43-55.
- Richardson, H., 1905.- A monograph on the isopods of North America. **Bull. U.S. natn, Mus.** **54:** 1-727.
- Schultz, G., 1969. How to know the marine isopods crustaceans. **WM C. Brow Company Publishers:** 1-359.

**RELACION ENTRE LA FIJACION DE MICRO Y MACRO
"FOULING" Y LOS PROCESOS DE CORROSION
DE ESTRUCTURAS METALICAS**

M. Stupak*, M.C. Pérez Y A. Di Sarli*****

- * Responsable de Area Incrustaciones Biológicas del CIDEPINT y Miembro de la Carrera del Personal de Apoyo del CONICET.**
- **Becaria de Perfeccionamiento de la CIC.**
- ***Miembro de la Carrera del Investigador Científico de la CIC.**

SUMMARY*

The substrate colonization process causes two important problems of biodeterioration, one arising from the microorganisms metallic substrate interactions (bacteriological corrosion) and the other due to the accumulation of the biological fouling.

In spite of the close relation between biological and electrochemical processes these have been studied independently, so as, taking them like a whole problem such as occur in the nature.

The aim of this review is to contribute to the knowledge of the sequence of events that takes place when a metallic substrate is submerged in sea water. With this objective numerous data corresponding to different branches of the science (biology, chemical engineering, chemistry) have been gathered.

Some of the topics treated are: a historical brief description, the steps of submerged substrates colonization (adsorption of organic materials, microorganisms colonization, their influence on the macrofouling), and the effects of biofouling on the corrosion processes (electrochemical reactions, influence of physicochemical and biological factors).

* Stupak, M, Pérez, M.C. and Di Sarli, A.- Settlement of micro and macrofouling with relation to the corrosion processes of metallic structures. CIDEPINT-Anales, 119-141 (1989).

INTRODUCCION

Los procesos de corrosión y "microfouling" comienzan al sumergir un sustrato en agua de mar [1-3]. El primer paso consiste en la adsorción de material orgánico (capa o película condicionante), continúa con la formación del "film" primario (constituido por bacterias, diatomeas, protozoos, detrito) y por último se produce la fijación de algas superiores e invertebrados [4-9]. Este proceso de colonización trae aparejados dos problemas simultáneos de biodeterioro [10]; el que surge de la interacción de los microorganismos con el metal (**corrosión microbiológica**) y el producido por la acumulación de los organismos fijados: **"fouling" biológico, "biofouling" o bioensuciamiento** [11].

Dichos procesos actúan aumentando el consumo de energía en la conducción térmica, en la fricción entre un líquido en movimiento y la superficie de un sólido y en la estabilidad del material modificando la velocidad de corrosión sobre superficies metálicas [12].

A pesar de la relación existente entre los procesos electroquímicos y biológicos tal como ocurren en la naturaleza la bibliografía demuestra que, en la mayoría de los casos, las investigaciones han sido encaradas en forma independiente por biólogos, físicos, químicos y/o ingenieros.

RESEÑA HISTORICA

Recién a fines del siglo XIX se sugirió la intervención bacteriana en los procesos corrosivos. En 1891, Garret [13] indicó que la acción corrosiva del agua sobre el plomo se debería al amoníaco producido por la descomposición bacteriana de materia orgánica y que las bacterias podían ser las responsables de la oxidación del amoníaco a nitrito o nitrato, incrementando de este modo la agresividad del medio.

En 1895 Beijerinck [14] descubrió la existencia de las bacterias que reducen sulfato a sulfuro. En 1910 Gaines [15] discutió la posibilidad que las bacterias sulfato reductoras, sulfato oxidantes y del hierro puedan corroer al hierro. Por ej. se aisló la bacteria **Galionella ferruginosa** en productos de corrosión de conductos de acero enterrados; las altas concentraciones de sulfuro y de materia orgánica en esos productos indicaban la presencia de sulfo bacterias.

En 1919 Ellis [16] y Harder [17] informaron la presencia de depósitos producidos por la acción de las bacterias del hierro en cañerías de agua.

En 1921, Grant, Bate y Myers [18] demostraron experimentalmente que, en condensadores de vapor, la velocidad de picado de los tubos de bronce era seriamente afectada por el amoníaco, provisto, probablemente, por la acción bacteriana.

En 1922-23, von Wolzogen Kühr y van der Vlugt [14] resaltaron la intervención que las bacterias sulfato reductoras (BSR) podrían tener en la corrosión de metales ferrosos. En 1934, estos mismos autores [19], postula-

ron que principalmente las bacterias anaeróbicas del género **Desulfovibrio** despolarizan el cátodo de la celda de corrosión y remueven el hidrógeno que se acumula sobre la superficie del hierro, promoviendo así la corrosión bajo condiciones anaeróbicas.

Legendre [20] en 1938 atribuyó la corrosión del hierro en condiciones marinas a las bacterias sulfato reductoras encontradas bajo organismos del "fouling" (vivos o muertos).

En 1942, Thomas [21] observó el crecimiento y acumulación de bacterias en cañerías de agua construidas en acero y propuso que aquéllas eran las causantes de la corrosividad del agua.

En 1959, Kalinenko [22] encontró colonias de bacterias sobre placas de aluminio, bronce y latón sumergidas en agua de mar natural y sugirió que tales colonias aceleran los procesos de corrosión metálica.

En 1960, Rozenberg y Ulanovskii [23] establecieron que, en agua de mar, las bacterias podían acelerar la corrosión del acero inoxidable al disminuir el efecto protector de la polarización catódica o bien retardarla por sedimentación de carbonato de calcio o hidróxido de magnesio sobre la superficie metálica.

PELICULA CONDICIONANTE, "FILM PRIMARIO" y "MACROFOULING"

Adsorción de material orgánico

Como se mencionara previamente, la inmersión en agua de mar de un sustrato sólido produce la adsorción inmediata de material orgánico disuelto, dando origen a la formación de la **película condicionante** [24-26]. Esta película se encuentra completamente formada al cabo de 2 horas, aunque se detectan cambios en las siguientes 6-8 horas [24].

La naturaleza química de la película no se conoce con total certeza, encontrándose en la bibliografía del tema diferentes opiniones acerca de la misma. Baier [5, 27, 28] la describió como una glicoproteína; otros autores sostienen que está compuesta por ácidos grasos y materiales lipídicos [29] o por sustancias húmicas macromoleculares [24, 25].

La película condicionante modifica las propiedades de la superficie sólida [24] alterando, por ej., las características de humectación de la misma [30] e influye en la fijación bacteriana; las bacterias no adhieren excepto que exista un "film" de macromoléculas biológicas preadsorbido. Marshall [31-33] ha postulado que el material orgánico acumulado en la interfase sólido/agua puede servir como fuente de alimento para las bacterias, creando así un ambiente más favorable para su crecimiento. Las propiedades originales de la superficie sólida son, a su vez, capaces de influir sobre la formación de la película condicionante.

El mecanismo de información a través de la película condicionante es aún poco conocido [5, 34]. Baier [28], sugiere que el carácter de las capas más externas de la película orgánica difiere en relación con las propiedades de la superficie subyacente; en apoyo de este concepto, McRitchie [35] ob-

servó que las proteínas se adsorben en mayor proporción sobre superficies hidrofóbicas que en hidrofílicas; Patat et al. [36] notaron que materiales de bajo peso molecular se adsorbían rápidamente sobre superficies pulidas y posteriormente eran reemplazados por moléculas de mayor peso molecular.

La **modificación de las propiedades de la superficie original** puede manifestarse como:

- a) **selectividad** en la adsorción de las moléculas orgánicas sobre un sustrato determinado y/o
- b) **cambios** en la conformación de la película adsorbida y/o
- c) **cambios** en los tiempos de adsorción [37].

Colonización de microorganismos

El acercamiento de las bacterias hacia la superficie se produce por medio de fuerzas de naturaleza fisicoquímica de atracción y repulsión (fuerzas de London-Van der Waals, movimiento browniano, atracción electrostática, interacciones hidrofóbicas) y seguidamente se establecen contactos por medio de polímeros extracelulares. Este proceso de fijación irreversible puede realizarse en forma permanente o temporaria y de manera específica o no específica [38-40].

En esta secuencia de eventos resultan de fundamental importancia las propiedades superficiales de las células y del sólido, los cambios eléctricos, la concentración de electrolitos disueltos, el tipo y la concentración de macromoléculas orgánicas disueltas, la temperatura, los procesos fisiológicos de las células (tales como la producción de polímeros extracelulares) y la movilidad celular.

Si bien la película condicionante modifica las propiedades originales de la superficie sólida existe, a través del tiempo, una variación del número de bacterias fijadas que depende de las características intrínsecas de cada superficie [5, 27, 34, 41-45]. Así, la velocidad de colonización y la densidad del "fouling" bacteriano sobre los metales depende de la ubicación de éstos en la serie galvánica [46]. Por ej., tomando el caso del cinc (menos noble) y del acero, la tendencia a la formación de la biopelícula es máxima sobre el cinc. Por lo tanto, como la velocidad de formación de la biopelícula está influida por la electronegatividad del metal, la polarización catódica del acero acelera el "microfouling" [47].

El desarrollo de una comunidad de organismos incrustantes sobre superficies sumergidas, es un proceso secuencial iniciado con la formación de un **"film" primario**, llamado también **"film" inicial, biopelícula** o **"microfouling"** [7, 47]. Este "film" está compuesto por una intrincada asociación de microorganismos, sus productos de secreción y partículas de materia orgánica e inorgánica. Entre los organismos predominantes están las bacterias y diatomeas que producen abundante material mucilaginoso [48-60], protozoos, dinoflagelados, hongos y esporas de algas [46, 61, 62].

La colonización inicial es un proceso selectivo. Según Marshall [40].

la primera colonización bacteriana en medio marino, que produce grandes cantidades de ácidos polisacáridos, puede proporcionar una superficie aprovechable para la subsiguiente colonización microbiana. Los primeros microorganismos que llegan al sustrato son pequeñas bacterias en forma de bastón de menos de 0,8 μm de longitud, que se asientan durante las primeras horas de inmersión. En las siguientes 6-8 horas lo hacen formas de mayor tamaño (cocoidales, espiraladas), pertenecientes a los géneros **Pseudomonas, Achromobacter, Flavobacterium**. Al cabo de 24 horas de exposición se hallan bacterias pediceladas y en forma de capullo, tales como **Caulobacter** e **Hyphomicrobium**, así como las primeras diatomeas y protozoos [6,7].

Influencia del "film" primario sobre el "macrofouling"

No existe un criterio universal acerca de la forma en que la biopelícula puede influir sobre la fijación de los organismos del "macrofouling" [63,64]. Algunos investigadores [58, 65-70], han sugerido que su presencia sobre una superficie es un prerrequisito para el proceso de fijación. Otros [64, 71-81], han observado que las larvas de varios organismos sedentarios pueden fijarse sobre superficies limpias o recién sumergidas, por lo que, si bien la presencia del "film" primario no sería necesaria para la fijación de las larvas, sí puede facilitarla.

Young y Mitchell [69] consideran que el "film" microbiano primario juega un doble rol en la fijación de las larvas del "fouling"; los microorganismos y sus productos de excreción atraen las larvas y también pueden actuar como iniciadores o disparadores de la metamorfosis. Las larvas no sufrirán metamorfosis sin el sustrato microbiano adecuado. En base a sus experiencias concluyeron que tanto la composición como la densidad de la población bacteriana son factores importantes para la obtención de una superficie favorable para la fijación y la metamorfosis de los organismos que se incrustan.

Clasificación del "macrofouling"

De acuerdo con la consistencia de los organismos que lo integran, el "macrofouling" se puede clasificar en:

a) **"Fouling" blando:** comprende aquellos organismos incrustantes flexibles, sin caparazón; incluye la mayoría de las especies de algas y animales blandos como ciertas esponjas, hidroides, anémonas, algunos briozoos y tunicados.

b) **"Fouling" duro:** está constituido por animales que poseen un fuerte esqueleto calcáreo en forma de caparazón laminar o tubular; por ej., cirripedios, serpulidos, moluscos bivalvos, briozoos calcáreos, etc.

En el Cuadro I se sintetizan las etapas de la colonización de un sustrato sumergido en el mar. El proceso se realiza en forma continua y el tiempo

CUADRO I

SECUENCIA DE EVENTOS EN LA FORMACION DEL "FOULING" MARINO

Inmersión del metal en agua de mar

+

Adsorción del "film" orgánico macromolecular
(película condicionante)

+

Formación del "film" primario
(bacterias, diatomeas, protozoos)

+

Fijación de larvas de organismos incrustantes
macroscópicos (cirripedios, poliquetos, etc.)

+

Desarrollo de las comunidades de macroorganismos

requerido para el mismo depende de la zona geográfica y de las características del medio.

EFFECTOS DEL "FOULING" SOBRE LA CORROSION

Mientras los mecanismos y aspectos ecológicos relacionados con el "fouling" marino microbiano son bastante conocidos [82, 83], la asociación de los mismos con la corrosión metálica es muy compleja y está muy poco clarificada.

La **corrosión por acción bacteriana** puede tener lugar por distintas vías:

a) **acción directa** debida, por ej., a la producción de sustancias corrosivas tales como sulfuro de hidrógeno, amoníaco, ácidos orgánicos e inorgánicos, etc.

b) **acción indirecta**, debida al metabolismo bacteriano, sea por sus productos de reacción (que actuarían como despolarizantes o catalizadores) o por productos intermedios del ciclo metabólico [14, 84-86].

Reacciones de corrosión

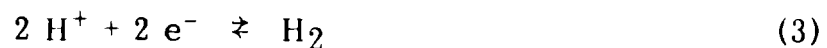
Consideradas en forma global, las reacciones primarias o fundamentales, por ej. en el caso del acero que se corroe libremente, incluyen la **reacción anódica** (1):



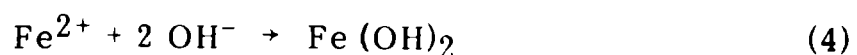
la **reacción catódica** en medio neutro o alcalino (2):



o en medio ácido (3):



que implican un aumento de la alcalinidad en el cátodo y finalmente, la formación de productos de corrosión **cuando las especies catódicas y anódicas se encuentran y reaccionan** (4):



Factores que influyen sobre la corrosión

a) Fisicoquímicos

No se sabe con certeza si el "fouling" promueve, acelera o retarda la corrosión, pero sí que este proceso es afectado por factores fisicoquímicos tales como:

a) Las **sustancias poliméricas extracelulares** producidas por los microorganismos se asemejan a polielectrolitos, por lo que pueden favorecer la reacción catódica.

b) El efecto de los microorganismos a través de la **formación de celdas de aireación diferencial** sobre la superficie metálica. Por ej. colonias de bacterias que al respirar generan diferencias entre la concentración de oxígeno de su microambiente y la correspondiente al área circundante, dan lugar a diferencias de potencial con circulación de corrientes de corrosión.

c) Los **cambios químicos en la interfase metal/solución** debidos a la actividad metabólica, por ej. cambios en el pH, liberación de metabolitos, etc., que acelerarán los procesos de corrosión.

d) La **remoción de los productos de corrosión**. Por ej. una comunidad puede remover los productos de corrosión del metal en áreas anódicas o utilizar el hidrógeno formado en áreas catódicas, lo cual dará lugar a reacciones de corrosión electroquímica con disolución del metal. Estas podrían ser consideradas como despolarizaciones anódicas o catódicas que sostendrán las corrientes de corrosión [12, 84, 87, 88].

e) La **naturaleza del metal** y los **niveles de presión** tanto interna como externa a que está sometido el metal [89].

Dentro de las condiciones físicas que afectan la corrosión merece mencionarse que si la relación área catódica/área anódica es muy grande, situación que se produce al formarse un defecto en cualquier tipo de recubrimiento protector, la reacción anódica (en el metal expuesto) conducirá a una rápida y severa corrosión localizada. El "fouling" puede acelerar tal proceso al generar defectos en los recubrimientos superficiales dando lugar, por ejemplo, a la formación de celdas de aireación diferencial cuando se fijan cirripedios o rizoides algales, que favorecen la corrosión por picado o fracturas por corrosión fatiga [90].

b) Biológicos

b.1) Formación de celdas de concentración

Las celdas de concentración de oxígeno inician la corrosión al crear una diferencia en el nivel de oxígeno disuelto entre dos puntos de la superficie metálica; el área con mayor concentración de oxígeno actúa como cátodo mientras que la de menor concentración lo hace como ánodo. Tales celdas pueden formarse en zonas altamente aireadas (por ejemplo, las de

salpicado) y también en aquéllas deficientes en oxígeno (debajo del "fouling" o del sedimento) generadas por la actividad respiratoria bacteriana [91], con producción de ácidos orgánicos de actividad corrosiva provenientes de la degradación oxidativa de las cadenas hidrocarbonadas [92, 93], desarrollo de asociaciones microbianas bajo la forma de tubérculos [94] o remoción de determinados átomos del metal por actividad enzimática extracelular [95]. Experimentalmente se han registrado desde reducidos niveles de tensión de oxígeno (inferiores al 10 % del valor de saturación) debajo de anémonas hasta valores próximos al 40 % de saturación debajo de colonias de tunicados, con valores intermedios del 25-40 % de saturación debajo de las bases de colonias de hidroides [96]. Por lo tanto, es probable que las celdas de concentración de oxígeno se puedan crear también cuando la cubierta del "fouling" es discontinua o entre dos especies fijadas en zonas adyacentes [97].

Otras celdas de concentración capaces de iniciar la corrosión incluyen: celdas de iones metálicos o de sales neutras o de pH. La mayoría de éstas pueden ser originadas por los organismos del "fouling". Con respecto al pH, pueden alejarlo del valor normal del agua de mar (8,1), ya que valores extremos de pH de 1,8 y 10,9 han sido encontrados bajo algas del "microfouling" [96]. Asimismo, valores entre 7,45 y 4,45 fueron medidos debajo de anémonas (por ej. *Metridium senile*) pero no debajo de hidroides y tunicados [97]. En contraste, varias especies algales han mostrado elevar el pH normal del agua de mar en más de dos unidades y luego bajarlo a 1,8 cuando se descomponen [98-102].

También se sabe que algunas bacterias aeróbicas pueden incrementar la corrosión metálica al producir ácido sulfúrico [103] y otras la despolarización de sitios anódicos [104, 105]. Tal tipo de despolarización ha sido encontrada también en cultivos del alga cianofita *Oscillatoria* sp. [96].

b.2) Efecto barrera del "fouling"

Algunos autores [106-109] afirman que la fauna viva con caparzones calcáreos parece no afectar la corrosión de metales pero que los organismos muertos estimulan el ataque localizado; otros [89, 110-112], sostienen que el "biofouling", fundamentalmente aquél en el que están presentes caparzones duros, reduce el ataque del acero al disminuir la velocidad relativa del agua que lleva el oxígeno disuelto hasta la superficie metálica y al actuar como una barrera para la difusión del oxígeno a los sitios catódicos. Sobre éstos últimos, también se pueden depositar carbonato de calcio e hidróxido de magnesio, que proveen una barrera semejante a la del "biofouling" [2].

El efecto **protector** de la cubierta de "fouling" [112, 113], disminuye apreciablemente cuando es **suficientemente gruesa** (y bioactiva) como para excluir el oxígeno de la superficie del metal y generar, en la interfase metal/película de "fouling" un medio anaeróbico controlado, al igual que el proceso de corrosión, por las bacterias sulfato reductoras (BSR) [96, 103]. Freeman [111], demostró que dicho proceso adquiere un nuevo estado esta-

cionario al formarse una capa de sulfuro cuya velocidad de crecimiento puede alcanzar los $70 \mu\text{m}\cdot\text{año}^{-1}$ y que la combinación del nivel natural de ion sulfato en agua de mar con la fuente de alimentos orgánicos del "fouling", provee las condiciones necesarias para que el proceso bacteriano continúe durante varios años.

b.3) Corrosión bajo condiciones aneróbicas

La corrosión anaeróbica debajo del "fouling" marino es un fenómeno complejo y está afectada por los diferentes macroorganismos que crecen o declinan. Por ej., el crecimiento activo de **Enteromorpha** (alga verde) puede balancear, en virtud de la fotosíntesis, las condiciones favorables para el desarrollo de las BSR y, en consecuencia, reducir la corrosión [96]. El oxígeno producido fotosintéticamente en agua de mar natural y el oxígeno hecho burbujear artificialmente en soluciones de cloruro de sodio inducen la misma velocidad de ataque sobre el acero [114]; estos y otros hechos implicarían que los constituyentes no biológicos del agua de mar, particularmente el oxígeno disuelto, predominan en las reacciones de corrosión. Asimismo, el ataque de las BSR originado, en muchos casos, por marcados cambios en la composición del agua de mar, principalmente un bajo contenido de oxígeno disuelto, una alta disponibilidad de sulfato y el estancamiento de productos sulfurados sobre la superficie del metal, indicaría que la corrosión inducida por las BSR en agua de mar estaría influida más por las condiciones en el seno de la misma que por las existentes en la interfase metal/película de "fouling" [115].

El clásico mecanismo de corrosión por despolarización catódica incrementado por estas bacterias [116-123], propone que bajo condiciones anaeróbicas las BSR utilizan, mediante la acción de una enzima (hidrogenasa), el hidrógeno producido por la reacción catódica, estimulando así dicha reacción [124-129]. Los sistemas productores de enzima hidrogenasa no están restringidos a los microorganismos, ya que han sido encontrados en **Ulva lactuca**, **Ascophyllum nodosum**, **Porphyra umbilicalis**, **Porphyridium cruentum** y en algunas algas cianofitas [130, 131]. Por lo tanto, estas algas podrían incrementar la corrosión por el mismo camino.

Otros mecanismos para explicar la corrosión por BSR involucran agentes corrosivos tales como sulfuro de hierro, iones sulfuro y azufre elemental, producidos durante el metabolismo bacteriano [132-139].

Los compuestos sulfurados, y particularmente el sulfuro de hidrógeno, liberados por las BSR, pueden tener un severo efecto acelerador sobre la **corrosión de aleaciones base cobre**, como se observa frecuentemente cuando estas aleaciones son expuestas al agua de mar poluida. Las películas formadas por los productos de corrosión sulfurados que reemplazan al "film" más común de carbonato de calcio son catódicas respecto de la aleación subyacente y aptas para promover el picado en las inevitables discontinuidades de tales "films". Si bien los "films" de sulfuro protegen al sustrato del ataque por erosión o impacto contra objetos sumergidos en el medio, este ataque es menos importante que el picado para la

determinación, en condiciones de servicio, de la vida útil de estructuras construidas con esta aleación.

Otro tipo de bacterias encontradas en aguas poluidas llevan a la formación de compuestos amoniacaes que, cuando están en fase vapor, aceleran la corrosión de aleaciones base cobre y conducen a la rotura del material por corrosión fatiga, especialmente cuando el amoníaco se concentra por acumulación de gases no condensables.

En presencia de excesivas cantidades de sulfuro de hidrógeno, amoníaco o de ambos compuestos, ninguna aleación base cobre es suficientemente segura. Será necesario utilizar aleaciones base hierro o níquel que contengan altos porcentajes de cromo y molibdeno o bien emplear titanio. Estos materiales no se alteran ni aún en agua de mar con altas concentraciones de sulfuro de hidrógeno o amoníaco [140].

Si alguna de las aleaciones que posee propiedades "antifouling" se pone en contacto con áreas suficientemente grandes de metales menos nobles que reducen galvánicamente su velocidad de corrosión por debajo de un valor crítico, será mayor la probabilidad que se incruste.

La velocidad crítica ($\sim 50 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{día}^{-1}$) de liberación de cobre en aleaciones cobre-níquel, cuya corrosión les confiere propiedades antiincrustantes, es cinco veces mayor que la velocidad crítica ($10 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{día}^{-1}$) de lixiviación de cobre de las pinturas "antifouling" [140, 141].

No obstante, las **aleaciones cobre-níquel** son particularmente interesantes con respecto a sus propiedades "antifouling". Diversas experiencias con muestras de estas aleaciones conteniendo sólo cobre y níquel, indicaron que una composición con alrededor de 45 % de níquel fijaba la línea divisoria entre las aleaciones que se incrustaban y aquéllas que no. Sin embargo, para otorgar a la aleación una suficiente resistencia a la corrosión por erosión y al impacto contra objetos sumergidos, es necesario suplementar la presencia de níquel con el agregado de una adecuada cantidad de hierro. Desde el punto de vista de la resistencia al "fouling", la incorporación de 0,4 % de hierro a una aleación con 30 % de níquel la haría actuar como una aleación con 45 % de níquel, motivo por el cual no sería completamente resistente al "fouling"; en cambio, la adición de 1,2 % de hierro a la aleación con 10 % de níquel no afecta sus propiedades "antifouling".

Además de los productos sulfurados, las BSR generan compuestos fosforados altamente corrosivos y volátiles que, se cree, aumentan la disolución del metal en condiciones anaeróbicas. La evidencia experimental que demuestra la existencia de estos metabolitos ha sido suministrada por Iverson [85, 87] y por Iverson et al. [142, 143], quienes identificaron al fosforo de hierro (Fe_2P) como el producto de corrosión más importante después del sulfuro de hierro (FeS).

Si bien una película de "fouling" marino puede llegar a **proteger** al **acero** de los efectos acelerantes de la corrosión, al disminuir la velocidad relativa del agua respecto al sustrato, algunos organismos pueden **acelerar** el ataque de **algunas aleaciones** al evitar la llegada del oxígeno requerido para preservar la pasividad de la superficie metálica.

CUADRO II

ACCION DEL "FOULING" SOBRE LOS OBJETOS SUMERGIDOS

Cascos de barcos	Reduce la velocidad y aumenta el consumo de combustible; también incrementa la frecuencia de entradas a dique seco.
Equipos de sonido sumergidos	Reduce la sensibilidad y transmisión del sonido, disminuye la efectividad del sonar al aumentar los ruidos por cavitación. Las medidas de emisión y recepción de señales con transductores sumergidos "incrustados" muestra una reducción de sensibilidad axial entre 0 y 10 dB en el intervalo de frecuencias de 1 a 20 KHz.
Sistemas de cañerías en recipientes, plantas de energía eléctrica y de desalinización de agua	Reduce el diámetro interior de cañerías y por ende el flujo de agua; los organismos que se despegan (caparazones de mejillones) bloquean el flujo de agua en válvulas y en sectores donde la cañería se estrecha.
Superficies metálicas	Debajo de caparazones de cirripedios muertos tiene lugar corrosión por picado debido a la formación de celdas de concentración de oxígeno. Otras condiciones favorables para la corrosión son las generadas por productos metabólicos, particularmente óxidos y sulfuros. Las BSR promueven la corrosión anaeróbica.
Recubrimientos protectores	El "fouling" daña los recubrimientos en varias formas; por ej. cuando, por cualquier razón, el caparazón de un cirripedio pierde su adherencia al recubrimiento, la pintura base también puede reducir su adherencia al sustrato, debilitada por la acción de los productos metabólicos en el lugar de fijación; los filosos bordes de los caparazones penetran el recubrimiento a medida que los animales crecen exponiendo, eventualmente, la superficie metálica base (Fig. 1). Las pinturas son destruidas también por las bacterias del agua de mar que atacan a componentes del ligante.

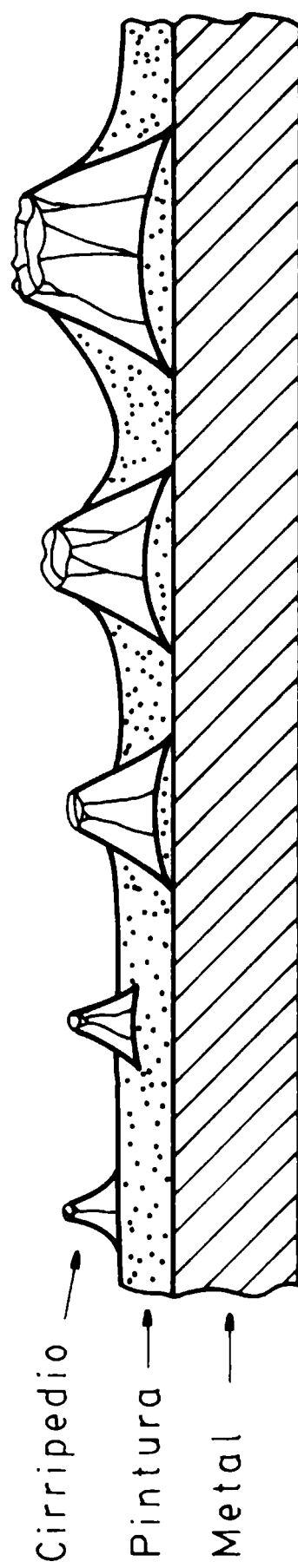


Figura 1

Deterioro de la película de pintura por fijación y crecimiento de Balanus [146]

El ataque, por debajo de la incrustación de organismos marinos, es común en aceros inoxidable; los más susceptibles son los aceros AISI 410 y los menos susceptibles los del tipo 317. Según se observó en experiencias realizadas con estos aceros, la corrosión se localiza debajo de cirripedios muertos y, en muy pocos casos, tiene lugar un ataque similar debajo de individuos vivos fijados sobre los mismos paneles. Evidentemente los efectos colaterales de las bacterias y otros productos de descomposición de los macroorganismos juegan un rol importante en la destrucción de la capa pasivante del metal en contacto con los organismos. En cambio, el titanio y las aleaciones base níquel con cromo y molibdeno permanecen prácticamente libres de cirripedios y otros organismos marinos [140].

La utilización de técnicas de polarización electroquímica permitieron a Horvath et al. [144] comprobar que además del efecto catódico, mencionado en la teoría de la despolarización catódica, existe un efecto anódico que es función del pH, de las condiciones reguladoras del medio y de la concentración de sulfuro ferroso presente. De acuerdo con estos resultados, se asigna a las BSR un papel indirecto, que sería el de estabilizar los sulfuros formados sobre el metal a través de una modificación del potencial redox.

Según Muraoka [145] las formas en que el "fouling" afecta a los objetos sumergidos puede resumirse en el Cuadro II.

CONSIDERACIONES FINALES

Los autores de la presente revisión bibliográfica pretenden que la misma sea una contribución al conocimiento de la compleja cadena de eventos que se suceden a partir del momento en que un sustrato metálico se sumerge en agua de mar.

Con este objetivo se han descripto, en forma sistemática y resumida, las distintas etapas ligadas a la formación de la película de "fouling" así como también sus posibles efectos sobre los procesos de corrosión del metal que le sirve de soporte.

Los métodos de prevención del "fouling" y de la corrosión, por su extensión e importancia merecerán, como parte insoslayable de la problemática representada por las interacciones existentes en los sistemas metal/organismos del "fouling"/elementos de prevención, un capítulo particular a desarrollar fuera del marco de esta revisión.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Comisión de Investigaciones Científicas de la Prov. de Buenos Aires y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas por el apoyo recibido para la realización de este trabajo.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Baier, R.E. **Adsorption of Microorganisms to Surfaces.** (Bitton, G. and Marshall, K.C., eds.), John Willey & Sons, New York, 59-104 (1980).
- [2] Boyd, W.K., Fink, F.W.- **Seawater Corrosion Handbook.** (Schumacher, M., ed.), NDC, New Jersey, USA, 1-106 (1979).
- [3] White, M.J., Sigeo, D.C., Hawkins, S.J., Bellinger, E.J., Hutchinson, S.J., Wilson, S.- **Proc. 6th Intern. Congr. Marine Corrosion and Fouling,** Marine Biology, Athens, Greece, 453-467 (1984).
- [4] Aleem, A.A.- **Hydrobiology,** 1, 40-58 (1957).
- [5] Baier, R.E.- **Proc. 3rd Intern. Congr. Marine Corrosion and Fouling,** National Bureau of Standards, Gaithersburg, MD, 633-639 (1972).
- [6] Corpe, W.A.- **Proc. 3rd Intern. Congr. Marine Corrosion and Fouling,** National Bureau of Standards, Gaithersburg, MD, 598-609 (1972).
- [7] Corpe, W.A.- **Effect of the Ocean Environment on Microbial Activities** (Colwell, R.R. and Morita, R.Y., eds.), University Park Press, Baltimore, MD, 397-417 (1974).
- [8] Neihof, R.A., Loeb, G.I.- **Proc. 4th Intern. Congr. Marine Corrosion and Fouling,** Antibes, Juan-Les-Pins, Francia, 393-396 (1976).
- [9] Woods Hole Oceanographic Institution.- **Marine Fouling and its Prevention,** U.S. Naval Inst., Annapolis, Maryland, 42-47 (1952).
- [10] Hueck, H.J.- **Biodeterioration of Materials. Microbiological and Allied Aspects.** (Walters, H. and Elphick, J., eds.) Elsevier Publishing Co. Ltd., 6-12 (1968).
- [11] Hadley, R.F.- **The Corrosion Handbook.** (Uhlig, H.H., ed.), Willey, New York and Chapman and Hall, London, 466-481 (1948).
- [12] Arvía, A.J.- **Reunión de Trabajo Argentino - Estadounidense sobre Biodeterioro de Materiales,** (CONICET-NSF), (AQUATEC Química S.A., ed., San Pablo, Brasil), INIFTA, La Plata-Argentina, 5-14 (1985).
- [13] Garret, J.H.- **The Action of Water on Lead.** (Lewis, H.K., ed.), London, (1891).
- [14] Rogers, T.H.- **Marine Corrosion** (Schreir, L.L., ed.), George Newnes Ltd., London, 206-230 (1968).
- [15] Gaines, R.H.- **Ind. Eng. Chem.,** 2, 128-130 (1910).
- [16] Ellis, D.- **Iron Bacteria.** London: Methuen (1919).
- [17] Harder, E.C.- **Iron Depositing Bacteria and their Geologic Relations.** Gov't. Printing Office, Washington, DC, (1919).
- [18] Grant, R., Bate, E., Myers, W.H.- **Inst. Engrs Australia Sydney Div.,** 8, (1921).
- [19] von Wolzogen Kühr. C.A.H., van der Vlugt, L.S.- **Water** (The Hague), 18, 147-165 (1934).

- [20] Legendre, R.- **Rev. Scientifique**, Paris, An. 76, 142-151 (1938).
- [21] Thomas, A.H.- **Waterworks and Sewage**, **89**, 367-372 (1942).
- [22] Kalinenko, V.O.- **Microbiologiya**, **28**, 698-702 (1959).
- [23] Rozenberg, L.A., Ulanovskii, I.B.- **Microbiologiya**, **29**, 521-523 (1960).
- [24] Loeb, G.I., Neihof, R.A.- **Applied Chemistry at Protein Interfaces**. (Baier, R.E., ed.), Adv. in Chem. Series 145, Amer. Chem. Soc., Washington, DC, 319-335 (1975).
- [25] Hunter, K.- **Limnol. Oceanogr.**, **25**, 807-822 (1980).
- [26] Neihof, R.A., Loeb, G.I.- **Proc. 3rd Intern. Congr. Marine Corrosion and Fouling**, National Bureau of Standards, Gaithersburg, MD, 710-718 (1972).
- [27] Baier, R.E.- **Applied Chemistry to Protein Interfaces**. (Baier, R.E., ed.), Adv. in Chem. Series 145, Amer. Chem. Soc., Washington, DC, 1-25 (1975).
- [28] Baier, R.E.- **Adhesion in Biological Systems**. (Manly, R.S., ed.), Academic Press, New York, 15-48 (1980).
- [29] Wangersky, P.J.- **Ann. Rev. Ecol. Syst.**, **7**, 161-176 (1976).
- [30] Baier, R.E., Shafrin, E.G., Zisman, W.A.- **Science**, **162**, 1.360 (1968).
- [31] Marshall, K.C.- **Interfaces in Microbial Ecology**. Harvard University Press, Cambridge, MA, (1976).
- [32] Marshall, K.C.- **Microbial Adhesion to Surfaces**. (Berkley, R.C.W., Lynch, J.M., Melling, J., Rutter, P.R. and Vincent, B., eds.), Ellis Horwood, Chichester, UK, 187-196 (1980).
- [33] Marshall, K.C.- **Bioscience**, **30**, 246-249 (1980).
- [34] Dexter, S.C.- **J. Colloid Interface Sci.**, **70**, 346-354 (1979).
- [35] MacRitchie, F.- **J. Colloid Interface Sci.**, **38**, 484-488 (1972).
- [36] Patat, F., Killman, E., Schliebener, C.- **Rubber Chem. Technol.**, **39**, 36-97 (1966).
- [37] Baier, R.E.- **Marine Biodeterioration: An interdisciplinary study**. (Costlow, J.D. and Tipper, R.C., eds.), Naval Institute Press, Annapolis, MD, 57-62 (1984).
- [38] Fletcher, M.- **Microbial Adhesion to Surfaces**. (Berkley, R.C.W., Lynch, J.M., Melling, J., Rutter, P.R. and Vincent, B., eds.), Ellis Horwood, Chichester, UK, 196-210 (1980).
- [39] Marshall, K.C., Stout, R., Mitchell, R.- **J. Gen. Microbiol.**, **68**, 337-348 (1971).
- [40] Marshall, K.C.- **Water Pollution Microbiology**. (Mitchell, R., ed.), John Wiley & Sons, V. 2, 51-70 (1978).
- [41] Fletcher, M., Loeb, G.I.- **Colloid and Interface Science**. (Kerker, M., ed.), Academic Press, New York, V. III, 459-469 (1976).
- [42] Fletcher, M., Loeb, G.I.- **J. Appl. Environ. Microbiol.**, **37**, 67-72 (1979).
- [43] Dexter, S.C., Sullivan, J.D., Williams, J., Watson, S.- **Appl.**

- Microbiol.**, **30**, 298-308 (1975).
- [44] Dexter, S.C.- **Proc. 4th Intern. Congr. Marine Corrosion and Fouling**, Antibes, Juan-Les-Pins, Francia, 137-144 (1976).
- [45] Baier, R.E., Goupil, D.W., Perlmutter, S., King, R.- **J. Rech. Atmos.**, **8**, 571-600 (1974).
- [46] Sechler, G.E., Gundersen, K.- **Proc. 3rd Intern. Congr. Marine Corrosion and Fouling**, National Bureau of Standards, Gaithersburg, MD, 610-616 (1972).
- [47] Eashwar, M., Iyer, S.V.K.- **B. Electrochem.**, **2**, 341 (1986).
- [48] Zobell, C.E.- **Chronica Botanica Co.**, Waltham, Mass., 230 (1946).
- [49] Zobell, C.E., Allen, E.C.- **J. Bacteriol.**, **29**, 239-251 (1935).
- [50] Waksman, S.A., Johnstone, D.C., Carey, C.L.- **Sears Found. J. Mar. Res.**, **5(2)**, 136-152 (1943).
- [51] Gerchakov, S.M., Marszalek, D.S., Roth, F.J., Sallmann, B., Uder, L.R.- **Proc. OTEC Biofouling and Corrosion Symposium**, (Gray, R.H., ed.), Seattle, Washington Pacific Northwest Laboratory, Richland, Washington, 63-75 (1978).
- [52] Floodgate, G.D.- **Marine Borers, Fungi and Fouling Organisms of Wood**. (Jones, E.B.G. and Eltringham, S.K., eds.), Paris, OCDE, 117-123 (1971).
- [53] Dempsey, M.J.- **Botanica Marina**, **24**, 185-191 (1981).
- [54] Dempsey, M.J.- **Mar. Biol.**, **61**, 305-315 (1981).
- [55] Coe, W.R., Allen, W.E.- **Bull. Scripps Inst. Oceanogr. Techn. Ser.**, **4**, 101-136 (1937).
- [56] Harris, J.E.- **J. Iron Steel Inst.**, **154**, 296-333 (1946).
- [57] Hendey, N.I.- **J.R. Microsc. Soc.**, **71**, 1-86 (1951).
- [58] Wood, E.J.F.- **Aust. J. Mar. Freshwt. Res.**, **1**, 85-91 (1950).
- [59] Wood, E.J.F. (ed.).- **Microbiology of Oceans and Estuaries**. Elsevier, Amsterdam, 206-225 (1967).
- [60] Woods Hole Oceanographic Institution.- **Marine Fouling and its Prevention**, U.S. Naval Inst., Annapolis, Maryland, 118-164 (1952).
- [61] Gerchakov, M.S., Marszalek, D.S., Roth, F.J., Udey, L.R.- **Proc. 4th Intern. Congr. Marine Corrosion and Fouling**, Antibes, Juan-Les-Pins, Francia, 203-211 (1976).
- [62] Marszalek, D.S., Gerchakov, M.S., Udey, L.R.- **Appl. Environ. Microbiol.**, **38**, 987-995 (1979).
- [63] Crisp, D.J.- **5th Symposium British Ecological Soc.**, Oxford, 99-117 (1965).
- [64] Crisp, D.J., Ryland, J.S.- **Nature**, **185**, 119 (1960).
- [65] Daniel, A.- **J. Madras Univ.**, **25(2)**, 189-220 (1955).
- [66] Knight-Jones, E.W.- **J. Mar. Biol. Ass.**, **51**, 201-222 (1951).
- [67] Meadows, P.S., Williams, G.B.- **Nature**, **198**, 610-611 (1963).
- [68] Wilson, D.P.- **J. Mar. Biol. Ass.**, **34**, 631-643 (1955).
- [69] Young, L.Y., Mitchell, R.- **Int. Biodetn. Bull.**, **9(4)**, 105-109 (1973).

- [70] Cook, P.A., Henschel, J.R.- **Proc. 6th Intern. Congr. Marine Corrosion and Fouling**, Marine Biology, Athens, Greece, 211-220 (1984).
- [71] Barnes, H.- **Adhesion in Biological Systems**. (Manly, R.S., ed.), Academic Press, 89-111 (1970).
- [72] Dexter, S.C., Wood, R.W., Mihm, J.- **Reunión de Trabajo Argentino-Estadounidense sobre Biodeterioro de Materiales**, (CONICET-NSF), (AQUATEC Química S.A., ed., San Pablo, Brasil), INIFTA, La Plata Argentina, 147-184 (1985).
- [73] Bokenham, M.A.- **Ann. Natal Mus.**, **9**, 47-81 (1938).
- [74] Wilson, O.T.- **Ecol.**, **6**, 303-311 (1925).
- [75] Yendo, K.- **Econ. Proc. Roy. Dublin Soc.**, **2(7)**, 105-122 (1914).
- [76] Miller, M.A.- **Biol. Bull.**, **90(2)**, 122-140 (1946).
- [77] Miller, M.A., Rapean, J.C., Whedon, W.F.- **Biol. Bull. Mar. Biol. Lab.**, **94(2)**, 143-157 (1948).
- [78] Zobell, C.E.- **Paint, Oil and Chem. Review**, **101**, 74-77 (1939).
- [79] O'Niell, T.B., Wilcox, G.L.- **Pac. Sci.**, **25**, 1-12 (1971).
- [80] Skerman, T.M.- **N.Z.J. Sci. Technol.**, **B, 38**, 44-57 (1956).
- [81] Scheer, B.T.- **Biol. Bull.**, **89**, 103-121 (1945).
- [82] Corpe, W.A.- **Proc. 4th Intern. Congr. Marine Corrosion and Fouling**, Antibes, Juan-Les-Pins, Francia, 105-108 (1976).
- [83] Pederson, K.- **Appl. Environ. Microbiol.**, **44**, 1196 (1982).
- [84] Gerchakov, S.M., Sallman, B.- **SeaWater Corrosion Handbook** (Schumacher, M. ed.), NDC, New Jersey, USA, 366-371 (1979).
- [85] Iverson, W.P.- **Biodeterioration of Materials. Microbial and Allied Aspects**. (Walters, A.H. and Elphick, J.J., eds.), Elsevier Publishing Co. Ltd., 28-43 (1968).
- [86] Iverson, W.P., Brinckman, F.E.- **Water Pollution Microbiology**. (Mitchell, R., ed.), John Willey & Sons, V. 2, 201-232 (1978).
- [87] Iverson, W.P.- **Underground Corrosion**, **ASTM STP-741**, E., Escalante Ed., 33 (1981).
- [88] Brezinski, D.P.- **Talanta**, **30**, 347 (1983).
- [89] LaQue, F.L.- **Marine Corrosion. Causes and Prevention**. (Foley, R.T., Hackerman, N., King, C.V., LaQue, F.L. and Foroulis, Z.A., eds.), John Wiley & Sons, New York, 22-44 (1975).
- [90] Hodgkiss, T.- **Proc. Royal Soc. of Edinburgh**, **76**, (B), 95-114 (1978).
- [91] Miller, R.V., Herron, W.C., Kringens, A.G., Cameron, J.L., Terry, B.M.- **Mat. Protection**, **60**, September (1964).
- [92] Parbery, D.G.- **Int. Biodeter. Bull.**, **4**, 79 (1968).
- [93] McKenzie, P., Akbar, A.S., Miller, J.D.- **Inst. of Petroleum Tech. Paper**, **37** (1977).
- [94] Iverson, W.P.- **Electrochem. Technol.**, **5**, 77-79 (1967).
- [95] Hedrick, H.G.- **Mat. Protection**, **9**, 27 (1970).
- [96] Edyvean, R.G.J., Terry, L.A.- **Int. Biodeter. Bull.**, **19**, 1-11 (1983).

- [97] Woolmington, A.D., Davenport, J.- **J. Exp. Mar. Biol. Ecol.**, **66**, 113124 (1983).
- [98] Terry, L.A., Edyvean, R.G.J.- **Botanica Marina**, **24**, 177-183 (1981).
- [99] Edyvean, R.G.J., Terry, L.A.- **Biodeterioration**. (Oxley, T.A. and Barry, S., eds.), John Wiley & Sons, 337-347 (1983).
- [100] Terry, L.A., Edyvean, R.G.J.- **Corrosion and Marine Growth on Offshore Structures**. (Lewis, J.R. and Mercer, A.D., eds.), Chichester, Ellis Horwood, 38-44 (1984).
- [101] Terry, L.A., Edyvean, R.G.J.- **Algal Biofouling**. (Evans, L.V. and Hoagland, K.D., eds.), Elsevier, Amsterdam, New York, Oxford, Tokio, 211-229 (1986).
- [102] Callame, B.- **Peintures-Pigments-Vernis**, **44**(10), 602-604 (1968).
- [103] Iverson, W.P.- **Advances in Corrosion Science and Technology**. (Fontana, M.G. and Staehle, R.W., eds.), V. 2, New York, Plenum Press, 1-42 (1972).
- [104] Obuekwe, C.O., Westlake, D.W.S., Plambeck, J.A., Cook, F.D.- **Corrosion**, **37**, 461-467 (1981).
- [105] Obuekwe, C.O., Westlake, D.W.S., Plambeck, J.A., Cook, F.D.- **Corrosion**, **37**, 632-638 (1981).
- [106] Friend, J.N.- **Engineering**, March 11, 320-330 (1932).
- [107] LaQue, F.L., Clapp, W.F.- **Sea Water Trans. Electrochemical Soc.**, **87**, 165-184 (1945).
- [108] Weiss, C.M.- **Ecology**, **29**(1), 120 (1948).
- [109] Ruimu, L., Dekai, L., Xuebao, H., Jiancheng, Z.- **Proc. 6th Intern. Congr. Marine Corrosion and Fouling**, Athens, Greece, 443-451 (1984).
- [110] Woods Hole Oceanographic Institution.- **Marine Fouling and its Prevention**, U.S. Naval Inst., Annapolis, Maryland, 3-20 (1952).
- [111] Freeman, J.H.- **Department of Energy Offshore Technology paper OTP 1**, September (1977).
- [112] Southwell, C.R., Bultman, J.D., Hummer, C.W.- **Naval Research Laboratory**, Washington, DC, Report 7672, (1974).
- [113] Southwell, C.R., Bultman, J.D., Hummer, C.W.- **Seawater Corrosion Handbook**. (Schumacher, M., ed.), Noyes Dak Collection, USA, 374384 (1979).
- [114] Hache, A., Barriety, L., Debyser, J.- **Corr. et Anti Corr.**, **7**, 56 (1959).
- [115] Eashwar, M., Chandrasekaran, P., Subramanian, G.- **B. Electrochem.**, **4**(2), 115 (1988).
- [116] Booth, G.H., Tiller, A.K.- **Trans. Faraday Soc.**, **56**, 1689-1696 (1960).
- [117] Booth, G.H., Tiller, A.K.- **Trans. Faraday Soc.**, **58**, 2510-2516 (1962).
- [118] Booth, G.H., Wormwell, F.- **Proc. 1st Intern. Congr. on Metallic Corrosion**, Butterworths, London, 341-344 (1961).

- [119] Tiller, A.K., Booth, G.H.- **Trans. Faraday Soc.**, **58**, 110-115 (1962).
- [120] Hardy, J.A.- **British Corr. J.**, **18**, 190-193 (1983).
- [121] Cord-Ruwisch, R., Widdel, F.- **Appl. Microbiol. Biotechnol.**, **25**, 169174 (1986).
- [122] Pankhania, I.P., Moosavi, A.N., Hamilton, W.A.- **J. Gen. Microbiol.**, **132**, 3357-3365 (1986).
- [123] Pankhania, I.P.- **Biofouling**, **1**(1), 27-47 (1988).
- [124] Badziong, W., Thauer, R.K.- **Arch. Microbiol.**, **117**, 209-214 (1978).
- [125] Brandis, A., Thauer, R.K.- **J. Gen. Microbiol.**, **126**, 249-252 (1981).
- [126] Gow, L.A., Pankhania, I.P., Ballantine, S.P., Boxer, D.H., Hamilton, W.A.- **Biochim. et Biophys. Acta**, **851**, 57-66 (1986).
- [127] Odom, J.M., Peck, H.D. (Jr).- **Ann. Rev. Microbiol.**, **38**, 551-592 (1984).
- [128] Pankhania, I.P., Gow, L.A., Hamilton, W.A.- **Microbiol. Lett.**, **35**, 1-4 (1986).
- [129] Pankhania, I.P., Gow, L.A., Hamilton, W.A. **J. Gen. Microbiol.**, **132**, 3349-3356 (1986).
- [130] Frenkel, A.W., Gaffron, H., Battley, E.H.- **Biol. Bull.**, **99**, 157-162 (1950).
- [131] Frenkel, A.W., Reiger, C.- **Nature**, **167**, 1030 (1951).
- [132] Cragolino, G., Tuovinen, O.H.- **Intern. Biodet.**, **20**, 9-27 (1984).
- [133] Salvarezza, R.C., Videla, H.A.- **Corrosion**, **36**, 550-555 (1980).
- [134] Bates, J.F.- **Mat. Performance**, **20**, 56 (1981).
- [135] Farrer, T.W., Wormwell, F.- **Chemistry and Industry**, **5**, 196 (1953).
- [136] Hardy, J.A., Bown, J.L.- **Corrosion**, **40**, 650-654 (1984).
- [137] Maldonado-Zagal, S.B., Boden, P.J.- **British Corr.**, **17**, 116-120 (1982).
- [138] Schaschal, E.- **Mat. Performance**, **19**, 9-12 (1980).
- [139] Iverson, W.P.- **Reuni3n de Trabajo Argentino-Estadounidense sobre Biodeterioro de Materiales**, (CONICET-NSF), (AQUATEC, Qu3mica S.A., ed., San Pablo, Brasil), INIFTA, La Plata-Argentina, 33-42 (1985).
- [140] LaQue, F.L.- **Proc. 3rd Intern. Congr. Marine Corrosion and Fouling**, National Bureau of Standards, Gaithersburg, MD, 2-13 (1972).
- [141] Ketchum, B.H., Ferry, J.D., Redfield, A.C., Burns, A.E.- **Ind. Eng. Chem.**, **37**(5), 456-460 (1945).
- [142] Iverson, W.P., Olson, G.J.- **Microbial Corrosion**, 46-53 (1983).
- [143] Iverson, W.P., Olson, G.J.- **Petroleum Microbiology**. (Atlas, R.M., ed.), Mac Millan, New York, 619-641 (1984).
- [144] Horvath, J., Solti, M.- **Werst. Korros.**, **10**, 624-630 (1959).
- [145] Muraoka, J.S.- **Machine Design**, January 18, 184-187 (1968).
- [146] Barenfanger, A. Biologische Faktoren bei Unterwasser austrichen in Meer. **Angew. Chem.**, **52**, 72-75 (1939).

**CUARTEADO Y AGRIETADO DE PELICULAS DE PINTURA
ESCALA DE REFERENCIA**

V. Rascio*

***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*

The most important function of a paint system is to prevent the attack of the substrate (wood, metal), acting as a barrier between that surface and the surrounding medium.

To be effective the coating must be continuous not only immediately after application but also after long exposure periods. This property is related with the raw materials selected for the product elaboration and with pigment/binder relationship.

When checking or cracking appears in the film, due to weathering under different environmental conditions, the barrier effect is reduced and the substrate, when metal, corrodes.

A scale for evaluating degree of checking and cracking is proposed in this work, establishing type and magnitude.

* Rascio, V.- Checking and cracking of paint films; a reference scale for its evaluation. CIDEPINT-Anales, 143-164 (1989).

INTRODUCCION

Los componentes de las pinturas guardan estrecha relación con el comportamiento del producto final durante la exposición a la intemperie en ambientes de diversa agresividad. Una adecuada relación pigmento/ligante, más una correcta selección de las materias primas utilizadas en la formulación constituyen la base para la obtención de un producto de alta resistencia.

La función más importante de la película de pintura o del sistema elegido es prevenir el deterioro del sustrato (metal, madera), separando el mismo del medio corrosivo que lo rodea y actuando fundamentalmente como barrera. Para ser efectiva una cubierta debe ser continua, no sólo inicialmente, sino que debe conservar esa característica a lo largo de su vida útil.

La continuidad inicial guarda relación principalmente con una eficiente aplicación; la que se manifiesta en servicio está vinculada con propiedades intrínsecas del producto utilizado.

Las pinturas de terminación empleadas en exteriores deben mantener en primer término un buen aspecto general durante períodos de 5-10 años, con adecuada retención de color y de brillo, lo que es fundamental desde el punto de vista decorativo.

Sin embargo una protección adecuada se manifiesta por su resistencia al cuarteado ("checking") y al agrietado ("cracking"). La primera de dichas fallas interesa sólo superficialmente la película, mientras que la segunda puede llegar hasta la superficie de base, con lo que queda afectada la estabilidad de ésta. Los dos citados son los defectos más graves que pueden aparecer en la cubierta orgánica, ya que afectan su continuidad y el efecto barrera mencionado anteriormente.

Además en este caso el repintado implica eliminar completamente las capas viejas lo que encarece significativamente los costos de operación.

Los factores del medio ambiente que conducen a este tipo de fallas tienen cierto carácter cíclico: p. ej., la luz y el calor durante el día, sumado al enfriamiento que experimenta la misma superficie durante la noche (lo que a su vez favorece la condensación de agua) provoca dilataciones y contracciones de la estructura que afectan a la pintura, particularmente luego de una prolongada exposición, cuando ésta ha perdido parte de su elasticidad inicial.

En la redacción de los informes técnicos se presentan dificultades para definir y cuantificar las fallas de cuarteado y agrietado. Por dicho motivo en 1967 el autor propuso un método gráfico para realizar dicha evaluación [1], basado en los antecedentes existentes en la bibliografía [2- 7] y en su propia experiencia personal. A lo largo del tiempo esta propuesta mostró ser eficaz y sirvió de base para la elaboración de la Norma IRAM 1023, Método de Ensayo de Resistencia a la Intemperie de Pinturas, Lacas y Barnices [8].

Por lo expuesto y por estar agotada la primera edición de dicha escala, se incluye en este tomo de Anales una nueva impresión. En la misma se han mantenido los mismos tipos y grados propuestos inicialmente.

FORMA DE USO

Se definen 14 tipos de cuarteado y agrietado, que se designan con las letras A a N; de cada uno de ellos se dan seis grados: 0 (nada), 2 (muy poco), 4 (poco), 6 (regular), 8 (mucho) y 10 (demasiado). Todos ellos quedan ejemplificados en las figuras de las páginas siguientes (Fig. 1 a 15).

Además de definir una falla, p.ej., como H-6, se puede en forma adicional establecer la magnitud de la misma en profundidad (Fig. 16), indicando si la misma afecta sólo la pintura de terminación, incluye la pintura de fondo o el corte llega hasta la superficie de base.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Rascio, V.- Escala de cuarteado de películas de pinturas y barnices. **LEMIT, Serie II, n° 109**, La Plata, Argentina (1967).
- [2] ASTM D-660-44.- **Evaluating degree of resistance to checking of exterior paints.**
- [3] ASTM D-661-44.- **Evaluating degree of resistance to cracking of exterior paints.**
- [4] Hess, M.- **Defectos de capas de pinturas; causas y remedios.** Ed. Blume, Madrid (1973).
- [5] Gardner-Sward.- **Paint Testing Manual.** Physical and chemical examination of paints, varnishes, lacquers and colors. ASTM, 30th ed., Phyladelphia (1973).
- [6] Seagren G.W.- Causes and Prevention of Paint Failures. En: **Steel Structures painting manual**, Vol. 1, Good painting practice, 404-414, Rev. ed., EE.UU. (1966).
- [7] **Vergelijkings Standaarden.** Verfinstituut TNO, Delft, Holanda (1959).
- [8] Norma IRAM 1023.- **Método de ensayo de resistencia a la intemperie de pinturas, lacas y barnices.** Buenos Aires (1969).

Figura 1

A

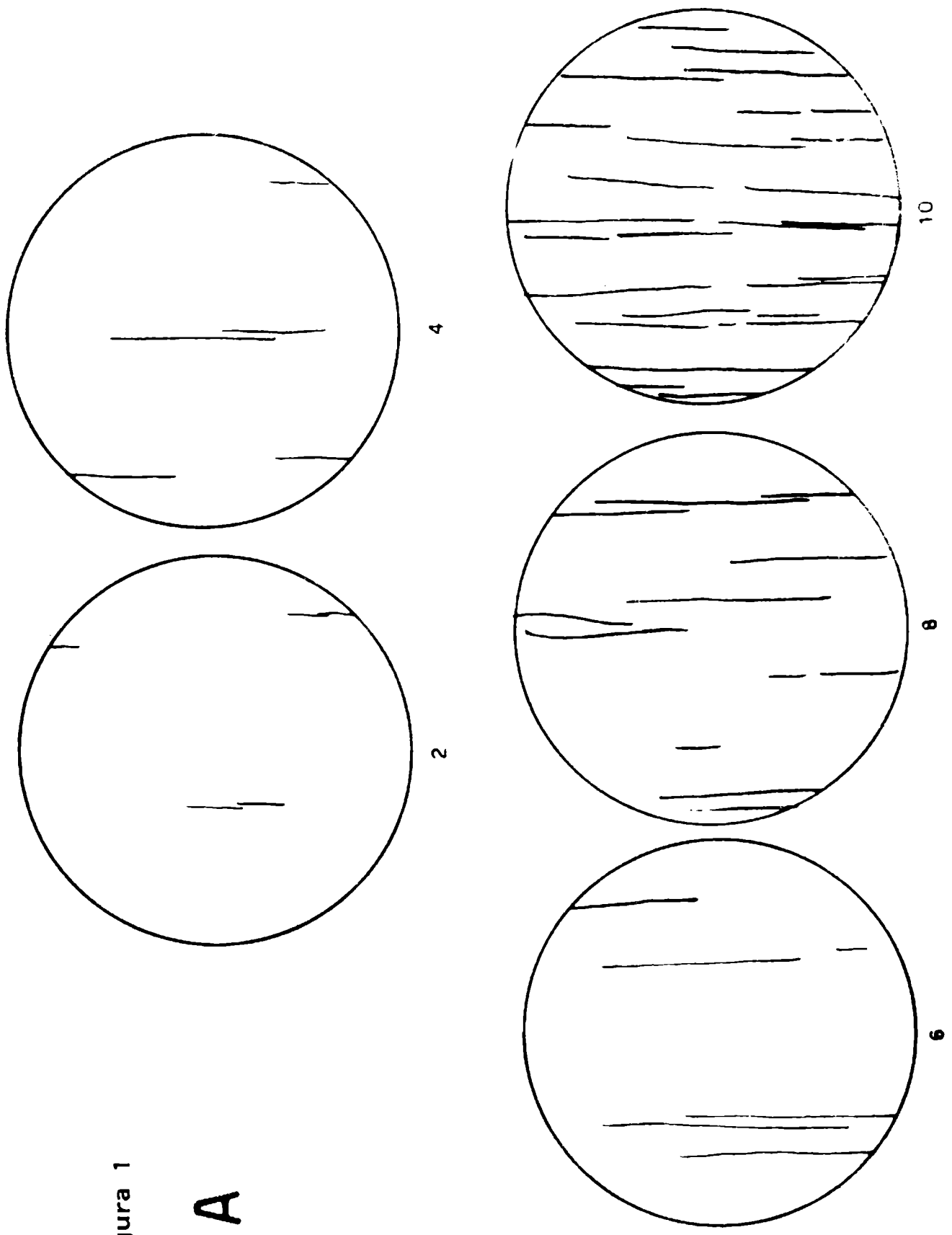
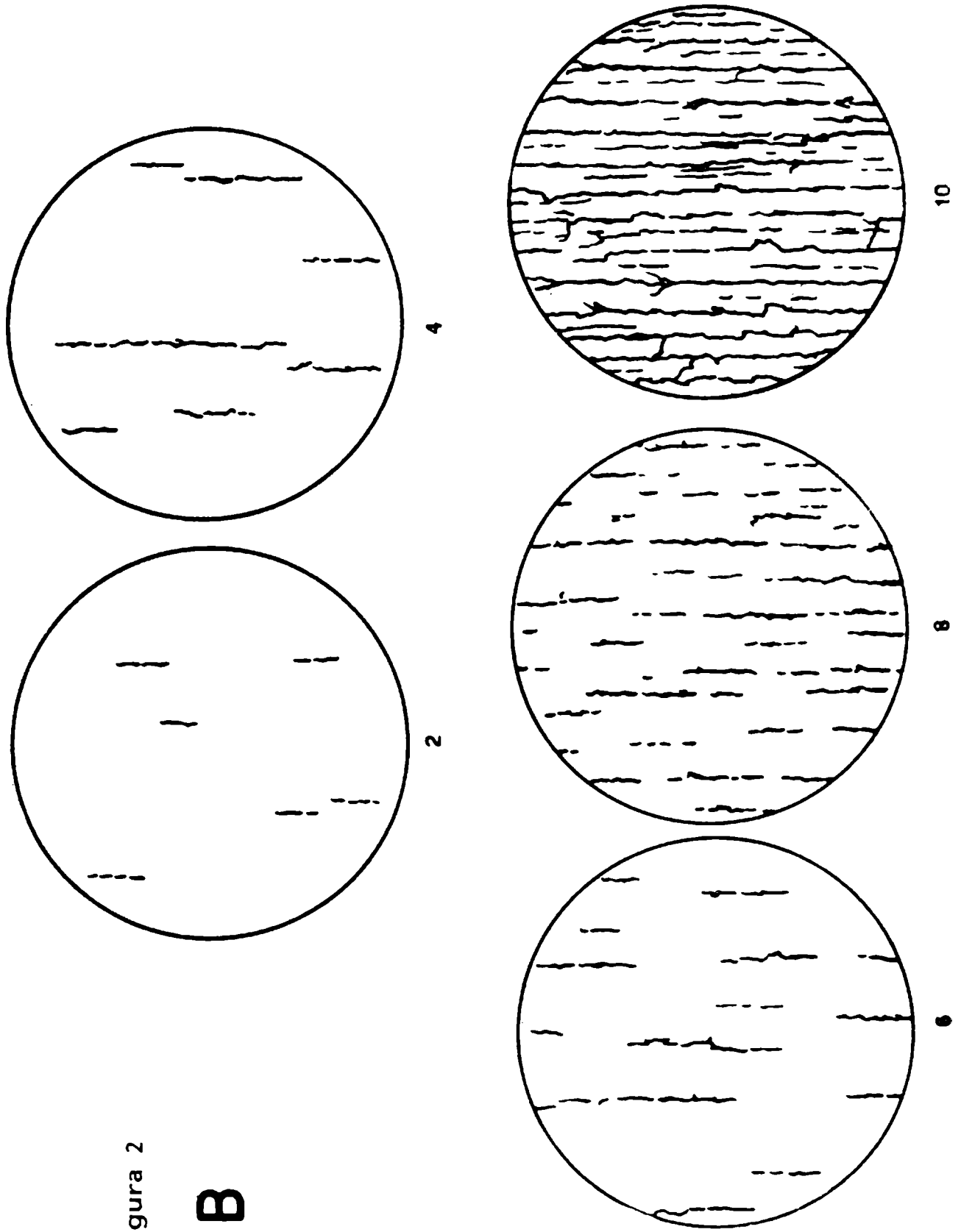


Figura 2

B



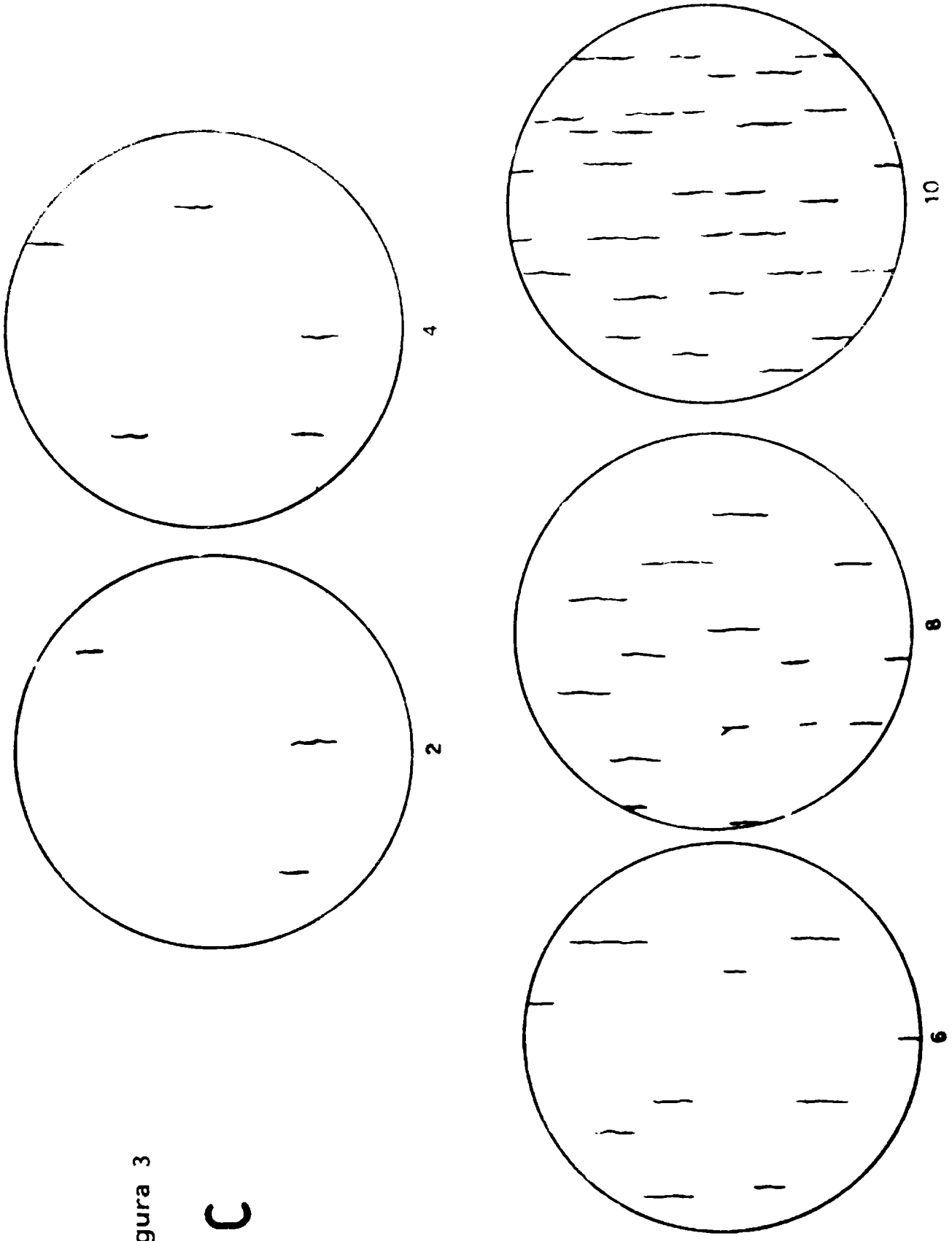


Figura 3

C

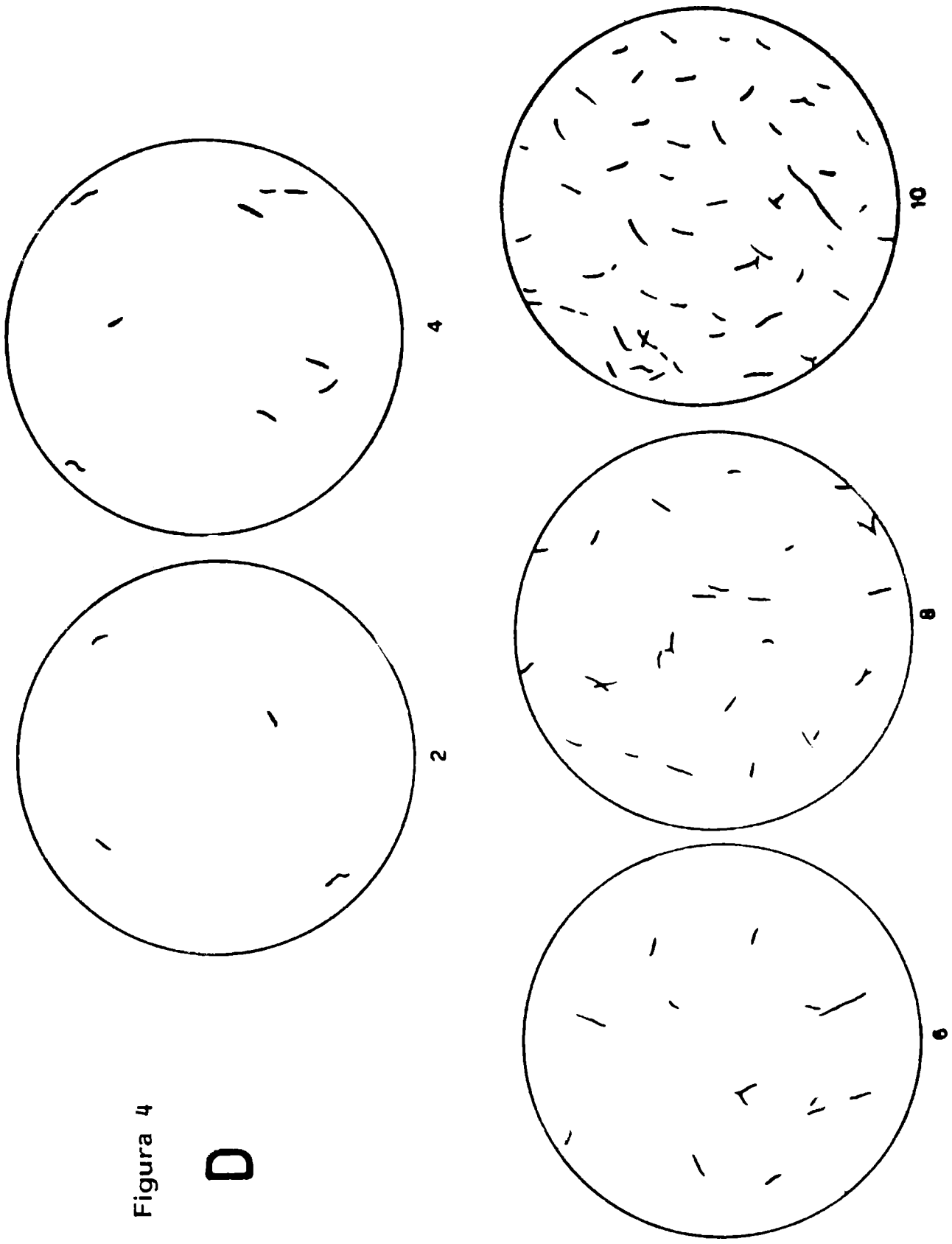
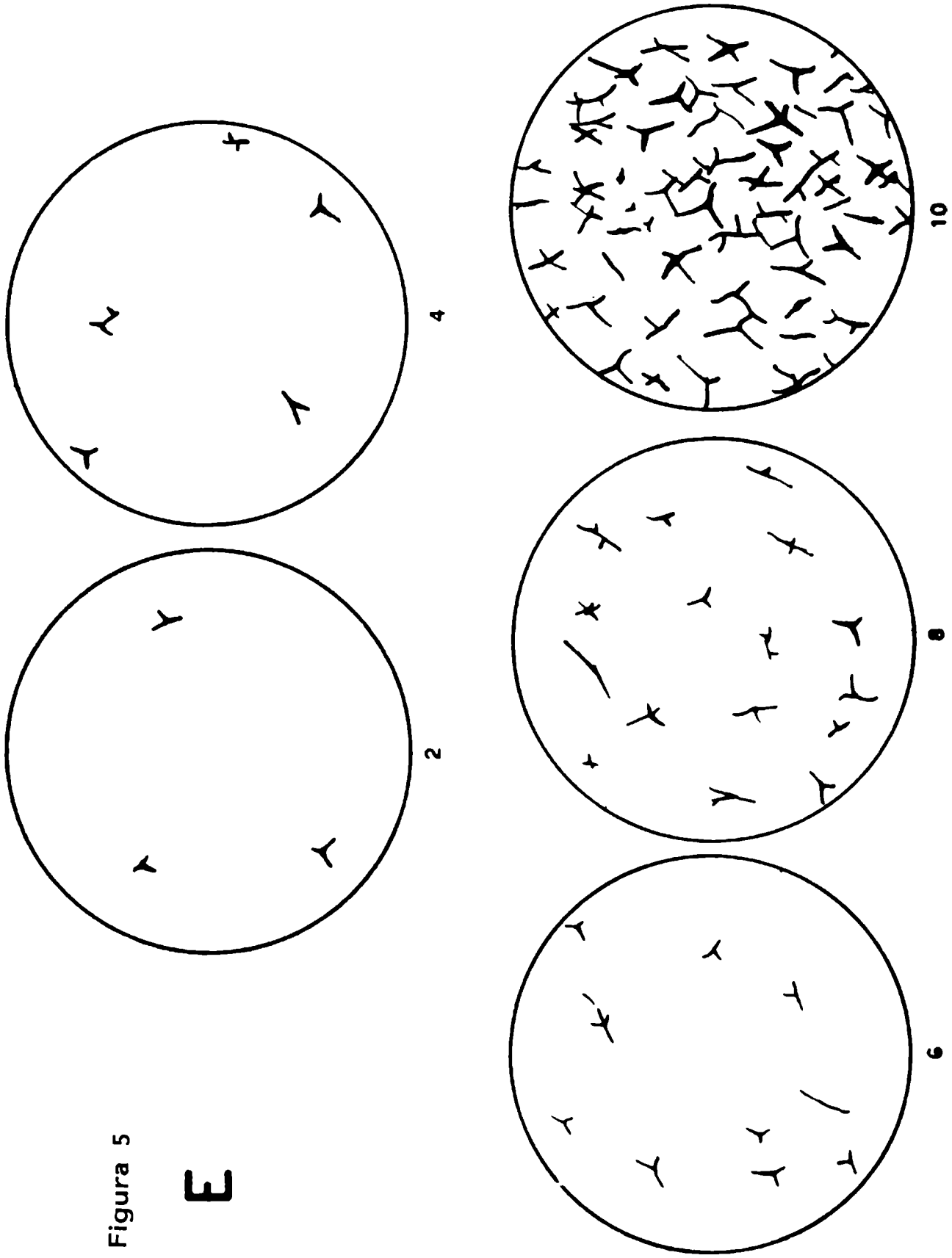


Figura 4
D

Figura 5

E



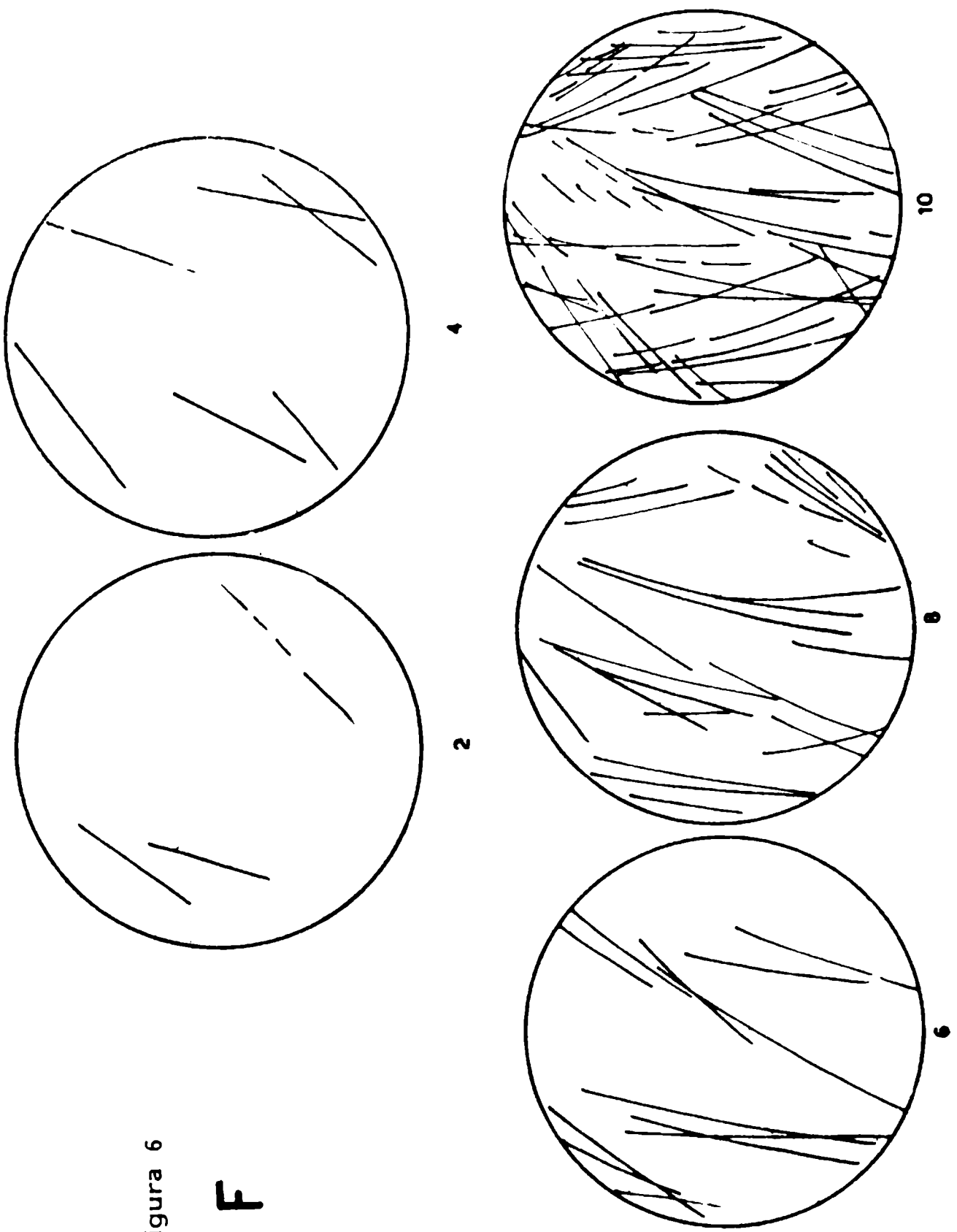


Figura 6

F

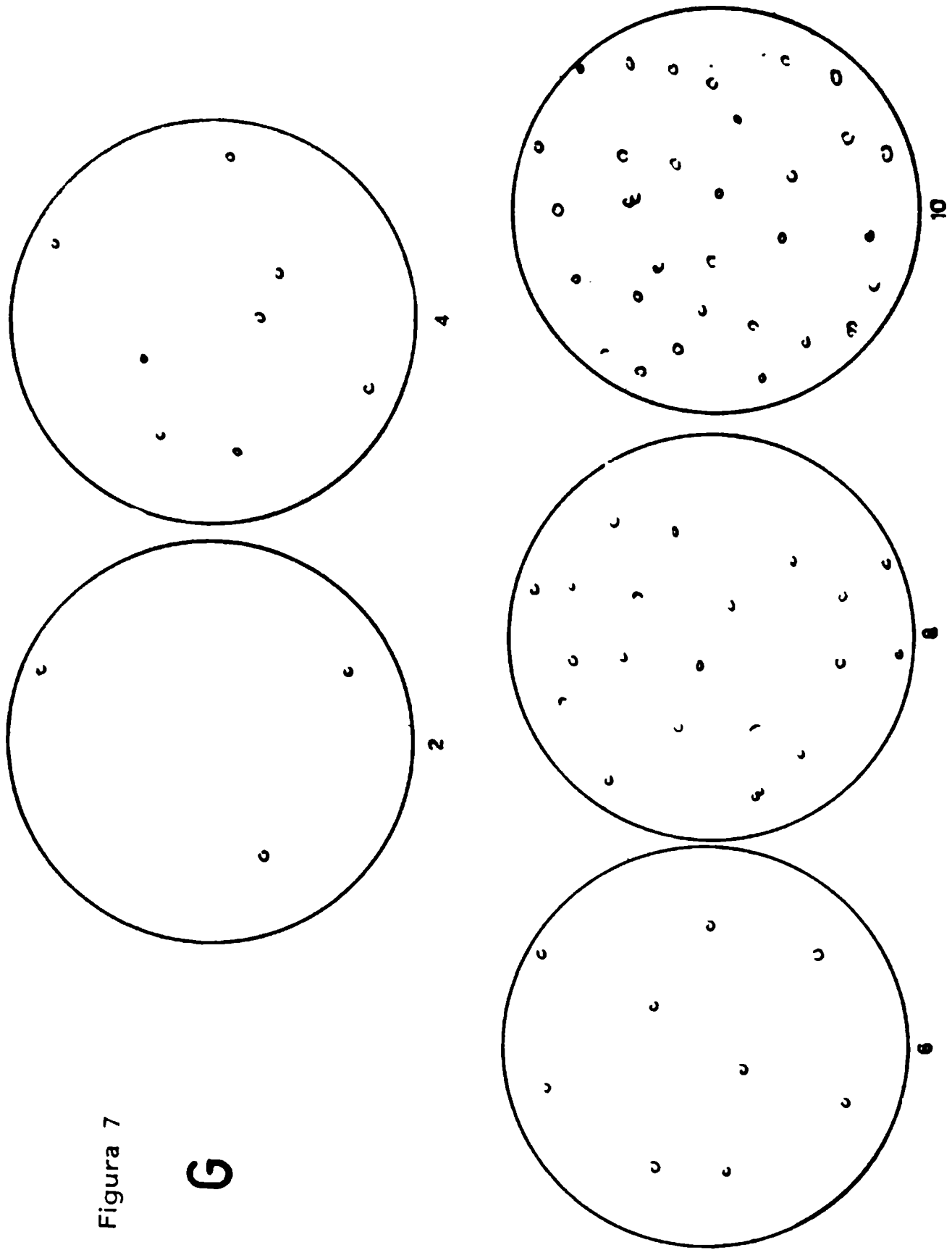


Figura 7

G

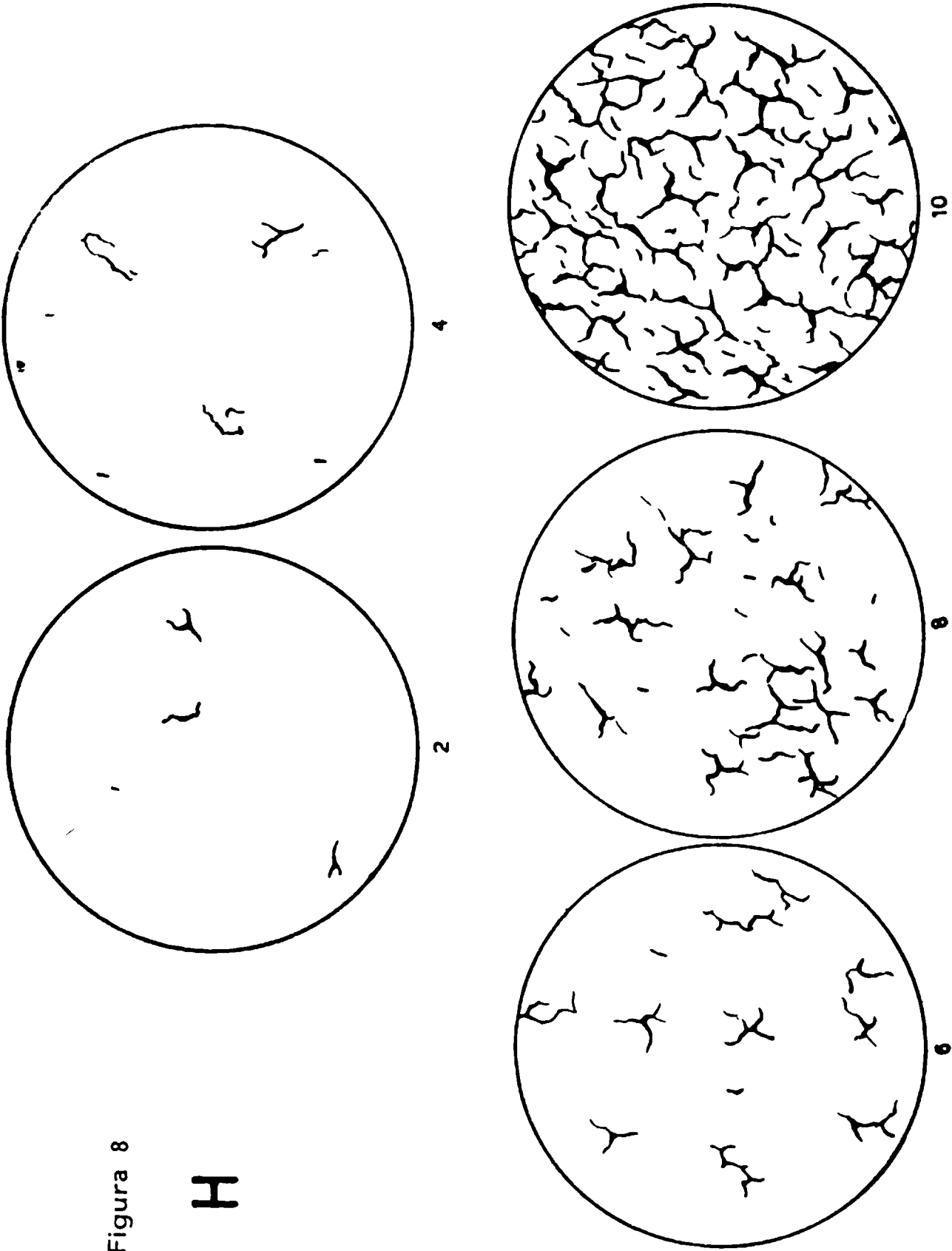


Figura 8

H

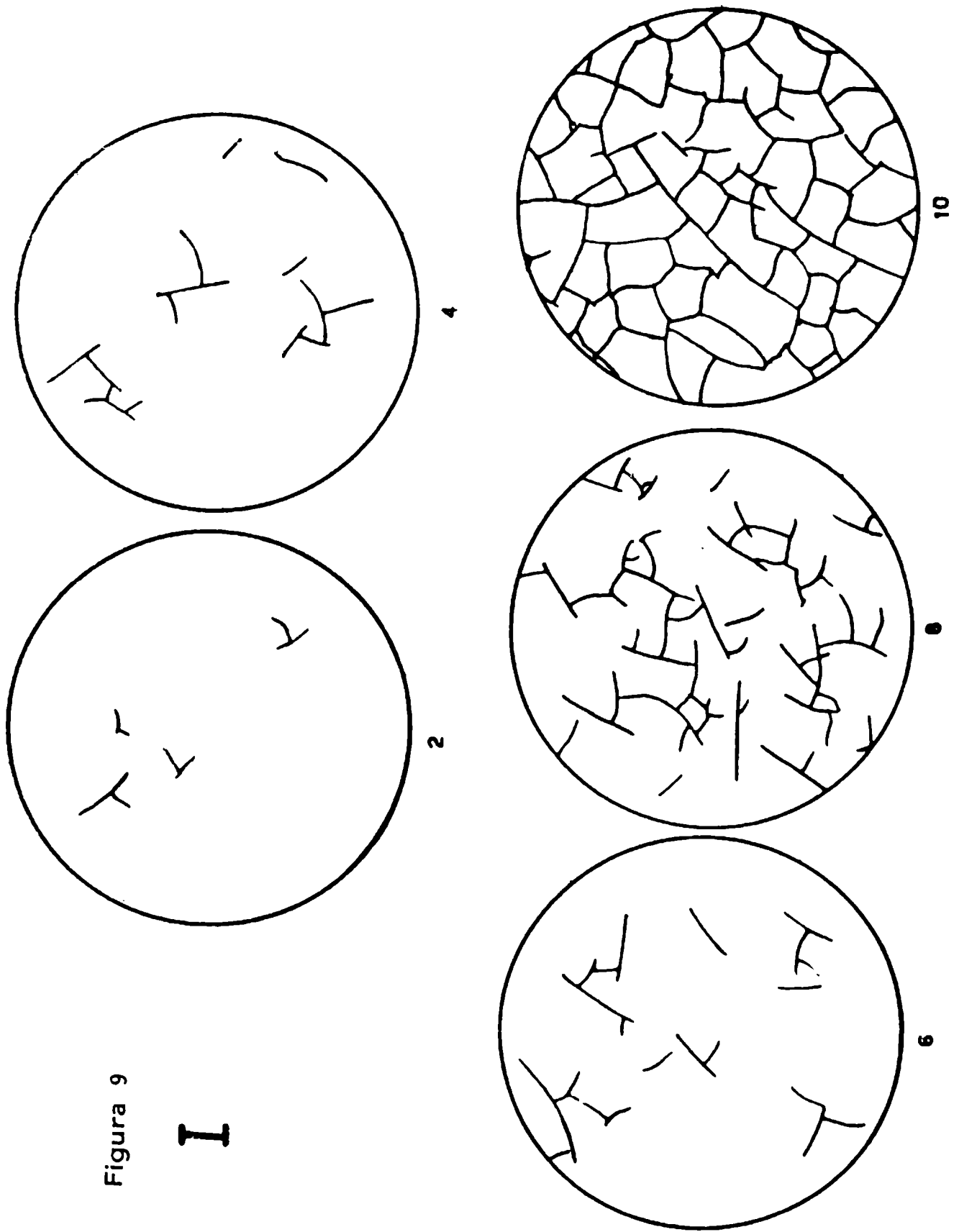


Figura 9

I

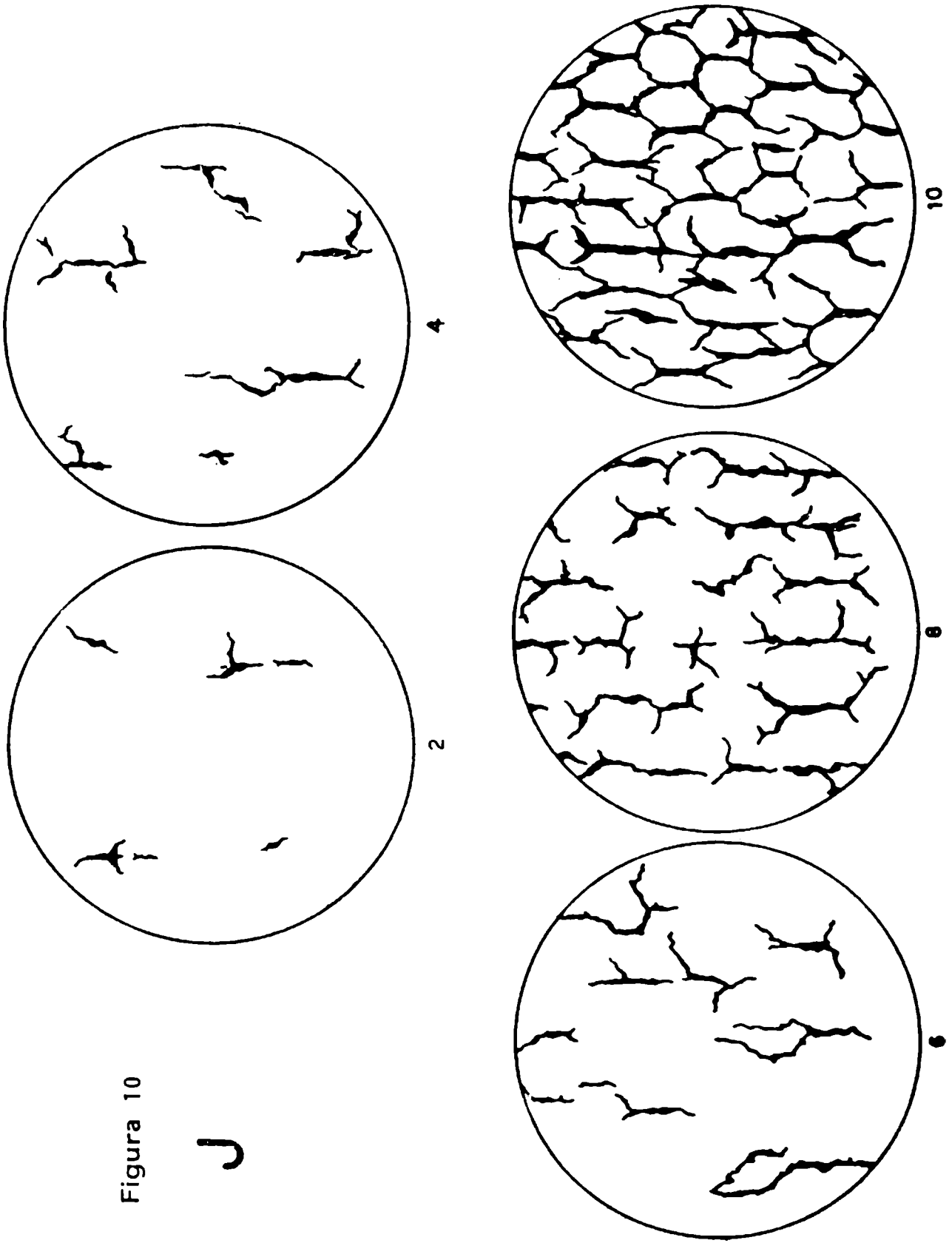
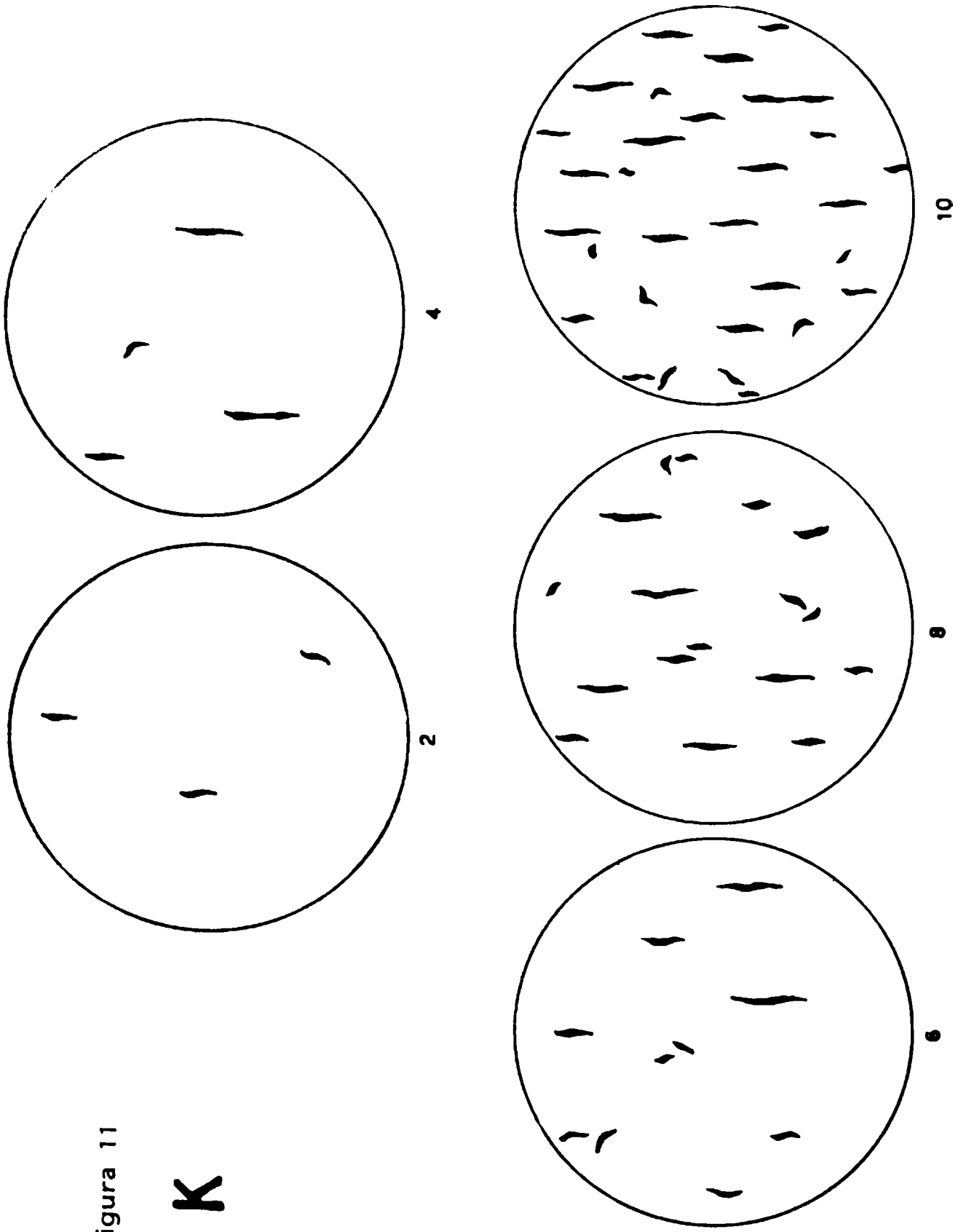


Figura 10

J

Figura 11

K



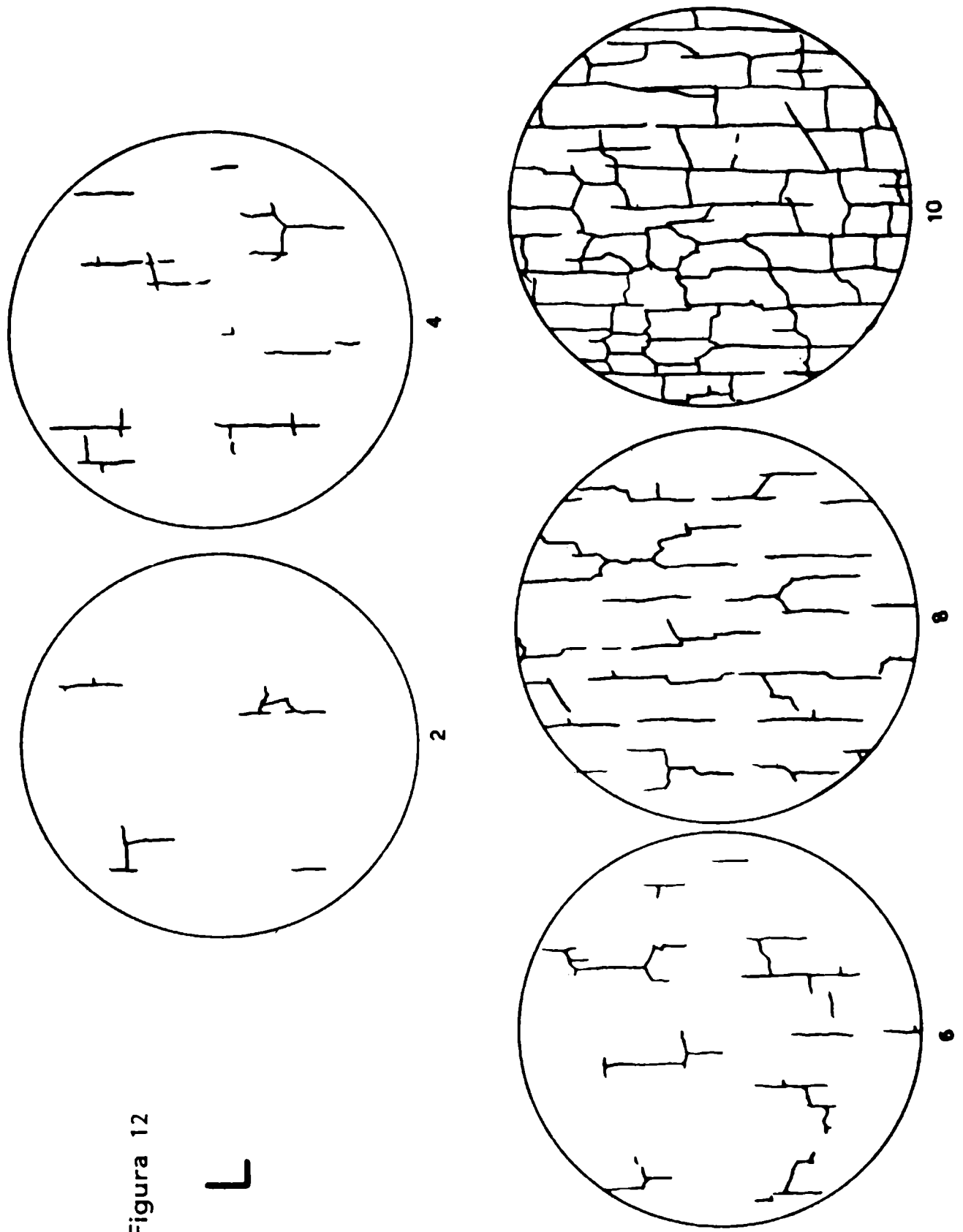


Figura 12

L

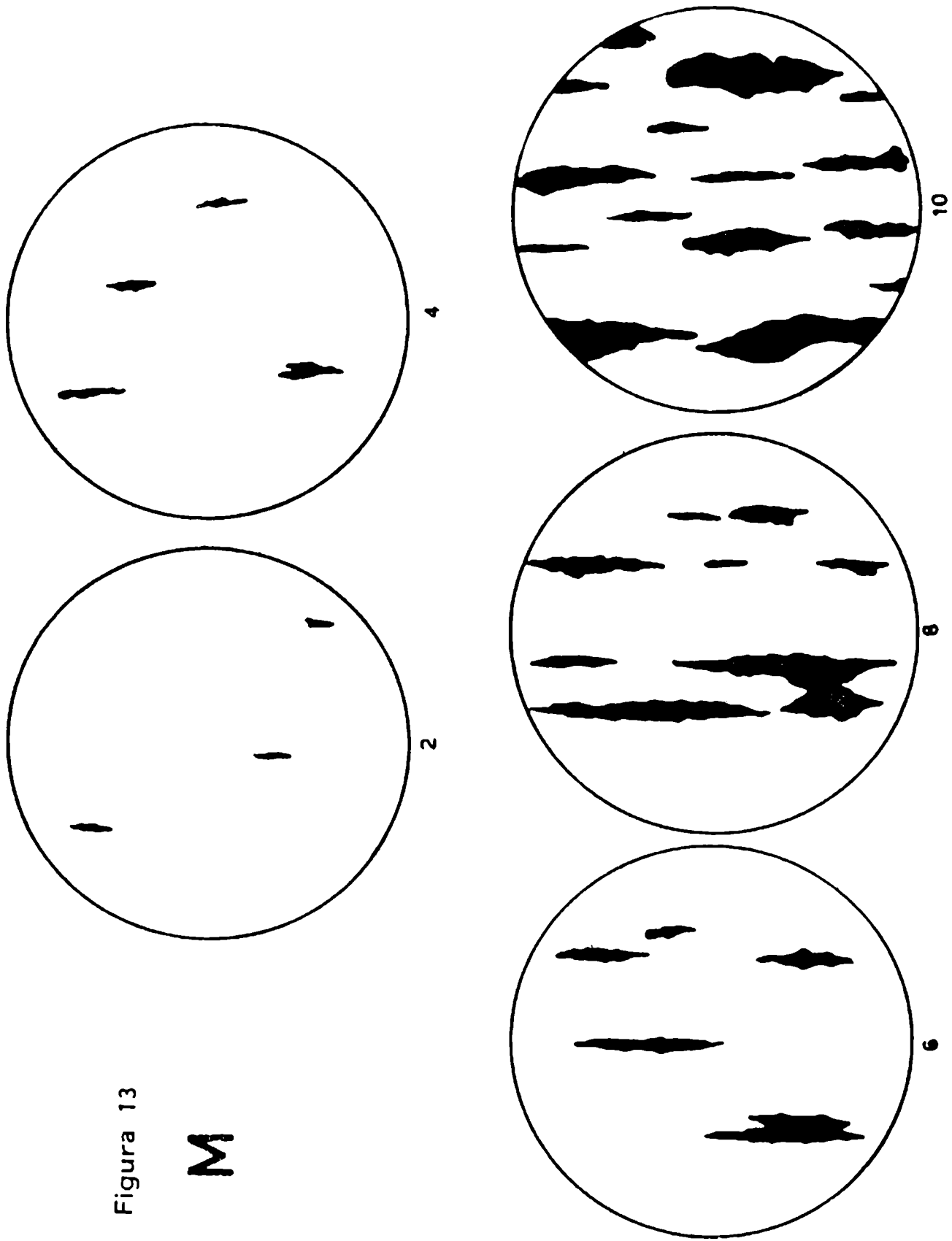


Figura 13

M

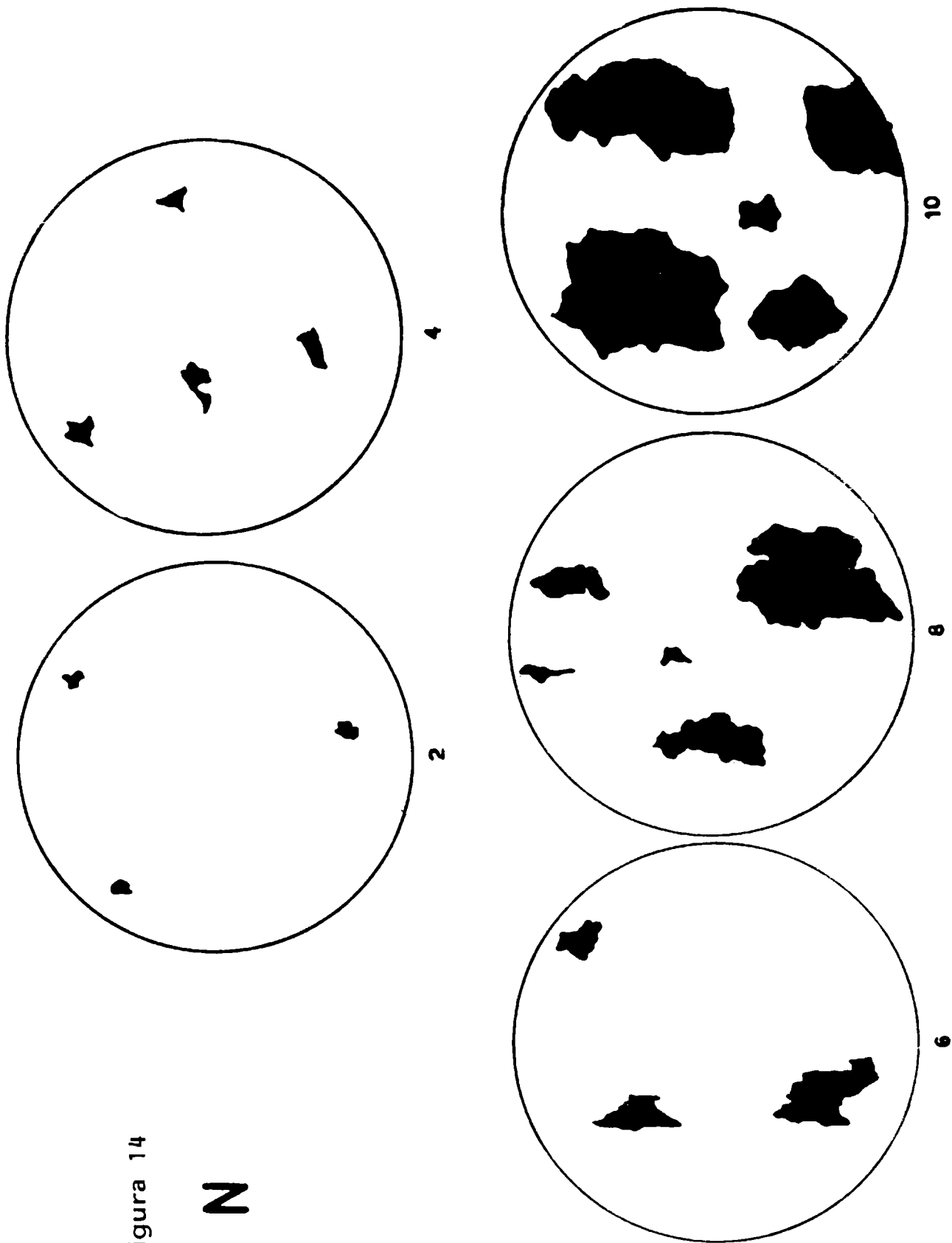


Figura 14

N

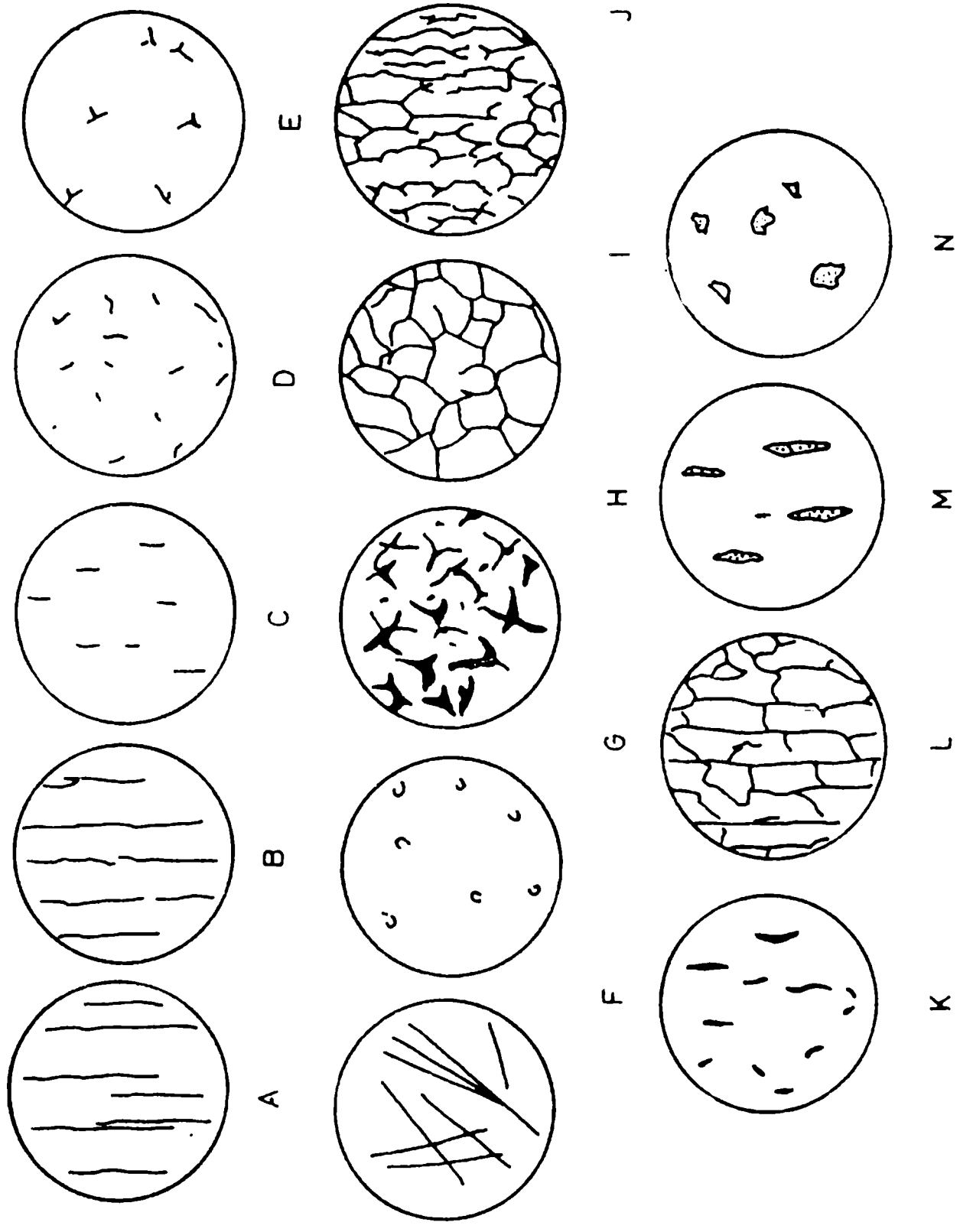


Figura 15.- Tipos de cuarteado y agrietado

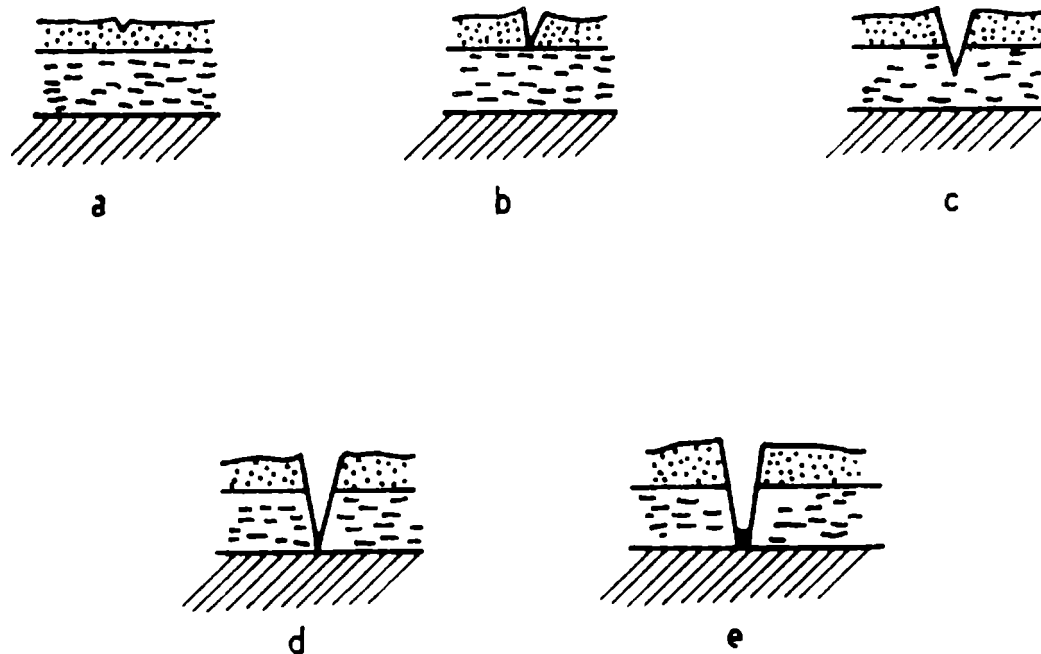





Figura 16

Evaluación de la profundidad del cuarteado y agrietado

Referencias:

-  Pintura de terminación
-  Pintura de fondo, imprimación o anticorrosiva
-  Superficie de base
- (a) Cuarteado de la pintura de terminación (sin comprender el espesor total de dicha pintura)
- (b) Agrietado de la pintura de terminación (puede quedar visible la pintura de fondo)
- (c) Agrietado de la pintura de terminación y cuarteado de la de fondo
- (d) Agrietado de las pintura de las pinturas de terminación y de fondo
- (e) Agrietado similar al anterior pero con oxidación de la superficie de base (caso de acero)

**DETERMINACION DE LOS ISOMEROS DEL ACIDO
TOLUENSULFONICO POR CROMATOGRAFIA GASEOSA**

A.M. Nardillo*, R.C. Castells, E.L. Arancibia***
y M.L. Casella******

- * Facultad de Ciencias Exactas, UNLP y Miembro de la Carrera del Investigador Científico del CONICET.**
- ** Responsable del Area Cromatografía y Miembro de la Carrera del Investigador Científico del CONICET.**
- *** Miembro de la Carrera del Investigador Científico del CONICET.**
- **** Becaria de Formación Superior del CONICET.**

SUMMARY*

A gas chromatographic method for the determination of isomeric distribution in toluenesulfonic acid samples is described. The acids are transformed into the corresponding ethyl esters by reaction with triethyl orthoformate in toluene. The reaction mixture can be injected, without further purification, into the gas chromatograph. The separation is best performed on columns containing OV-210 or polyphenyl ether (6 rings) as the stationary phase.

* Nardillo, A.M., Castells, R.C., Arancibia, E.L., Casella, M.L.-
Determination of Toluenesulfonic acid Isomers by Gas Chromatography.
CIDEPINT-Anales, 165 -174 (1989).

INTRODUCCION

Los métodos modernos de síntesis del p-cresol están basados en la sulfonación a baja temperatura de tolueno y la subsecuente fusión del ácido toluensulfónico con hidróxido de sodio. El producto contiene más de 80 % de p-cresol, siendo sus principales impurezas el m- y o-cresol. El p-cresol de alta pureza se usa como intermediario en la producción de BHT (2,6-di-t-butil-p-cresol) y otros antioxidantes ampliamente usados en las industrias alimenticia, plástica y de derivados del caucho. En el control del proceso de producción es muy importante la determinación de los isómeros del ácido toluensulfónico (TSA) en muestras que pueden contener cantidades apreciables de agua y ácido sulfúrico.

Los isómeros del TSA deben ser transformados en compuestos más volátiles y menos polares antes de proceder a su análisis por cromatografía gaseosa. Kirkland [1] preparó los cloruros de sulfonilo por reacción con cloruro de tionilo o con fosgeno; desafortunadamente, ambas reacciones son perturbadas por la presencia de agua. Kirkland [1], y más recientemente El Homsí, Gilot y Canselier [2], han estudiado la conversión a ésteres metílicos por reacción con diazometano; sin embargo, la incómoda preparación y manipuleo del producto así como su corta vida, lo hacen inapropiado para un control rutinario del proceso. Los cresoles pueden prepararse por fusión alcalina del TSA [3], pero estos compuestos presentan un severo coleo en la mayor parte de las columnas cromatográficas.

En 1976 Baker y Boyce [4] introdujeron un método para la preparación de los ésteres etílicos del TSA por reacción con ortoformiato de trietilo en una sola etapa. Antes de la adición del reactivo se eliminaba el agua por destilación azeotrópica de la solución de la muestra en tolueno, y la mezcla de reacción puede inyectarse en un cromatógrafo gaseoso sin purificación adicional.

El objetivo del presente trabajo ha sido desarrollar un método rápido y confiable, preferentemente usando columnas rellenas bajo condiciones isotérmicas, para la determinación rutinaria de la distribución de los isómeros del TSA en una planta de cresol.

PARTE EXPERIMENTAL

Aparato y condiciones experimentales

El trabajo experimental se realizó en un cromatógrafo gaseoso Hewlett-Packard 5880 A, nivel cuatro, equipado con un detector de ionización en llama de hidrógeno (FID). Las columnas estaban hechas con tubo de acero inoxidable de 1/8" de diámetro externo; sus longitudes y las características de los rellenos se detallarán en las secciones siguientes. La composición química de los polímeros usados como fases estacionarias fue la siguiente:

OV-101

metilsilicona

OV-17	fenil (50 %) metilsilicona
OV-210	trifluoropropilsilicona
OV-275	dicianoalilsilicona
SUPEROX	poli(etilenglicol)

El gas portador fue nitrógeno, purificado pasándolo sucesivamente por trampas para eliminar humedad (Analabs HGC-145) y oxígeno (Analabs HGC-224); los caudales usados oscilaron entre 15 y 20 mL/min. El FID fue operado a 220°C, y la cámara de inyección a 175-190°C.

Reactivos

El ácido toluen sulfónico monohidratado, 99 % en peso, conteniendo 86 %, 11 % y 3 %, respectivamente, de los isómeros para, orto y meta, fue obtenido de Synthetic Chemicals Ltd., West Midlands, Inglaterra. El octadecano y el eicosano eran Kodak y el ortoformiato de trietilo de Aldrich.

Procedimiento

La preparación de la muestra se realizó de acuerdo al método descrito por Baker y Boyce [4], en un equipo de destilación hecho totalmente en vidrio. Los rellenos de las columnas se prepararon en evaporador rotatorio, usando solventes volátiles de la mejor calidad posible. Se inyectaban muestras de la mezcla de reacción de 1.0 L de volumen con jeringas de 2 L (Hamilton 7002).

RESULTADOS Y DISCUSION

Se eligió como método de derivatización la reacción con ortoformiato de trietilo por su simplicidad y rapidez. Luego se exploraron sistemáticamente las columnas y las condiciones operatorias para la separación de los ésteres de los isómeros del TSA.

En primer lugar se estudió su separación en una columna de 1,8 m de longitud, rellena con 10 % OV-101 sobre Chromosorb W DMCS 80/100 mesh. En esta columna no se separaba el par m/p, ni en condiciones isotérmicas (120-180°C) ni aplicando varios programas de temperatura; además los picos mostraban un coleo apreciable. Estos resultados son coincidentes con los que muestran Baker y Boyce [4] obtenidos en una columna similar.

Para tratar de separar el par m/p, se probaron columnas más polares. Con una columna de 1,80 m de longitud rellena con 3 % de Superox 0,6 sobre Chromosorb W AW 80/100 mesh, se obtuvo una separación excelente, con picos simétricos. Los valores de retención relativa (α) a 170°C fueron $\alpha = 1,14$ para el par p/m y $\alpha = 1,32$ para el par m/o, con un tiempo

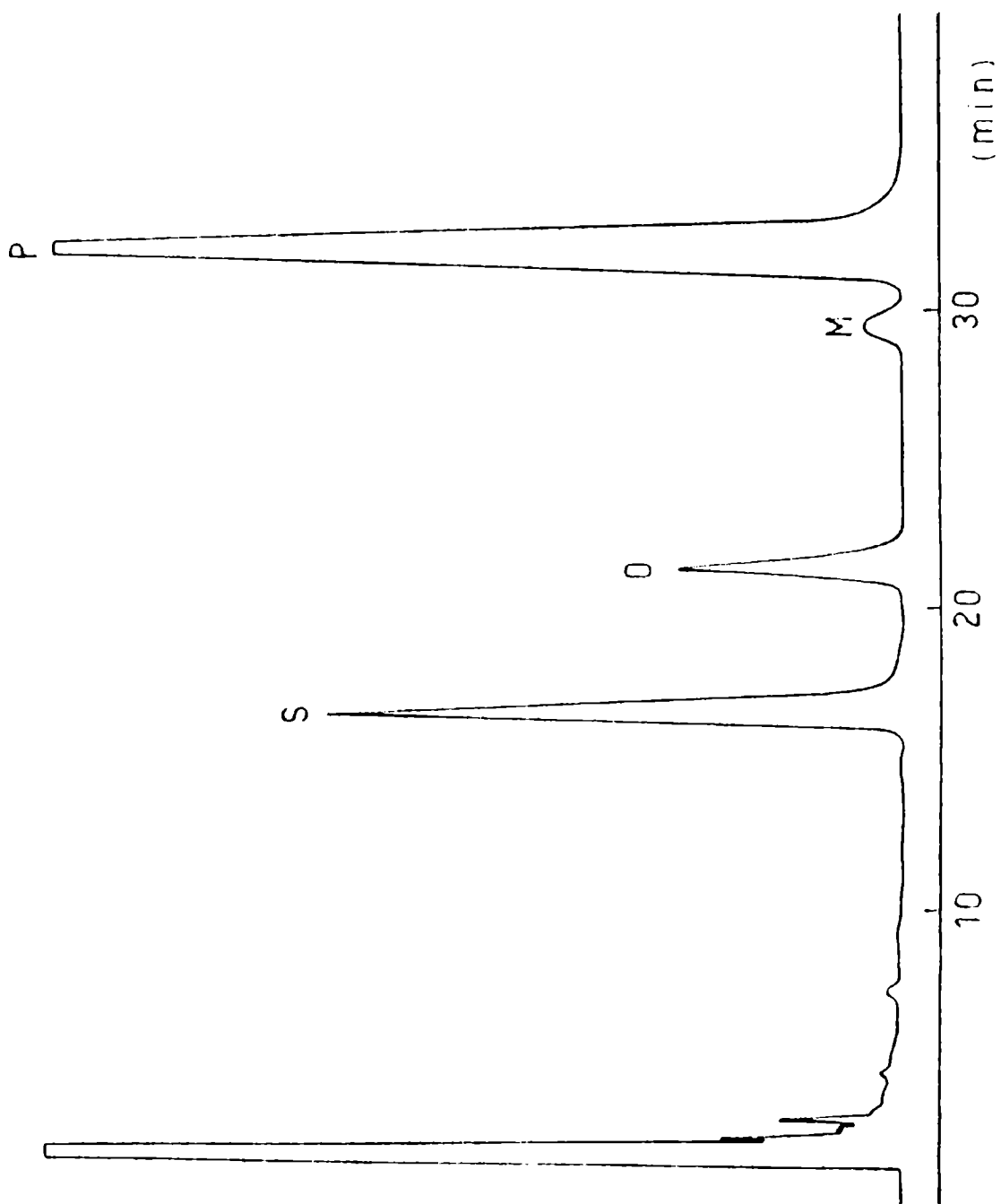


Figura 1 - Cromatograma de los ésteres etílicos del TSA en una columna de 2,9 m x 1/8" o.d. rellena con 6,0 % de OV-210 sobre Chromosorb W HP 100/120 mesh, a 160° C. S = eicosano (standard interno); O = o-toluensulfonato de etilo; M = m-toluensulfonato de etilo; P = p-toluensulfonato de etilo.

de análisis de 16 minutos. Sin embargo, los picos de los ésteres eluían en la cola del pico producido por el solvente y el exceso de reactivo. Más aún, la señal de línea de base de columnas que habían sido adecuadamente acondicionadas (1 h a 80°C, luego 4 h a 200°C) comenzaba a aumentar luego de varias inyecciones, y no era posible regresar a la columna a su performance original. Un comportamiento similar se observó con una columna de 1,8 m de longitud que contenía 5 % de OV-275 sobre Chromosorb P AW 80/100 mesh. En esta columna los valores de retención relativa a 180°C fueron 1,11 y 1,41 respectivamente, para los pares p/m y m/o, y el tiempo de análisis fue de 26 minutos. La interferencia del pico del solvente no pudo ser eliminada aumentando la temperatura de la cámara de inyección.

Con una columna de 2,0 m rellena con 9,6 % de OV-17 sobre Chromosorb W DMCS 80/100 mesh se obtuvieron picos de solvente más angostos. Desafortunadamente, la separación del par m/p era muy pobre, y se necesitaría una columna de 4 m de longitud, con un tiempo de análisis de más de una hora, para obtener su separación en la línea de base.

Usando una columna de OV-210 sobre Chromosorb W HP 100/120 mesh se obtuvo una buena separación. Se estudiaron varias longitudes de columna, concentraciones de fase estacionaria y temperaturas de operación, y los mejores resultados se obtuvieron con una columna de 2,9 m conteniendo relleno al 6 %, operada isotérmicamente a 160°C. El cromatograma de la Figura 1 fue obtenido bajo estas condiciones; el par m/p se separa en la línea de base, no hay interferencia del solvente, y un pico de eicosano puede ser usado como standard interno. Sin embargo, el tiempo de análisis es de alrededor de 32 minutos.

La misma separación puede obtenerse en una columna de 2 m rellena con 5,3 % de poli(feniléter) (6 anillos) sobre Chromosorb W HP 100/120 mesh. La Figura 2 muestra un cromatograma obtenido usando esta columna a 190°C; la separación del par m/p es ligeramente mejor que la obtenida con la columna de OV-210, y el tiempo de análisis es más corto. A 200°C se obtiene la separación en la línea de base para el par m/p, y el tiempo de análisis se reduce a 16,9 min. En este caso puede usarse octadecano como standard interno.

CONCLUSIONES

Como se ha visto, el análisis puede realizarse en una columna de OV-210 o de poli(feniléter) (6 anillos), teniendo esta última la ventaja de un tiempo de análisis más corto. Ambas columnas han sido utilizadas en nuestros laboratorios con muestras de planta durante varios meses, sin dar ninguna indicación de deterioro. En las muestras analizadas no se han detectado ácidos disulfónicos, sin embargo, sugerimos elevar la temperatura de la columna a 220°C por unos minutos luego de la elución del pico de p-toluensulfonato de etilo. En este sentido, la mayor temperatura máxima de operación del OV-210 representa una ventaja desde el punto de vista de la vida de la columna.

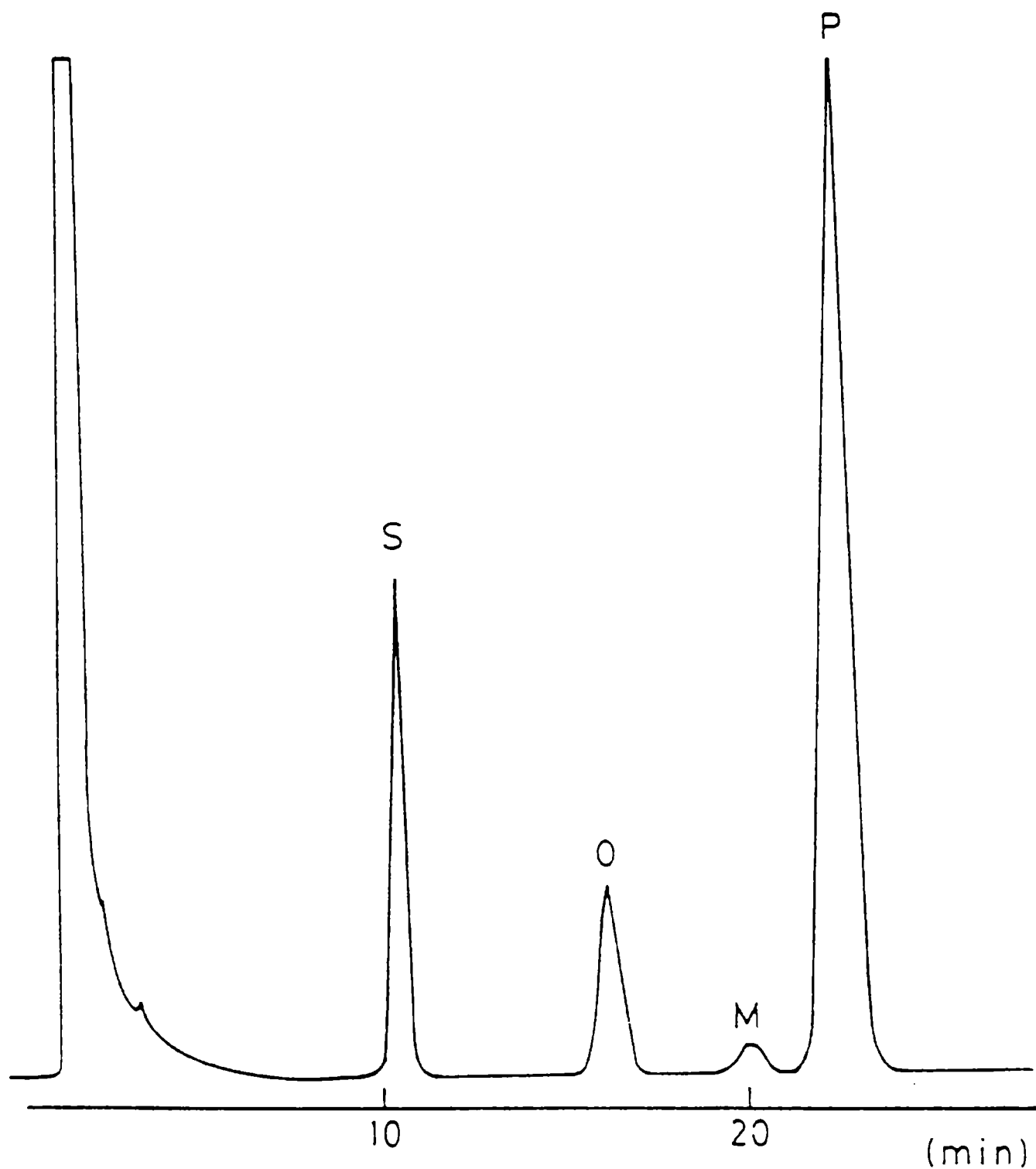


Figura 2
Cromatograma de los ésteres etílicos del TSA en una columna de 2,0 m x 1/8" o.d. rellena con 5,3 % de poli (fenil éter) (6 anillos) sobre Chromosorb W HP 100/120 mesh, a 190°C. S = octadecano (standard interno); O = o-toluensulfonato de etilo; M = m-toluensulfonato de etilo; P = p-toluensulfonato de etilo.

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] J.J. Kirkland, *Anal. Chem.*, **32**, 1388 (1960).
- [2] El Homsí, A., Gilot, B., Canselier, J.P.- *J. Chromatogr.*, **151**, 413 (1978).
- [3] Siggia, S., Whitlock, L.R., Tao, J.C.- *Anal. Chem.*, **41**, 1387 (1969).
- [4] Baker, K.M., Boyce, G.E.- *J. Chromatogr.*, **117**, 471 (1976).

**ASPECTOS TEORICOS Y EXPERIMENTALES RELACIONADOS
CON LA ISOMERIZACION POSICIONAL
EN ACIDOS GRASOS DE ORIGEN VEGETAL**

B. G. Pi3n*

*** Profesional Adjunto de la Comisi3n de Investigaciones Cient3ficas de la
Provincia de Buenos Aires.**

SUMMARY*

The presence of unsaturation and particularly of conjugation in the hydrocarbon chains of fatty acids, are meaningful when these acids are constituents of binders for paints and varnishes.

The influence of the conjugated unsaturation fraction on drying and colour properties of paints is known since long years ago. Natural polyunsaturated acids have normally nonconjugated double linkages. Therefore, the development of positional isomerization reactions is of great importance.

Theoretical basis for this type of reactions are given and a series of industrial and laboratory methods are reviewed. A comprehensive list of purification techniques of final product as well as the theory and practical applications of the principal analytical methods like UV and IR spectroscopy, paper and thin-layer chromatography, gas chromatography and mass spectroscopy are given.

* Pión, B.G.- theoretical and Experimental Aspects relative to Positional Isomerism in Vegetal Fatty Acids. CIDEPINT-Anales, 175-196 (1989).

INTRODUCCION

En sentido estricto, el término "ácidos grasos" debería aplicarse solamente a los ácidos carboxílicos saturados e insaturados provenientes de la hidrólisis de aceites y grasas-ésteres de glicerilo- y de ceras naturales.

Sin embargo, el uso de este término se ha extendido a la serie homóloga completa de ácidos alifáticos, ya sean ellos aislados de fuentes naturales o sintetizados en el laboratorio.

Se puede decir, entonces, que los ácidos grasos son compuestos de cadena alquílica de longitud variable, con un grupo carboxilo terminal. Los mismos pueden ser ramificados o no y saturados o insaturados.

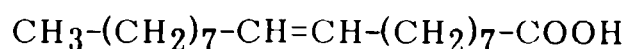
De todos modos, el máximo interés tecnológico recae sobre los ácidos grasos naturales (alrededor de 300), que son de cadena lineal y generalmente contienen un número par de átomos de carbono. La mayoría de ellos está presente en la naturaleza como mono-, di- o triglicéridos y sólo una pequeña cantidad se encuentra en estado libre.

Los aceites vegetales más aplicados en la formulación de ligantes para pinturas (de soja, lino, girasol, ricino, etc.) contienen predominantemente ácidos saturados e insaturados con 16 y 18 átomos de carbono. Para denominar a dichos ácidos se usará en general la nomenclatura sistemática (reglas IUPAC), empleándose a veces la nomenclatura trivial (ácido oleico, linoleico, etc.) por razones de simplicidad.

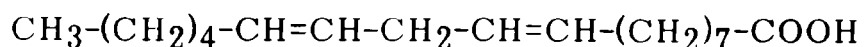
La presencia o no de dobles ligaduras en las cadenas de ácidos grasos que forman parte integrante de las resinas para pinturas, influye notablemente en las propiedades de estos productos. Por ejemplo, la capacidad de secado de una pintura está basada en la posibilidad de reaccionar con el oxígeno atmosférico para formar una película sólida y se relaciona directamente con el grado de insaturación de los grupos alquílicos [1]. Se habla así de aceites secantes, semisecantes y no secantes.

Así, si se comparan los tres ácidos grasos insaturados más frecuentes en aceites vegetales:

- ácido oleico (ácido 9-octadecanoico):



- ácido linoleico (ácido 9, 12-octadecadienoico):



- ácido linolénico (ácido 9, 12, 15- octadecatrienoico):



en esta serie, el grado de secatividad es creciente.

Por otra parte, el hecho de que en las cadenas de un ácido graso las dobles uniones sean **aisladas** (separadas al menos por un grupo metileno) o **conjugadas** (alternadas) modifica las propiedades de las resinas que contienen estos ácidos o los aceites constituidos por ellos. Así, el comparar dos ácidos

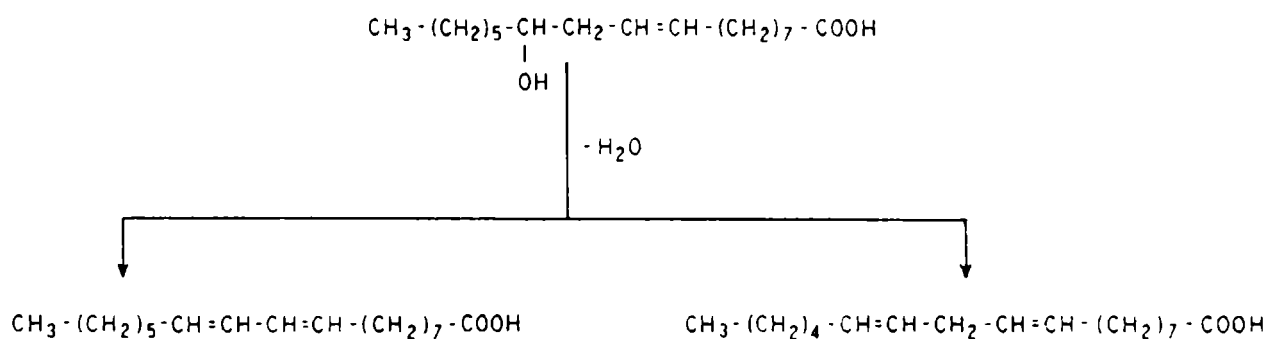
que difieran solamente en la posición de las dobles ligaduras (isómeros de posición) origina, a favor del conjugado, las siguientes ventajas [1]:

- mayor velocidad de secado;
- menor tendencia a amarillear;
- mayor estabilidad frente a la luz y al calor;
- mejores posibilidades de combinación para formar resinas;
- mayor elasticidad;
- mejor nivelación y por lo tanto mayor brillo.

Estas propiedades encuentran su fundamento en la estabilización por resonancia [2] que poseen los dienos y polienos conjugados; siendo que el valor de la energía de resonancia para este tipo de compuestos no es demasiado alto (5-10 kcal/mol, medido a partir de calores de hidrogenación), es lo suficientemente significativo como para producir cambios tan evidentes.

Los ácidos grasos poliinsaturados naturales presentan en general sus dobles uniones en forma aislada, por lo que ha resultado de gran interés tecnológico desarrollar reacciones tendientes a obtener la disposición de las dobles uniones en forma conjugada.

El método ya tradicional en la industria de pinturas para obtener dos dobles uniones conjugadas a partir de un compuesto con una sola insaturación es la obtención del llamado "aceite de ricino deshidratado" [3]; dicha técnica consiste estrictamente en la eliminación de una molécula de agua a partir del ácido ricinoleico: ácido 12-hidroxi-9-octadecenoico. Como se ve a continuación, de los dos productos resultantes uno, el ácido 9, 11-octadecadienoico, es conjugado y le confiere propiedades secantes a la mezcla de triglicéridos obtenida:



El objeto de la presente revisión bibliográfica no son las reacciones de eliminación como la nombrada, sino aquellas reacciones de isomerización posicional en las que dos dobles ligaduras pasan de aisladas a conjugadas.

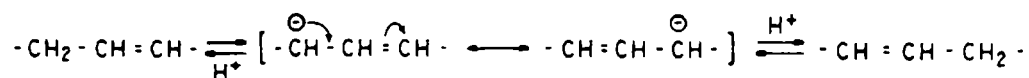
El sustrato habitual en este tipo de reacciones [4, 5] es el ácido linoleico (ácido 9,12-octadecadienoico), ya que es el ácido diinsaturado más frecuente en los aceites naturales de origen vegetal.

MECANISMOS

La isomerización de ácidos grasos poliénicos, con desplazamiento de

dobles uniones, es estudiada como un caso especial de tautomería [4].

Si se toma, dentro de la cadena hidrocarbonada del ácido graso, a un grupo de tres carbonos que contiene la doble insaturación, tenemos una agrupación del tipo alilo. En agrupaciones de este tipo existe un grupo móvil que se separa como catión, particularmente como protón (H⁺):



Este tipo de tautometría es denominado prototropía.

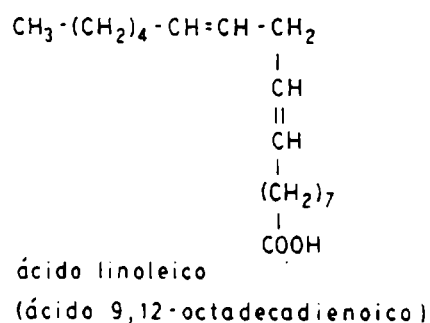
En el anión resultante, la deslocalización de electrones da lugar a una distribución de la carga negativa, de modo tal que el protón eliminado dispone de dos sitios para recombinarse. A su vez, la posibilidad de que ocurra la deslocalización de electrones está dada por el aumento de la energía de resonancia, lo que estabiliza al anión [2].

Que se forme o no ese anión dependerá en gran parte de la facilidad con que se disocie el ion H⁺, lo que a su vez se verá influido por factores tales como: catalizadores, solvente de reacción, temperatura, etc.

Si bien la tendencia a la ionización de un átomo de hidrógeno en un grupo metileno es baja, puede verse notablemente incrementada si en la vecindad inmediata al metileno se encuentran grupos ávidos de electrones; por resonancia en el caso de grupos ciano, carbonilo, carboxilo, fenilo, o por hiperconjugación [2] en el caso del metilo, estos grupos, una vez dissociado el hidrógeno como protón, estabilizan al anión resultante, repartiendo la carga negativa entre varios centros. También las uniones dobles y triples poseen esta facultad [6].

Al recombinarse el anión con un protón se buscará la posición energéticamente más favorable, esto es, la disposición conjugada de las dobles uniones: este es el así llamado "efecto conjugativo" [4, 5, 7].

Es decir, que de los cuatro isómeros que teóricamente sería posible obtener por migración de cada una de las dos uniones en el ácido linoleico:



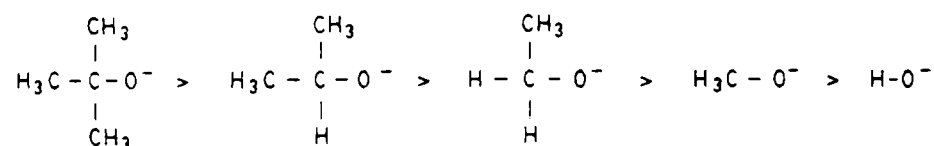
- A) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$
ácido 9,13-octadecadienoico
- B) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$
ácido 9,11-octadecadienoico
- C) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_6-\text{COOH}$
ácido 8,12-octadecadienoico
- D) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_8-\text{COOH}$
ácido 10,12-octadecadienoico

se obtendrían predominantemente las formas conjugadas, es decir B) y D).

Con respecto a las influencias externas ejercidas sobre esta reacción,

se toma en cuenta en primer lugar a los catalizadores básicos, los que por su afinidad hacia los protones (nucleofilia) facilitan la disociación del ion hidrógeno.

En la serie de los iones alcóxido, la basicidad decrece en el orden siguiente:



En el mismo orden disminuye su actividad frente a sistemas prototrópicos, y por lo tanto será de esperar que en reacciones de este tipo los alcóxidos terciarios sean muy buenos catalizadores.

El mecanismo de la conversión tautomérica en sistemas de tres carbonos ha sido deducido en general por analogía con otros sistemas tautoméricos. Existiría aquí, como en otras sustituciones heterolíticas, un dualismo: sustitución-eliminación [8].

Por otra parte, al fijarse el protón, la posición de la nueva doble ligadura será la que ocasione menor tensión espacial, es decir, la forma **trans**. De modo que la insaturación que cambie de posición cambiará al mismo tiempo su configuración espacial, ya que en la naturaleza estas uniones existen en forma **cis** [7, 8].

Así, los ácidos conjugados provenientes de la isomerización del ácido linoleico (ácido **cis** 9, **cis** 12-octadecadienoico) serían, desde el punto de vista configuracional:

ácido **trans** 10, **cis** 12-octadecadienoico
 ácido **cis** 9, **trans** 11-octadecadienoico

METODOS EXPERIMENTALES DE ISOMERIZACION

Los métodos de conversión de ácidos grasos poliinsaturados no conjugados en isómeros conjugados surgieron ya alrededor de 1933, de una observación casual: durante la saponificación alcohólica de aceites secantes y semisecantes, las uniones insaturadas tendían a sufrir cambios de posición [1, 9, 10].

La isomerización en presencia de álcali diluido, bajo presión y a altas temperaturas, se convirtió entonces en una realidad comercial, como en el método de Bradley y Richardson [9], quienes desarrollaron un procedimiento basado en la acción de hidróxidos de metales alcalinos en solución acuosa o alcohólica, con rendimientos de 30 a 50 % en ácidos conjugados, partiendo de aceites de soja y de lino.

El primer fenómeno observado fue un incremento notable en la absorción para determinadas regiones del espectro ultravioleta [10, 15].

Edisbury, Morton y Lovern [12] atribuyeron esta observación a la formación de ciclos. En cambio, Dann y Moore [10, 11] atribuyeron el incremento de absorción a la formación de isómeros conjugados, confirmándolo con resultados experimentales.

En 1950, von Mikusch [16, 17] informó la obtención de isómeros en un proceso continuo, partiendo de aceites de lino y de soja, con álcali acuoso y aplicando presiones de hasta 20 atmósferas. La velocidad de isomerización, según este autor, aumenta linealmente con la concentración de álcali y con el logaritmo de la temperatura de reacción.

Durante el desarrollo de este tipo de reacciones en escala industrial, fueron aplicados diferentes tipos de catalizadores. Así, Radlove et al [18] consiguieron en 1946 una isomerización parcial de los ácidos contenidos en los aceites de soja y de lino, utilizando catalizadores de carbono-níquel.

Un notable incremento en el rendimiento de la isomerización se obtuvo con la introducción de soportes de catalizadores [19], los que como agentes activos pueden contener níquel, azufre o telurio. Waterman et al [20, 21] emplearon dióxido de azufre, con resultados notables. Algunas quinonas, especialmente antraquinona, fueron aplicadas con estos fines [22]. También el yodo y sus derivados, así como algunas estructuras orgánicas de relativa complejidad, tales como cobaltocarbonilo y hierropentacarbonilo [23], demostraron ser adecuados como catalizadores de isomerización.

A su vez, los métodos desarrollados en escala de laboratorio se basaron en general en la acción de hidróxidos de metales alcalinos en solución acuosa o alcohólica a altas temperaturas.

En 1951, Nichols et al [5] estudiaron los isómeros producidos durante la isomerización alcalina del ácido linoleico natural. Hasta ese momento se consideraba que la conversión en ácidos conjugados era de alrededor del 75 %, desestimando el hecho de que, en el espectro ultravioleta, ni la forma de la curva de absorción ni la ubicación del máximo eran idénticos a los dos ácidos octadecadienoicos conjugados ya conocidos, con insaturaciones en 9, 11 y en 10, 12 [23].

Dichos autores [5] pudieron demostrar que esas diferencias espectroscópicas se deben a la presencia de isómeros geométricos. Utilizando técnicas aplicadas previamente por Bradley y Richardson [9] y por Terry y Wheeler [24] metilaron en primer lugar al ácido linoleico y luego lo sometieron a tratamiento alcalino con hidróxido de sodio en dietilenglicol, en atmósfera de nitrógeno, regenerando finalmente los ésteres metílicos de los ácidos isomerizados y purificándolos por último por cristalización fraccionada.

En teoría se podrían esperar rendimientos iguales de los dos ácidos conjugados provenientes de la isomerización del ácido linoleico, ya que el grupo carboxilo se encuentra lo suficientemente alejado del sistema de dobles uniones como para no influir sobre la reacción. A pesar de la presunción de Kass et al [13, 14], quienes, posiblemente por insuficiente evidencia analítica, sostenían un predominio del isómero insaturado en 10,12, Nichols et al [5] encuentran, por datos de punto de fusión mezcla y rayos las cantidades de ambos isómeros son equivalentes.

Además, ellos confirmaron experimentalmente, por espectroscopía

ultravioleta, la presunción, basada en el mecanismo de isomerización, de que cuando la unión desplazada tiene la configuración *cis*, la nueva unión adoptará predominantemente la forma *trans*.

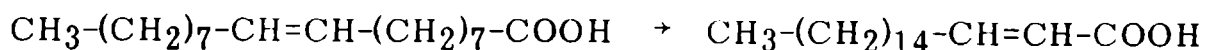
A su vez, Abu-Nasr y Holman [25] demostraron que usando sodamida en amoníaco líquido la conjugación de ácidos poliinsaturados puede efectuarse a temperaturas tan bajas como -32°C , con un rendimiento limitado por reacciones secundarias tales como la formación de amidas. Con el fin de eludir este problema, Sreenivasan y Brown [26, 27] introdujeron el uso de bases terciarias.

Empleando terbutóxido de potasio como agente básico, estos autores trabajaron a reflujo con diferentes concentraciones de la solución alcalina y con diferentes tiempos de reacción. Representando el coeficiente de extinción en función de estas variables, encontraron que se obtiene un estado estacionario de máxima conjugación, tanto más rápidamente cuanto mayor sea la concentración de álcali; esto se debe tanto a la mayor concentración de iones oxhidrilo cuanto al aumento del punto de ebullición de la solución reaccionante. En condiciones óptimas se alcanza el mismo nivel máximo de conjugación (alrededor de 80 %), aun empleando diferentes bases. La presencia de ácido no isomerizado demuestra que éstas son reacciones de equilibrio sometidas a las leyes de la cinética química, con formación del carbanión del ácido original como la etapa determinante de la velocidad. Los mismos resultados fueron obtenidos con ácidos trienoicos como el linolénico.

Por otra parte, Baltés et al [4], en un trabajo cuyo interés principal consistió en establecer el mecanismo de isomerización posicional al que ya se hizo referencia más arriba, condujeron la isomerización alcalina sobre los ésteres metílicos de los ácidos correspondientes; aun empleando como catalizador una base terciaria -metóxido de potasio- ellos obtienen con este método los compuestos esperados, libres de productos secundarios.

Estos métodos pasaron a ser clásicos en la literatura de ácidos grasos, y no hubo en años subsiguientes variaciones esenciales en cuanto a las técnicas de síntesis, apareciendo en cambio una gran cantidad de patentes de aplicación en escala industrial.

Por último, es oportuno mencionar aquí los trabajos de Watanabe [28-30] en los que se propone otro tipo de isomerización posicional: a partir de un ácido monoenoico, como el oleico, en el que la única insaturación entre carbono y carbono se halla separada del carbonilo del éster por varios grupos metileno, este autor obtiene un ácido insaturado en 2,3, es decir en el que las dobles uniones $\text{C}=\text{C}$ y $\text{C}=\text{O}$ se encuentran una con respecto a la otra en posición conjugada:



Esta isomerización es obtenida en medio ácido y a temperaturas relativamente bajas y, si bien no presenta las posibilidades de aplicación tecnológica de las isomerizaciones en medio alcalino, resulta interesante desde el punto de vista mecanístico, ya que supone una migración prototrópica a través de siete átomos de carbono.

A diferencia de los métodos de síntesis, que como se dijo más arriba no experimentaron mayores modificaciones desde la década del 60, las

técnicas de detección de insaturaciones se desarrollaron espectacularmente en los últimos tiempos. Se hará a continuación una reseña de los principales métodos analíticos aplicados con ese fin. Previamente, y siguiendo el orden operativo del trabajo experimental, se hará una revisión de los métodos de purificación más aplicados.

METODOS DE PURIFICACION

Dado que la mayoría de las reacciones de isomerización se conducen sobre mezclas de ácidos grasos o de sus ésteres, provenientes dichas mezclas de los aceites naturales, una vez concluida la reacción se deben conducir pasos de aislamiento y purificación de los ésteres o ácidos isomerizados individuales, antes de proceder a su caracterización o identificación.

En escala industrial, la **destilación fraccionada** fue durante años y en parte sigue siendo la técnica más aplicada. Permite separar ácidos saturados de insaturados, pero no productos de diferente grado de insaturación. Estableciendo condiciones óptimas de la columna, tales como el número de intercambiadores y la relación de reflujo, se consiguen con este método productos con pureza superior al 99 % [31].

Otras técnicas aplicadas con éxito en la industria son:

Fusión parcial ("panning and pressing") [32]

Se aplica para la separación entre ácidos saturados e insaturados; a partir de una mezcla de ácidos solidificada por enfriamiento, se provoca, aplicando presión, la exudación lenta de las fracciones de menor punto de fusión. Esta técnica mantiene hoy en día sólo un interés histórico.

Solubilidad selectiva

Se designa con este término a todos los métodos basados en las diferencias de solubilidad entre los ácidos saturados e insaturados en algún solvente específico. Así, el proceso "Solexol" [33-37] trabaja con soluciones de ácidos grasos en propano. Inyectándolas a presión en una columna, y seleccionando la temperatura, se obtienen separaciones según el grado de insaturación. A su vez, en el proceso "Emersol" [38,39] se efectúa en forma continua una cristalización fraccionada en metanol y en el proceso "Armour-Texaco" [40] se hace lo mismo, empleando como solvente acetona anhidra. Por otra parte, el "proceso de formiato de metilo" [40] utiliza este solvente o su solución acuosa para separar ácidos saturados de insaturados a temperaturas elevadas, lo que permite, con respecto a las otras técnicas de solubilidad selectiva, un progreso sustancial en la pureza de los productos obtenidos.

Hidrofilización

En este método, también designado como proceso "Henkel" [41], mezclas de ácidos grasos, dispersadas en una solución acuosa de electrolito

por la adición de un agente humectante, son separadas por centrifugación. Este método es usado todavía para obtener los ácidos esteárico y oleico con rendimientos apreciables.

Adsorción selectiva [40]

Poniendo en contacto una mezcla de ésteres metílicos de diferente insaturación con una zeolita especial, se adsorbe preferentemente un éster metílico con respecto a otro; pueden separarse así los correspondientes ésteres de ácidos grasos saturados de los de insaturados, y los monoinsaturados de los poliinsaturados.

Fraccionamiento por transesterificación [42]

Permite separar ácidos saturados de bajo peso molecular, de otros insaturados de alto peso molecular, combinando transesterificación con destilación fraccionada.

Procedimiento del jabón de litio [40]

Convirtiendo una mezcla de ácidos monocarboxílicos de C16 a C19 en sus correspondientes jabones de litio, este método permite separar, con pureza superior al 90 %, los ácidos lineales de los ramificados.

Por otra parte, los métodos que mayor eficiencia han demostrado en la separación de mezclas de ácidos grasos y sus derivados en escala de laboratorio, son los siguientes:

Destilación a vacío

Es un procedimiento muy aplicado en el laboratorio, conduciéndose tanto sobre ácidos grasos como sobre sus ésteres metílicos. Así, Bradley y Richardson [9], trabajando a 1-2 mm Hg, consiguieron separar ácidos grasos con diferente grado de insaturación, aprovechando la mayor estabilidad térmica de los ácidos octadecadienoicos conjugados con respecto a los que poseen tres o cuatro insaturaciones, también conjugadas.

Por otra parte, Nichols et al [5], siguiendo un procedimiento de Terry y Wheeler [24], aplicaron el método de destilación fraccionada de los ésteres metílicos a una presión de 0,02 mm Hg para separar el ácido linoleico conjugado del oleico y de ácidos saturados.

Stage [31, 43, 44], en trabajos destinados a optimizar procesos industriales, realizó ensayos de laboratorio, en los que se tomó en cuenta la extrema sensibilidad de los ácidos grasos frente al calor y a los oxidantes. Se diseñaron los equipos de modo de reducir al máximo el tiempo de calentamiento a la temperatura óptima.

Cristalización fraccionada

Si bien éste es uno de los métodos de laboratorio más dificultosos, particularmente en el caso de estos productos, que por su bajo punto de fusión deben ser recristalizados a muy bajas temperaturas, se lo ha empleado

siempre que se quieren obtener productos con alta pureza. Así, Nichols et al [5] fraccionaron los ésteres metílicos de los ácidos isomerizados por recristalización en diferentes solventes (metanol, acetona, éter de petróleo, etanol, éter etílico). Trabajando a -75°C obtuvieron separación de isómeros posicionales: los ácidos octadecadienoicos conjugados insaturados en 10, 12 y en 9, 11.

A su vez, Sreenivasan y Brown [26] condujeron las isomerizaciones, no sobre mezclas sino sobre el ácido linoleico puro, obteniendo éste por recristalización en catorce etapas. En otro trabajo [27], los mismos autores purificaron los ácidos grasos isomerizados en soluciones de pentano a -70°C y de acetona a -40°C .

En tiempo más recientes, Zarins et al [45] estudiaron las solubilidades de algunos ésteres metílicos de ácidos grasos en metanol, obteniendo datos útiles de aplicación en el método de cristalización fraccionada.

A su vez, Brown [46] hace una revisión bibliográfica de las numerosas aplicaciones potenciales de la cristalización fraccionada a bajas temperaturas en diferentes solventes, y Schlenk y Holman [47] y Iverson y Week [48] hacen lo mismo con el procedimiento que trabaja con aductos de urea-ácidos grasos [49].

Separación en columna (cromatografía preparativa)

En aceites naturales, la cromatografía en columna ha sido usada principalmente para separar los constituyentes que los integran según su composición química: triglicéridos, ácidos grasos libres, esteroides, fosfolípidos, etc. [50]. Esto se hace en general empleando ácido silícico como fase fija.

La necesidad de determinar cuantitativamente y como rutina los ácidos grasos libres individuales, como en la industria de la manteca, hizo que se desarrollaran diferentes tipos de columnas.

El aislamiento de estos compuestos empleando resinas intercambiadoras aniónicas fuertes [51, 52] fue descartado, porque por una parte implica una recuperación incompleta de los ácidos grasos libres [53] y por otra induce la hidrólisis de los glicéridos naturales [54].

El desarrollo de una columna modificada, con ácido silícico-hidróxido de potasio [55] como fase fija, permite separar los lípidos neutros, que se eluyen en primer término, de los ácidos grasos, que quedan retenidos como sales de potasio, para luego, con una secuencia adecuada de solventes de elución, separar a dichos ácidos grasos según sus pesos moleculares.

Finalmente, el método de cromatografía de exclusión [56] (HPSEC: "High Performance Size Exclusion Chromatography"), empleando columnas de copolímero de estireno-divinilbenceno, y usando tolueno como solvente, permite separar en forma cuantitativa ácidos grasos según sus diferentes pesos moleculares y grados de insaturación, además de mono-, di- y triglicéridos.

METODOS ANALITICOS

La determinación de la posición de uniones insaturadas en ácidos

grasos que contengan una o más de estas uniones por molécula, es uno de los problemas más difíciles desde el punto de vista analítico. No hubo hasta tiempos muy recientes (ver más adelante, espectroscopía de masas) ningún método analítico rápido y directo para este fin, y en general se debe acudir a diversas técnicas espectroscópicas, cromatográficas, etc., en forma combinada.

Espectroscopía en el infrarrojo y en el ultravioleta

Los métodos espectroscópicos de absorción electromagnética, particularmente en el rango del ultravioleta, tienen importante aplicación en la identificación de dobles uniones conjugadas. Son éstos tal vez los métodos analíticos de más antigua aplicación en este campo [10], y por disponerse de amplia bibliografía y de datos tabulados, los primeros a los que habría que recurrir en el control de las reacciones de isomerización y en la identificación de los productos finales.

En los años 50 aparecieron las primeras referencias sobre espectroscopía IR aplicada a la detección de isómeros geométricos en ácidos grasos [57]. Se observó que la banda de estiramiento de la doble unión C=C no es afectada mayormente por la posición de los sustituyentes [58]: aparece alrededor de 1660 cm^{-1} para isómeros **cis** y de 1675 cm^{-1} para isómeros **trans**. En cambio la diferencia se vuelve espectacular cuando se toma en cuenta la banda de deformación fuera del plano, de la unión C-H anexa a la unión doble C=C [59]. Este valor aparece en $675\text{-}730\text{ cm}^{-1}$ y con una intensidad muy débil en el caso de isómeros **cis**, desplazándose a frecuencias mayores (alrededor de 965 cm^{-1} y aumentando notablemente su intensidad en el caso **trans**. En efecto, el ácido eláídico (isómero **trans** del oleico) muestra una absorción selectiva fuerte en 968 cm^{-1} , mientras que el oleico es relativamente transparente en dicha región del espectro [57].

Esta propiedad constituye una ayuda importante en el estudio de los procesos de isomerización posicional, ya que, como se vio más arriba, la migración de una doble unión que originalmente tiene la forma **cis**, como ocurre en ácidos grasos naturales, da origen a una nueva unión de forma **trans**. En el trabajo de Ahlers et al [57] se da un tratamiento matemático para el cálculo de las fracciones molares de las formas **cis** y **trans**, partiendo de espectros de mezclas; además da un estudio detallado de los espectros IR de ácidos grasos insaturados de 18 átomos de carbono, incluyendo a los que tienen tres y cuatro insaturaciones, así como tablas de puntos de fusión e índices de refracción de los diferentes isómeros posicionales.

En cuanto a lo que se refiere específicamente a la detección de conjugación en dobles uniones, la espectroscopía IR suministra datos insuficientes. Así, la banda de estiramiento de la doble unión C=C, que es de absorción débil, se intensifica y desplaza hacia longitudes de onda menores con la presencia de conjugación [2], mientras que la banda de deformación de la unión C-H anexa a la doble ligadura no se ve afectada [58]. Finalmente, cabe mencionar que Heino Susi [60], trabajando sobre ésteres de ácidos grasos, consiguió determinar por espectroscopía IR la posición de una doble ligadura, examinando la zona del espectro de $1180\text{ a }1850\text{ cm}^{-1}$.

Los espectros en el rango ultravioleta, en cambio, son ya una

herramienta de rutina en la detección de dobles uniones conjugadas, ya que en general los grupos cromóforos responsables de la absorción en la región de 200 a 800 nm (UV-visible) son uniones múltiples.

El espectro electrónico de un compuesto que contenga dobles uniones aisladas no será diferente del de una molécula con una sola unión doble, puesto que los grupos metileno intermedios impiden que las uniones etilénicas se influyan recíprocamente [61]. En ese caso se tendrá una absorción relativamente intensa ($\epsilon \sim 10000$) alrededor de 190 nm, es decir, en el ultravioleta lejano, debida a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$.

La conjugación aumenta la longitud de onda de la absorción ($\lambda \sim 230$ nm), porque disminuye la diferencia de energías entre los estados estacionario y excitado. También aumenta la intensidad de la banda ($\epsilon \sim 20000$).

Ya en la década del 40 [9] se aprovecharon estas propiedades para determinar, en una mezcla de aceites, la presencia y proporción de ácidos grasos con dos, tres, cuatro o más uniones conjugadas, un resultado que aún no había sido posible obtener por métodos químicos. Los espectros se corren en forma comparativa, usando como standard muestras de ácidos altamente purificadas, con un número constante de dobles uniones conjugadas.

Más recientemente [26, 27] se aplicaron métodos espectroscópicos para el seguimiento de la isomerización posicional, y en esta década [62] se aplicó el método estandarizado por ASTM [63] para calcular el contenido en dienos y trienos conjugados, método simple y adecuado para determinaciones en serie.

En cuanto a la posibilidad de diferenciar isómeros geométricos por espectroscopía UV, ello es posible, ya que los espectros correspondientes difieren considerablemente. El isómero **trans**, generalmente más elongado que el **cis**, presenta en general mejor coplanaridad, por lo que tendrá su máximo de absorción desplazado hacia longitudes de onda mayores y también mayor intensidad [5, 61].

Cromatografía en papel y en capa fina

Las técnicas cromatográficas en papel y en capa fina son, desde hace tiempo, métodos de rutina en los laboratorios de análisis químico. Su gran difusión se debe a que requieren procedimientos simples y equipos de bajo costo y permiten efectuar separaciones que son imposibles o muy difíciles de lograr por otros medios, trabajando además en escala microanalítica.

Uno de los primeros trabajos sobre ácidos grasos en este campo es el de Balding [64], quien operando en fase invertida -es decir, impregnando la fase fija con solventes no polares, de modo que la fase móvil pase a ser la más polar- consiguió separar algunos ácidos grasos de aceites vegetales según sus pesos moleculares, pero no así resolver la superposición de ácidos saturados-insaturados, los que aparecen con igual R_F en el cromatograma.

Miroslawy [65], trabajando en el análisis cuantitativo de aceites y ácidos grasos empleados en la industria de pinturas, aplicó técnicas cromatográficas en capa fina y en papel. Sembrando sobre placas de silicagel las mezclas de ácidos grasos libres provenientes tanto de la hidrólisis de aceites como de resinas sintéticas, consiguió estandarizar un sistema que permite diferenciar ácidos de 18 átomos de carbono con diferente número

de insaturaciones, resolviendo ingeniosamente las coincidencias de los valores R_F mediante diferencias en el color de las manchas después de reveladas.

El mismo autor [65] indagó las posibilidades de análisis por cromatografía en papel, y tanto por la duración de los ensayos como por ser insuficiente la resolución obtenida, descarta este método en favor de la cromatografía en capa fina, particularmente para determinaciones cuantitativas; éstas se basan en la dependencia lineal entre la raíz cuadrada de la superficie de las manchas y el logaritmo de la cantidad de sustancia sembrada [66, 67].

A su vez, Radwan [68] aplicó técnicas de cromatografía en capa fina bidimensional para el análisis cuantitativo de diferentes sustancias grasas: una vez aislada la mancha correspondiente a la mezcla de ácidos grasos libres, los convierte en sus ésteres metílicos y los analiza por cromatografía gaseosa.

En cuanto a la posibilidad de identificar isómeros posicionales en ácidos grasos, en una comunicación de Subbarao y Achaya [69] se informa la resolución por cromatografía en capa fina de hidroxiácidos isoméricos que sólo se diferencian por la posición del oxhidrilo sustituyente. Se aprovechan las diferencias de polaridad entre uno y otro isómero, y con ello el cambio en las características de adsorción de la molécula. Los autores trabajaron con: ácidos libres, alcoholes obtenidos por reducción de los mismos y ésteres metílicos; estos últimos son los que dan mejor resolución.

Finalmente, en un trabajo ya mencionado [62] los autores consiguieron separar isómeros de posición mediante el método de "cromatografía en capa fina argéntica" [70], que trabaja con placas de silicagel saturadas con sales de plata y triple desarrollo con tolueno a -25°C . Obtuvieron buena identificación de isómeros posicionales de monoenos con 18 átomos de carbono.

Cromatografía en fase gaseosa

El primer trabajo publicado sobre cromatografía en fase gaseosa [71] tenía como tema el análisis de ácidos grasos, y desde entonces aparecieron numerosas publicaciones acerca de los constantes perfeccionamientos logrados por esta técnica y la información cada vez más amplia que suministra sobre este tema en particular.

Los ácidos grasos, al poseer grupos funcionales carboxilo, constituyen uno de los casos de compuestos que generalmente no pueden ser analizados directamente por cromatografía gaseosa. Su alta polaridad, capacidad de formación de uniones por puente de hidrógeno y dificultosa volatilización, complican su análisis como ácidos libres. Esto llevó a la necesidad de obtener derivados analizables por esta técnica, de los cuales los ésteres metílicos demostraron ser los más adecuados.

Existe una abundante literatura sobre los métodos de obtención de estos ésteres metílicos, siendo el más difundido el sistema metanol-trifluoruro de boro [72]. En los últimos años aparecieron en la literatura diferentes variantes de técnicas de metilación, invocando una mejor eficiencia o mayor pureza de los productos respecto al método standard. Así, Kato y Yamaura [73] describen un microrreactor para la

transesterificación del triglicérido que se acopla directamente al sistema de inyección de la columna. Imhoff et al [74], por otra parte, encuentran que la transesterificación con metóxido de sodio proporciona una conversión cuantitativa, lo que no ocurre con el trifluoruro de boro. McCreary et al [75], a su vez, proponen un método rápido y cuantitativo, que permite trabajar a temperatura ambiente y que emplea como agente metilante una solución metanólica de hidróxido de m-trifluorometilfenil-trimetilamonio. Este reactivo no sólo transesterifica los triglicéridos sino que reacciona también con los ácidos libres que pudieran estar presentes. Las sales de trimetilamonio formadas se inyectan directamente en el cromatógrafo, en donde se descomponen térmicamente para dar los correspondientes ésteres metílicos; según los autores, los productos obtenidos mediante el uso de este reactivo no corren el peligro de sufrir pirólisis ni isomerización en el cromatógrafo, lo que sí puede ocurrir cuando se emplea hidróxido de tetrametilamonio [76, 77]. Posee similitud con este método el uso, por parte de Williams y Mac Gee [78], de hidróxido de trimetilfenilamonio, al que emplean como agente metilante para detectar bajas concentraciones de ácidos grasos libres en aceites vegetales.

En 1982, Bannon et al [79] publicaron una revisión bibliográfica de los métodos empleados para obtener los ésteres metílicos de ácidos grasos para su uso en cromatografía gaseosa, en cuanto se refiere a reacciones catalizadas por metóxido. Basándose en resultados propios, proponen modificaciones a las técnicas internacionales existentes [80, 81].

En tiempos muy recientes surgieron novedades con respecto al tipo de derivados de ácidos grasos que se inyectan en el cromatógrafo. Así, Freedman et al [82], empleando la cromatografía gaseosa capilar como método analítico para estudiar la cinética de transesterificación del aceite de soja, compararon tiempos de retención de los derivados metílicos y butílicos y de los triglicéridos sin derivatizar. Por otra parte en un trabajo en el que se compara la eficiencia de las columnas capilares con las rellenas [83], se menciona la separación exitosa de una mezcla de ácidos grasos libres, monoglicéridos y triglicéridos. También aparece información, aunque más escasa, sobre el análisis de mezclas de ácidos grasos libres [84]. Por último, los más recientes trabajos de Sandra et al [85, 86] describen el método de "cromatografía gaseosa capilar a altas temperaturas" (HT-CGC), con el cual el análisis cromatográfico se realiza directamente sobre los triglicéridos. Con esta variante, la resolución obtenida por este método es superior a la que se obtiene con cromatografía líquida de alta presión (HPLC).

En cuanto al tipo de columna empleado para el análisis de ácidos grasos o sus derivados, durante años se usaron las rellenas, con fases estacionarias del tipo poliéster o cianosiliconas. En los últimos años las columnas capilares de sílice fundida las fueron desplazando, dado que ofrecen mayor eficiencia de separación, mayor sensibilidad y menor tiempo de análisis [87, 88]. Por ejemplo, se demostró [82] que ya con columnas capilares cortas (2-4 m) se obtiene la misma resolución que con columnas rellenas.

En lo que se refiere al tipo de información que se obtiene por cromatografía gaseosa, dentro del análisis de ácidos grasos y sus derivados, el tipo de resolución habitual, empleando columnas rellenas, es la separación

de compuestos con diferente número de átomos de carbono, o bien con el mismo número de átomos de carbono y diferente grado de insaturación [73, 75, 78, 89, 90].

Como algo más excepcional, y requiriendo siempre condiciones de trabajo muy críticas, aparece la separación de isómeros posicionales [62, 91-93] y geométricos [74, 94, 95].

Empleando columnas capilares, en cambio, la separación de isómeros posicionales y geométricos se hace mucho más accesible [96-98].

Espectroscopía de masa

De todos los métodos analíticos considerados, éste es el único que, con los refinamientos de los últimos años, permite ubicar la posición de una doble ligadura en un compuesto poliinsaturado, aun existiendo más de cuatro dobles uniones, problema que, al menos hasta 1985, había resultado muy difícil y casi imposible de resolver.

Uno de los inconvenientes tradicionales en la tarea de ubicar insaturaciones en moléculas de ácidos grasos y de sus ésteres por este método, han sido los reordenamientos sufridos por las mismas bajo condiciones de ionización electrónica; por lo tanto, los fragmentos obtenidos no serían representativos de la molécula original.

Jensen et al [99] describen un método consistente en la deuteración de las dobles uniones, seguida por la activación colisional de los carboxilatos saturados. El diagrama de fragmentación que se obtiene es bien diferenciado y altamente reproducible. Desde el extremo alquílico de la molécula se pierden fragmentos de masa C_nH_{2n+2} , es decir, los iones detectados presentan diferencias de 14 uma. Las alteraciones causadas por la presencia de deuterio hacen que se identifique la posición en que se encontraba la doble unión. Por este método ha sido posible diferenciar, por ejemplo, el ácido eleosteárico (ácido 9, 11, 13-octadecatrienoico) del linolénico (ácidos 9, 12, 15-octadecatrienoico).

En otro trabajo [100], los mismos autores, al presentar un método adecuado para la identificación de un sustituyente en una cadena de ácido graso y la determinación de su posición en la misma, hacen una revisión bibliográfica de las diferentes variantes aplicadas en el estudio de ácidos grasos por espectroscopía de masa, incluyendo su combinación con la cromatografía gaseosa (CG/MS).

Por último, en 1987, en una publicación de Adams y Gross [101] se aplican las técnicas de bombardeo rápido de átomos (FAB) y espectroscopía de masa en tandem (MS/MS) para determinar la ubicación de dobles ligaduras en ácidos grasos. En este trabajo se hace una extensión del método a compuestos altamente insaturados. Se obtienen datos tales como la longitud de cadena hidrocarbonada, la ubicación de las dobles uniones y de los puntos de ramificación, mediante un método íntegramente instrumental.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Parducci, C.- **Pitture e Vernici**, 54 (2), 43 (1978).

- [2] Pine, S.H., Hendrickson, J.B., Cram, D.J., Hammond, G.S.- **Organic Chemistry**, 4th Ed., International Student Edition, p. 222 (1981).
- [3] Paint Technology Manuals, Part II.- Chapman & Hall, London (1969).
- [4] Baltés, J., Weghorst, F., Wechmann, O.- **Fette-Seifen-Anstrichmittel**, **63** (5), 413 (1961).
- [5] Nichols, P., Herb, S., Riemenschneider, R.- **J. Am. Chem. Soc.**, **73**, 247 (1951).
- [6] Gould, E.- **Mechanism and Structure in Organic Chemistry**. Henry Holt & Co., N. York, p. 5 (1959).
- [7] Nichols, P., Herb, S., Riemenschneider, R.- **J. Am. Oil Chem. Soc.**, **27**, 39 (1950).
- [8] Breslow, R.- **Mecanismos de Reacciones Orgánicas**.- Ed. Reverté, Barcelona (1967).
- [9] Bradley, T., Richardson, D.- **Ind. Eng. Chem.**, **34**, 237 (1942).
- [10] Dann, W.J., Moore, T.- **Biochem. J.**, **27**, 1166 (1933).
- [11] Dann, W.J., Moore, T.- **Biochem. J.**, **29**, 138 (1935).
- [12] Edisbury, H., Morton, R.A., Lovern, S.- **Biochem. J.**, **29**, 899 (1935).
- [13] Kass, J.P., Miller, E.S., Burr, G.O.- **J. Am. Chem. Soc.** **61**, 482 (1939).
- [14] Kass, J.P., Burr, G.O.- **J. Am. Chem. Soc.**, **61**, 3292 (1939).
- [15] Moore, T.- **Biochem. J.**, **31**, 138 (1937).
- [16] von Mikusch, J.D.- **Farben, Lacke, Anstrichstoffe**, **4**, 149 (1950).
- [17] von Mikusch, J.D.- **Angew. Chem.**, **62** (20), 475 (1950).
- [18] Radlove, S.B., Teeter, H.M., Bond, W.H., Cowan, J.C., Kass, J.P.- **Ind. Eng. Chem.**, **38**, 997 (1946).
- [19] von Mikusch, J.D.- **Farbe u. Lack**, **57**, 341, 393 (1951).
- [20] Waterman, H.J., van Vlodrop, C.- **J. Soc. Chem. Ind.**, **55**, 333 (1936).
- [21] Waterman, H.J., van Vlodrop, C., Pfauth, M.J.- **Research (London)**, **1**, 186 (1942).
- [22] Falkenberg, L.B., de Jong, W., Handke, D.P., Radlove, S.B.- **J. Am. Oil Chem. Soc.**, **25**, 237 (1940).
- [23] von Mikusch, J.D.- **J. Am. Chem. Soc.**, **64**, 1530 (1942).
- [24] Terry, D.E., Wheeler, D.H.- **Oil & Soap**, **23**, 88 (1946).
- [25] Abu-Nasr, A.M., Holman, R.T.- **J. Am. Oil Chem. Soc.**, **32**, 414 (1955).
- [26] Sreenivasan, B., Brown, J.B.- **J. Am. Oil Chem. Soc.**, **33**, 521 (1956).
- [27] Sreenivasan, B., Brown, J.B.- **J. Am. Oil Chem. Soc.**, **35**, 89 (1958).
- [28] Watanabe, Y.- **Bull. Chem. Soc. Japan**, **33**, 1319 (1960).
- [29] Watanabe, Y.- **J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec.**, **80**, 310 (1959).
- [30] Watanabe, Y.- **J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec.**, **80**, 1187 (1959).
- [31] Stage, H.- **J. Am. Oil Chem. Soc.**, **61** (2), 204 (1984).
- [32] Dubovitz, H.- **Seifensieder-Ztg.**, **37**, 1063 (1910).
- [33] Gloyer, S.W.- **J. Am. Oil Chem. Soc.**, **27**, 462 (1950).
- [34] Lawrence, E.A.- **Chem. Eng. Progr.**, **48**, 627 (1953).

- [35] Passino, H.J.- **Ind. Eng. Chem.**, **41**, 280 (1949).
- [36] Hiyson, A.W., Bockelmann, J.B.- **Trans. Am. Inst. Chem. Eng.**, **38**, 381 (1942).
- [37] Drew, D.A., Hiyson, A.W.- **Trans. Am. Inst. Chem. Eng.**, **40**, 675 (1944).
- [38] Kistler, R., Muckerheide, V.J., Myers, L.D.- **Oil Soap**, **23**, 146 (1946).
- [39] De Merle, R.L.- **Ind. Eng. Chem.**, **39**, 126 (1947).
- [40] Zilch, K.T.- **J. Am. Oil Chem. Soc.**, 739 A (1979).
- [41] Stein, W.- **J. Am. Oil Chem. Soc.**, **45**, 471 (1968).
- [42] Koslowsky, L.- **Oleagineux**, **30**, 221 (1975).
- [43] Stage, H.- **Fette-Seifen-Anstrichm.**, **73**, (1), 10 (1971).
- [44] Stage, H.- **Fette-Seifen-Anstrichm.**, **73** (2), 76 (1971).
- [45] Zarins, Z.M., Willich, R.K., Feuge, R.O.- **J. Am. Oil Chem. Soc.**, **60** (12), 2007 (1983).
- [46] Brown, J.B.- **J. Am. Oil Chem. Soc.**, **32**, 646 (1955).
- [47] Schlenk, H., Holman, R.T.- **J. Am. Oil Chem. Soc.**, **27**, 5001 (1950).
- [48] Iverson, J.L., Weik, J.- **Assoc. Off. Anal. Chem.**, **5**, 50 (1967).
- [49] Aourousseau, B., Bauchart, D.- **J. Am. Oil Chem. Soc.**, **57**, 125 (1980).
- [50] El-Shattory, Y., **Nahrung**, **20** (3) 307 (1976).
- [51] Hornstein, U., Alford, J.A., Elliott, L.E., Crowe, P.F.- **Anal. Chem.**, **32**, 540 (1960).
- [52] Bills, D.D., Khatri, L.L., Day, E.A.- **J. Dairy Sci.**, **46**, 1342 (1963).
- [53] Mc Carthy, R.D., Duthie, A.H.- **J. Lipid Res.**, **3**, 117 (1962).
- [54] Stark, W.C., Urbach, G., Hamilton, J.S.- **J. Dairy Res.**, **43**, 469 (1976).
- [55] Woo, A.H., Lindsay, R.C.- **J. Am. Oil Chem. Soc.**, **57**, 414 (1980).
- [56] Christopoulou, C., Perkins, E.- **J. Am. Oil Chem. Soc.**, **63**, (5), 679 (1986).
- [57] Ahlers, N.H., Brett, R.A., McTaggart, N.G.- **J. Appl. Chem.**, **3**, 433 (1953).
- [58] Nakanishi, K., Solomon, P.- **Infrared Absorption Spectroscopy**, 2nd. Ed., Holden-Day (1977).
- [59] Gore, R.C., Johnson, M.- **Phys. Rev.**, **68**, 283 (1945).
- [60] Susi, H.- **Anal. Chem.**, **31**, 910 (1959).
- [61] Rao, C.N.R.- **Ultra-violet and Visible Spectroscopy, Chemical Applications**, 3rd. Ed., Butterworths (1975).
- [62] Szczepańska, H., Chmielarz, B.- **Fette-Seifen-Anstrichm.**, **85** (4), 150 (1983).
- [63] Norma ASTM-D1358.- Standard test method for spectrophotometric diene value of dehydrated castor oil and its derivatives (1979).
- [64] Balding, J.- **Experimentia**, **4**, 270 (1958).
- [65] Miroslawy, S.- **Plaste u. Kautschuk**, **20** (8), 647 (1973).
- [66] Purdy, S.J., Truter, E. V.- **Chem. & Ind.**, 506, marzo (1962).
- [67] Sliwiok, J., Kwapniewski, Z.- **Microchim. Acta**, **1**, 1 (1965).

- [68] Radwan, S.S., **J. Chromat. Sci.**, **16**, 538 (1987).
- [69] Subbarao, R., Achaya, K.T.- **J. Chromatog.**, **16**, 235 (1964).
- [70] Morris, L.J., Wharry, D.M., Hammond, E.W.- **J. Chromatog.**, **31**, 69 (1967).
- [71] James, A.T., Martin, A.J.- **Biochem J.**, **50**, 679 (1952).
- [72] Norma ASTM D-3457: Standard method for prepn. of methyl esters from fatty acids for deternn. of fatty acid composn. by GLC (1975).
- [73] Kato, A., Yamaura, Y.- **Chem. & Ind.**, 1260, Sept. (1970).
- [74] Imhoff, U., Kelbch, G., Pastura, A.- **Fette-Seifen-Anstrichm.**, **79**, 480 (1977).
- [75] Mc Creary, D.K., Kossa, W.C., Ramachandran, S., Kurtz, R.R.- **J. Chromat. Sci.**, **16**, 329 (1978).
- [76] Lloyd, J.B., Roberts, B.R.- **J. Chromatog.**, **77**, 228 (1973).
- [77] Mac Gee, J.- **J. Gas Chromatog.**, **6**, 48 (1968).
- [78] Williams, M.G., Mac Gee, J.- **J. Am. Oil Chem. Soc.**, **60**, 1507 (1983).
- [79] Bannon, C., Breen, G., Craske, J., Ngo Trong Hai, Harper, N., O'Rourke, K.L.- **J. Chromatogr.**, **247**, 71 (1982).
- [80] Norma ISO 5509: Animal and vegetable fats and oils-Prepn. of methyl esters of fatty acids (1978).
- [81] Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats and Derivatives (IUPAC), Applied Chem. Division, Comm. of Oils, Fats & Deriv., Part 1 (Sections 1 & 2) Method 2301, Section 3. Pergamon Press, Oxford, 6th Ed. (1979).
- [82] Freedman, B., Kwolek, W.F., Pryde, E.H.- **J. Am. Oil Chem. Soc.**, **63** (10), 1370 (1986).
- [83] D'Alonzo, R.P., Kozarek, W.J., Wharton, H.W.- **J. Am. Oil Chem. Soc.**, **58**, 215 (1981).
- [84] Catálogo Chrompack.- Acidos grasos-Cromatografía en Fase Gaseosa (1988).
- [85] Geeraert, E., Sandra, P.- **HRC & CC**, **8**, 415 (1985).
- [86] Termonia, M., Munari, F., Sandra, P.- **HRC & CC**, **10**, 263 (1987).
- [87] Lercker, G., **J. Chromatogr.**, **279**, 543 (1983).
- [88] Grob, K., Neukorn, H.P., Battaglia, R.- **J. Am. Oil Chem. Soc.**, **57**, 282 (1980).
- [89] Jellum, M.D., Worthington, R.E.- **J. Am. Oil Chem. Sioc.**, **43**, 661 (1966).
- [90] Gillan, F.T.- **J. Chromat. Sci.**, **21**, 293 (1983).
- [91] Gensler, W.J., Bruno, J.J.- **J. Org.Chem.**, **28**, 1254 (1962).
- [92] Ackman, R.G., Sebedio, J.L.- **J. Chromat. Sci**, **16**, 204 (1978).
- [93] Sebedio, J.L., Ackman, R.G.- **J. Chromat. Sci**, **20**, 231 (1982).
- [94] Koritala. S.- **J. Am. Oil Chem. Soc.**, **56**, 632 (1979).
- [95] Norma ASTM D-1983: Standard test method for fatty acid composition by GLC of methyl esters (1975).
- [96] Manku. M.S.- **J. Chromat. Sci**, **21**, 367 (1983).
- [97] Bohov, P. Baláz, V., Hrivňák, J.- **J. Chromatogr.**, **286**, 247 (1984).
- [98] Kramer, J.K., Fouchard, R.C., Jenkins, J.L.- **J. Chromat. Sci.**, **23**, 54 (1985).
- [99] Jensen, N.J., Tomer, K.B., Gross, M.L.- **Anal. Chem**, **57**, 2018 (1985).
- [100] Tomer, K.B., Jensen, N.J., Gross, M.L.- **Anal. Chem.**, **58**, 2429 (1986).

[100] Adams, J., Gross, M.L.- **Anal. Chem.**, **59**, 1576 (1987).

**NORMALIZACION DE PINTURAS PARA LA PROTECCION
ANTICORROSIVA Y ANTINCRUSTANTE EN MEDIO MARINO**

J.J. Caprari* y O. Slutzky

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

SUMMARY*

The results of raft trials antifouling paints behaviour are presented in this paper.

Forty five antifouling paints were prepared: 7 vinyl, 5 based on chlorinated rubber and 3 oleoresinous, with their respective anticorrosive coat.

In accordance with the obtained results the following paints were considered as standard: an epoxibituminous anticorrosive paint, an intermediate vinyl, a vinyl antifouling and two oleoresinous antifouling paints.

Besides, records of the physical properties along two years storage were obtained, chlorinated rubber and epoxibituminous paints do not modify their characteristics, while the oleoresinous paints increase viscosity in 25-30 % with regard to the original value.

* Caprari, J.J., Slutzky, O.- Standardization of paints for anticorrosive and antifouling protection in sea water. CIDEPINT-Anales, 197-213 (1989).

INTRODUCCION

Los ensayos en balsa para la homologación de sistemas anticorrosivos-antiincrustantes para carena y línea de flotación fueron empleados durante muchos años en la Argentina, con el sólo objeto de evaluar las posibilidades de su aplicación comercial, haciendo abstracción del aspecto científico-técnico del problema. El avance tecnológico verificado en nuestro medio industrial, ya sea el logrado por esfuerzo propio a través de los sectores de investigación en las empresas de gran dimensión o en los grupos técnicos de control de calidad en las pequeñas y medianas empresas, y que fue acompañado por el trabajo de un grupo de investigación (CIDEPINT), indicó la necesidad de realizar un esfuerzo mancomunado, con el objeto de obtener un método de ensayo adecuado para verificar las propiedades anticorrosivas y antiincrustantes de las pinturas en examen.

Para las experiencias se empleó la norma IRAM 1185, con diversas modificaciones, lo que permitió contar con una base idónea de evaluación [1]. La tendencia actual en los países más adelantados está dirigida a contar con especificaciones y normas que incluyan pinturas de referencia, con respecto a las cuales son evaluadas las de origen comercial [2-3].

El método de ensayo que permite establecer el carácter biocida de la formulación antiincrustante y realizar el juzgamiento de los resultados en balsa consiste en la inmersión de paneles recubiertos con el sistema en el medio marino durante un tiempo determinado, efectuando la evaluación de acuerdo con ciertos parámetros previamente establecidos.

El empleo de pinturas de referencia de composición y comportamiento conocidos, elaboradas con materiales y con un método de preparación claramente especificado, permite comparar el comportamiento del conjunto eliminando las variaciones del medio (factores abióticos) y la influencia que ejercen, toda vez que las mismas afectarán tanto las muestras en examen como las testigo.

El presente trabajo es el resultado del esfuerzo mancomunado de fabricantes y sector científico, tendiente a establecer composición, método de elaboración y comportamiento de pinturas antiincrustantes oleorresinosas, vinílicas y de caucho clorado, que serán empleadas como referencia en futuros ensayos en balsa.

PARTE EXPERIMENTAL

Se prepararon 15 pinturas antiincrustantes: 7 vinílicas, 5 a base de caucho clorado y 3 oleorresinosas cuyas respectivas composiciones se indican en las Tablas I, II y III.

La elaboración se realizó en 14 casos disolviendo previamente los componentes sólidos y líquidos del ligante con la proporción de disolventes adecuada para formar un preconcentrado. El mismo constituyó la base de carga de la jarra del molino de bolas de porcelana, agregando los pigmentos según el siguiente esquema operativo:

a) En aquellas composiciones elaboradas sólo con óxido cuproso, se agregó el antisedimentante y el óxido cuproso y se dispersó el conjunto durante 3 horas, alcanzándose una molienda 2-3 en cuña IRAM (5-6 Hegman).

b) En las elaboradas sin óxido cuproso y que contienen tóxicos orgánicos, pigmentos y extendedores, se cargó la jarra con la totalidad de los componentes y se dispersaron durante el tiempo suficiente para alcanzar el valor 1-2 en la cuña IRAM (6-7 Hegman).

c) En las pinturas que contenían óxido cuproso, pigmentos y extendedores se colocaron dentro de la jarra todos los componentes salvo el tóxico y se dispersaron durante el tiempo necesario para alcanzar molienda 2-3 en la cuña IRAM (5-6 Hegman); se agregó luego el óxido cuproso y se dispersó durante 3 horas adicionales a fin de llegar al valor de molienda mencionado.

d) La pintura restante (vinílica, 70 % de tóxico) se preparó por dispersión de los pigmentos en una dispersora Cowles de alta velocidad, hasta llegar a un valor de máximo 4 en la cuña IRAM (4 Hegman).

Se ensayaron 9 sistemas diferentes, correspondiendo 2 a pinturas vinílicas, 3 a pinturas de caucho clorado, 2 a pinturas oleorresinosas y 2 a esquemas epoxibituminosos (Tabla IV).

Las pinturas antiincrustantes fueron aplicadas a pincel, sobre paneles de acero de 200 x 300 x 3 mm, con 24 horas de secado entre capas, obteniéndose los espesores indicados en la Tabla V. Los paneles fueron colocados en los bastidores de una balsa experimental fondeada en el puerto de Mar del Plata, manteniéndolos en inmersión durante 18 meses (diciembre 1986-junio 1988). Se realizaron inspecciones a los 9, 12 y 18 meses. Se realizó además el control de las muestras en laboratorio, evaluando las variaciones de peso específico, viscosidad, molienda y brillo de la película.

RESULTADOS Y DISCUSION

Ensayos de inmersión

Sistemas vinílicos y epoxivinílicos (Tabla V)

Analizando los resultados obtenidos se puede observar que las pinturas que contienen óxido cuproso como único tóxico tienen un comportamiento ligeramente mejor cuando se formulan con alto contenido de óxido cuproso y con relaciones resina vinílica/colofonia de 0,25/1; la pintura AF-1 exhibe a los 12 meses valores de 4,5 y 4,8 (5 excelente), contra 1,5 de la muestra AF-2 (tanto la elaborada con óxido cuproso nacional como con el producto importado), 1,0 de la AF-3 e igual valor de la AF-4. Los resultados son coincidentes con el hecho de que la solubilidad del ligante va disminuyendo AF-1 a AF-4.

Se observa una ligera diferencia de comportamiento entre las mues-

tras que contienen fluoruro de tributil-estaño (TBTF), lo que puede atribuirse en primera instancia a la solubilidad del ligante. Sin embargo, un análisis más detallado de la formulación permite inferir que ha tenido marcada influencia la sustitución del óxido de cinc sello rojo por bióxido de titanio rutilo, en la primera fórmula, modificándose las características de solubilidad debido a las propiedades químicas diferentes de ambos pigmentos. Además no es de descartar que el inferior comportamiento observable ya a los 12 meses pueda ser atribuido también a la falta de iones cinc, cuya acción sinérgica es citada por diferentes autores. En este caso particular el espesor de película no parece constituir un elemento preponderante en el resultado, ya que se obtienen similares valores al término de 18 meses para todas las muestras.

Se realizó la comparación entre muestras de similar relación resina vinílica/colofonia (par AF-3/AF-3.1; AF-4/AF-4.1), con igual contenido de tóxico, pero en las que se efectivizó una modificación importante con el objeto de obtener una película de color predeterminado, reduciendo la proporción de bióxido de titanio y de óxido férrico artificial y reemplazando este último por óxido férrico natural. Ambas muestras contenían además óxido de cinc como agente sinérgico.

Para analizar estas diferencias se realizaron determinaciones de pH y de contenido de cloruro en medio acuoso en suspensiones de bióxido de titanio (pH 7,75), óxido férrico artificial (pH 7,8) y óxido férrico natural (pH 3,1). El contenido de cloruro es similar en los dos primeros casos y mayor en el óxido férrico artificial. Esto parece indicar que la película puede desarrollar cierta acidez, la que actuaría contribuyendo a regular la solubilidad, mientras que el contenido de cloruro sólo actuaría desfavorablemente sobre el óxido cuproso, contribuyendo a su oxidación durante el estacionamiento en el envase.

En lo referente a protección anticorrosiva y en los dos niveles (línea de flotación y carena), se observó que no cumplen con el ensayo tanto la pintura anticorrosiva de fondo a base de minio como la de cromato y se registra el hecho de que las pinturas antiincrustantes AF-3.1 y AF-4.1, que cumplieron el ensayo sobre fondo epoxibituminoso con y sin pintura intermedia, no lo hacen sobre los esquemas vinílicos mencionados, sin que pueda explicarse este comportamiento dada la similitud de espesores obtenidos.

La protección ofrecida al sustrato por la composición seleccionada fue excelente, sin deterioro al cabo de 18 meses de inmersión.

Pinturas de caucho clorado (Tabla VI)

De las pinturas antiincrustantes a base de esta resina, solamente la rotulada AF-7 presentó poca fijación de "fouling" al cabo de 18 meses de inmersión. Ninguna de las otras muestras (AF-5N; AF-5I; AF-6 y AF-8) protegió adecuadamente la superficie en ese lapso. Considerando la composición del pigmento no pueden extraerse conclusiones claras ya que para la misma composición se obtienen resultados similares en tres casos: las muestras AF-5N, AF-6 y AF-8, se encuentran totalmente incrustadas y sólo la muestra AF-7 llega a 18 meses con buenos resultados, aún cuando se observa cuarteado, por incompatibilidad con la pintura intermedia.

En este caso caben dos consideraciones. Por una parte habría una relación ideal de ligante fijo (caucho clorado) a ligante soluble (resina colofonia WW), que sería 1:1; las muestras con valores por debajo o por encima de esta cantidad no tienen adecuado poder biocida. Otro factor esencial es el espesor de película que está por debajo del necesario para proporcionar adecuada protección antiincrustante. De acuerdo a la experiencia es necesario un espesor de alrededor de 180 μm para proteger durante 18 meses.

Tanto en el nivel de línea de flotación como en carena no se han logrado resultados satisfactorios en lo referente a protección anticorrosiva, estando actualmente en estudio las modificaciones a realizar en las composiciones en estudio.

Sistemas oleorresinosos (Tabla VI)

Actualmente la Norma IRAM exige para este tipo de pinturas antiincrustantes 12 meses de protección. Las tres muestras ensayadas (AF9 N; AF9 I; AF-10) cumplieron con la exigencia de la norma, obteniéndose valores de 5 (excelente) y 4,5 (muy bueno), para espesores que oscilan entre 120 y 150 μm .

CONSIDERACIONES FINALES

1. Los resultados obtenidos permiten proponer como formulaciones de referencia una pintura de fondo epoxibituminosa, una pintura antiincrustante vinílica y tres pinturas antiincrustantes oleorresinosas.

2. El comportamiento deficiente de la pintura antiincrustante de caucho clorado parece tener relación con el espesor de película, estimándose que para las muestras ensayadas se produce por lixiviación una reducción mensual del espesor de película del orden de 10 μm .

3. Los resultados obtenidos han permitido iniciar una segunda serie de ensayos tendientes a completar los objetivos de normalización planteados.

4. Las pinturas vinílicas, de caucho clorado y epoxibituminosas ensayadas conservan sus propiedades físicas durante el estacionamiento en el envase (un año) en condiciones constantes de temperatura; la única excepción está constituida por la pintura vinílica AF-1, con un contenido de 70 % de óxido cuproso, que al cabo de dicho lapso apareció gelificada. Las pinturas oleorresinosas han incrementado sus valores de viscosidad en 25-30 % respecto a su valor inicial, al cabo de 12 meses.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo brindado por las empresas S.A. ALBA,

COLORIN S.A., COVERMAR S.A., LACALUX S.C., LUSOL S.A. y SINTEPLAST S.A., sin el cual no hubiese sido posible el desarrollo del trabajo. Asimismo agradecen a la Comisión de Investigaciones Científicas de la Prov. de Buenos Aires (CIC) y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por el apoyo económico que contribuyó a la realización de las experiencias.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Norma IRAM 1185. **Método de ensayo práctico en balsa de pinturas para carena y faja de flotación.** Instituto Argentino de Racionalización de Materiales, Buenos Aires (1985).
- [2] SSPC (Steel Structures Painting Council). **Steel Structures Painting Manual. Systems and specifications.** Vol. 2, 19, 12th Printing, Pittsburgh, P.A. 15213, EE.UU. (1973).
- [3] Normas Japonesas **JIS K.5638-1974** y **JIS K.5400-1979.**

TABLA I
COMPOSICION DE LAS PINTURAS ANTINCORUSTANTES VINILICAS, g/100 g

Componentes	Muestras					
	AF-1	AF-2	AF-3	AF-4	AF-3.1	AF-4.1
Tóxico inorgánico	70,35	55,17	-	-	-	-
Tóxicos orgánicos	-	-	11,86	11,86	11,89	11,89
Extendedores	-	-	33,40	33,42	33,64	33,64
Aditivos	0,34	0,26	0,51	0,51	0,51	0,51
Resina vinílica	2,69	5,52	8,94	11,16	8,92	11,13
Resina colofonia WW	10,50	5,52	5,97	3,73	5,96	3,71
Plastificante	2,44	2,07	-	-	-	-
Disolventes y diluyentes	13,68	31,46	39,32	39,32	39,08	39,12
PVC, %	46,00	45,70	61,50	61,50	61,80	62,80
Densidad, (g.cm ⁻³)	2,38	1,71	1,27	1,29	1,26	1,26
Sólidos (en volumen), %	60,01	33,99	39,83	38,84	39,89	39,52
Relación resina vinílica/ resina colofonia	0,25/1	1/1	1,5/1	3/1	1,5/1	3/1

TABLA II
COMPOSICION DE LAS PINTURAS ANTIINCORUSTANTES A BASE DE CAUCHO CLORADO, g/100 g

Componentes	Muestras			
	AF-5	AF-6	AF-7	AF-8
Tóxico inorgánico	56,90	-	-	-
Tóxico orgánico	-	15,66	15,66	15,66
Extendedores	3,50	37,81	37,81	37,81
Aditivos	0,20	0,68	0,68	0,68
Caucho clorado	6,60	6,87	10,32	13,77
Resina colofonia WW	4,80	13,77	10,32	6,87
Plastificante	2,20	-	-	-
Disolventes y diluyentes	25,80	25,21	25,21	25,21
PVC	49,30	55,90	57,50	59,10
Densidad (g.cm ⁻³)	2,00	1,46	1,48	1,51
Sólidos (en volumen), %	40,86	57,20	56,55	55,86
Relación caucho clorado/ colofonia	1,38/1	1/2	1/1	2/1

TABLA III

COMPOSICION DE LAS PINTURAS ANTIINCORUSTANTES OLEORRESINOSAS, g/100 g

Componentes	Muestras	
	AF-9	AF-10
Tóxico inorgánico	47,00	47,00
Extendedores	7,70	7,70
Resina colofonia WW	17,20	19,10
Barniz a base de resina fenólica modificada y standoil de lino	5,70	3,80
Disolventes y diluyentes	22,40	22,40
PVC	28,1	28,2
Densidad (g.cm ⁻³)	1,62	1,63
Sólidos (en volumen), %	54,42	54,28
Relación barniz/resina colofonia	1/3	1/5

TABLA IV

SISTEMAS ENSAYADOS

Tipo	Capas					Total
	Imprimación	Fondo	Pintura intermedia	Pintura terminación		
Vinílico	1 (10 μm)	3 140 μm)	-	2 (70 μm)	6 (220 μm)	
Caucho clorado	-	3 (209 μm)	1 (65 μm)	2 (109 μm)	6 (383 μm)	
	-	1 (194 μm)	3 (63 μm)	2 (110 μm)	6 (367 μm)	
Oleoresinoso	-	2 (155 μm)	-	2 (134 μm)	4 (289 μm)	
Epoxibituminoso	-	3 (207 μm)	1 (61 μm)	2 (142 μm)	6 (410 μm)	
	-	3 (196 μm)	-	2 (156 μm)	5 (352 μm)	

TABLA V
EFICIENCIA ANTIINCRUSTANTE EN Balsa EXPERIMENTAL (*)

Pintura antiincrustante	Pinturas de fondo	Meses de inmersión			Espesor AF (μ m)
		9 meses	12 meses	18 meses	
A. Pinturas vinílicas y epoxivinílicas					
3.1	Con pintura intermedia	4,5	4,5	2,5	148
3.1	Sin pintura intermedia	4,6	4,5	3,8	154
4.1	Con pintura intermedia	4,5	4,0	3,8	136
4.1	Sin pintura intermedia	4,6	4,5	3,8	158
3.1	Vinílica minio	4,5	0	0	120
3.1	Vinílica cromato de cinc	4,0	2	Perdida	130
4.1	Vinílica minio	5	2,8	0	125
4.1	Vinílica cromato de cinc	5	3,5	0	115
B. Pinturas vinílicas					
1	Minio	5	4,5	1	150
	Cromato de cinc	5	4,8	3,5	160
2 N	Minio	4,8	1,5	1,5	120
	Cromato de cinc	5	1,5	1,5	120
2 I	Minio	4,8	1,5	1,5	125
3	Minio	4,5	1	1	120
	Cromato de cinc	5	2,5	0	130
4	Minio	5	4,5	2	115
	Cromato de cinc	4,5	4	0	110

* Clave de la tabla: 5 - 100 % de eficiencia (excelente); 4 - 80 % de eficiencia (muy poco incrustado); 3 - 60 % de eficiencia (poco incrustado); 2 - 40 % eficiencia (moderadamente incrustado); 1 - 20 % eficiencia (muy incrustado); 0 - 0 % eficiencia (totalmente incrustado).

TABLA VI
EFICIENCIA ANTIINCORUSTANTE EN Balsa EXPERIMENTAL*

Pintura anticorrosiva	Meses de inmersión			Perdida	Espesor AF (μm)
	9 meses	12 meses	18 meses		
C. Pinturas de caucho clorado					
5 N	5	4			105
5 I	1	0		0	98
6	1	0		0	105
6	0	0		0	100
6	1	0		0	114
7**	5	5		3,8	150
8	3,5	0		0	110
D. Pinturas oleorresinosas					
9 N	5	4,5		-	148
9 N Cromato	5	3,5		-	120
9 I Cromato	5	4,0		-	125
10	5	5		-	140
	5	4,5		-	135

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

** Pintura cuarteada por incompatibilidad.

TABLA VII

VARIACION DEL VALOR DE LA VISCOSIDAD, EN FUNCION DEL TIEMPO

Muestra	Inicial	12 meses	15 meses	18 meses
AF-1	124			
AF-2 N	81	82	82	82
AF-2 I	73	81	84	85
AF-3	89	96	100	106
AF-3.1	89	95	98	103
AF-4	92	101	103	104
AF-4.1	90	100	101	101
AF-5 N	78	80	82	82
AF-5 I	74	81	83	84
AF-6	76	77	79	79
AF-7	78	88	89	89
AF-8	78	89	93	94
AF-9 N	96	115	118	120
AF-9 I	93	110	115	122
AF-10	97	120	122	124

No practicable, muestra gelificada

TABLA VIII

VARIACION DEL VALOR DE LA DENSIDAD EN FUNCION DEL TIEMPO

Muestra	Inicial	12 meses	15 meses	18 meses
AF-1	2,18			
AF-2 N	1,64	1,66	1,67	1,67
AF-2 I	1,62	1,65	1,66	1,68
AF-3	1,26	1,23	1,21	1,21
AF-3.1	1,29	1,30	1,33	1,35
AF-4	1,29	1,27	1,23	1,22
AF-4.1	1,28	1,27	1,20	1,19
AF-5 N	1,83	1,83	1,82	1,82
AF-5 I	1,80	1,83	1,82	1,82
AF-6	1,51	1,50	1,51	1,49
AF-7	1,44	1,45	1,45	1,45
AF-8	1,39	1,38	1,39	1,39
AF-9 N	1,59	1,62	1,60	1,60
AF-9 I	1,57	1,61	1,60	1,60
AF-10	1,60	1,61	1,60	1,61

No practicable, muestra gelificada

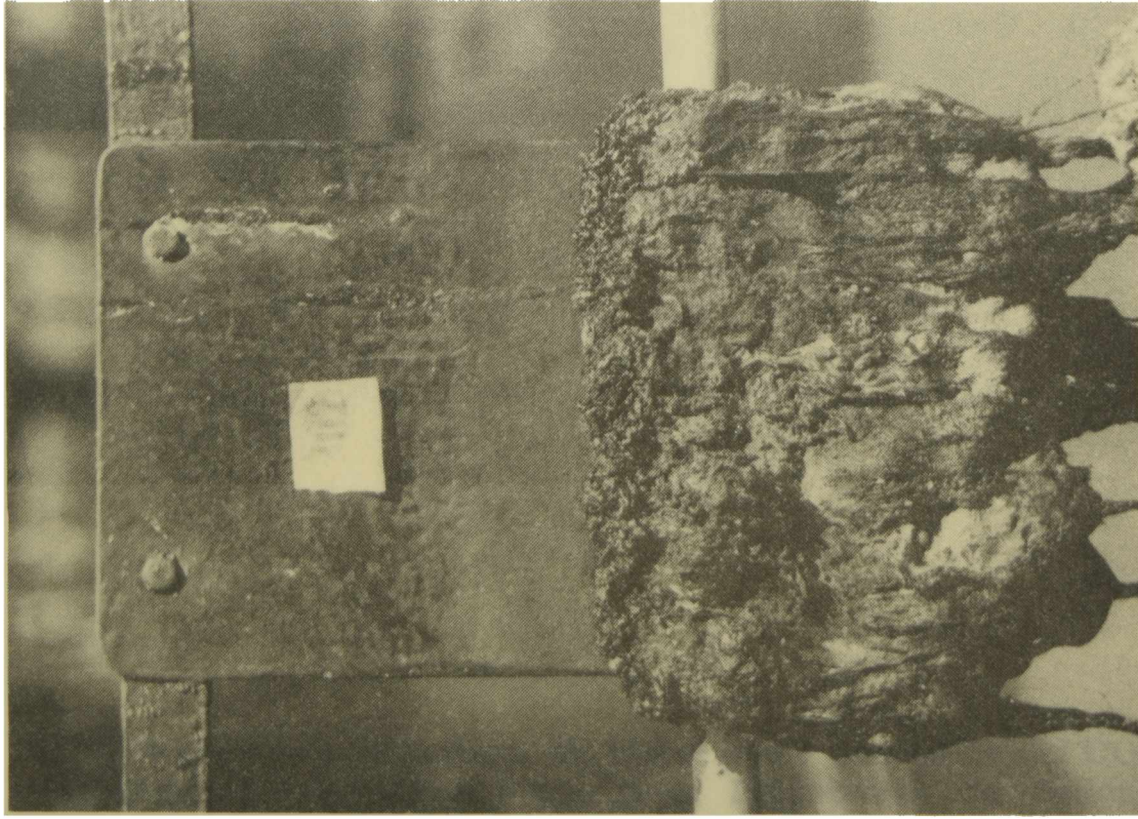


Figura 1.- Panel testigo de línea de flotación que muestra la fijación de "fouling" correspondiente a 12 meses en el Puerto de Mar del Plata.



Figura 2.- Panel testigo de carena que muestra la fijación de "fouling" correspondiente a 12 meses en el Puerto de Mar del Plata.

**UN MODELO MATEMATICO DE LIXIVIACION DE TOXICO
EN PELICULAS DE PINTURAS ANTINCORUSTANTES
TIPO MATRIZ INSOLUBLE**

**J.J. Caprari*, J.F. Meda, M. Damia
y O. Slutzky**

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

SUMMARY*

Marson's model, which explains leaching in antifouling paint films of the insoluble matrix type, is a semiempirical simplification of Stokes-Einstein equation. It explains leaching rate as a function of film thickness; for this reason Marson's model is not predictive.

In this paper it is presented a modification of Marson's model where the independent variable is the time; in this manner the model changes to a predictive one.

The experimental data obtained by different authors in different media are reported and interpreted by this model.

* Caprari, J., Meda, J., Damia, M. and Slutzky, O.- A mathematical model for leaching in antifouling paint films of the insoluble matrix type, CI-DEPINT-Anales, 217-240 (1989).

INTRODUCCION

Las pinturas antiincrustantes utilizadas en la protección de la carena de embarcaciones y de estructuras sumergidas están destinadas a evitar la acción perjudicial de los organismos marinos; basan su efecto en mantener una concentración de tóxico adecuada en la interfase película de pintura agua de mar. Esto implica que la velocidad de lixiviación del pigmento deberá mantenerse durante toda su vida útil en un valor lo más cercano posible al límite que asegure dicha protección.

Si la velocidad de lixiviación fuera muy superior a la necesaria para lograr la protección, se producirán dos efectos no deseables: una reducción de la vida útil de la película de pintura y un exceso de contaminación, injustificado, del medio marino.

Dado que los ensayos en balsa necesarios para evaluar la efectividad de nuevas formulaciones son costosos y de larga duración, es necesario disponer de un modelo que permita predecir el comportamiento en servicio de una formulación determinada, de modo de evitar las experiencias de tipo prueba y error.

Si bien esta problemática ha sido objeto de estudio en una cantidad importante de trabajos, entre los que merecen mencionarse los de Ferry y Ketchum y los de Marson, los modelos propuestos no relacionan de manera efectiva el comportamiento en servicio con los parámetros de formulación.

El modelo de Marson es una simplificación semiempírica de la ecuación de difusión de Stokes-Einstein y posee características interesantes ya que es conceptualmente aceptable, explica la velocidad de lixiviación en función de parámetros reales de la película y posee muy buen ajuste a los datos experimentales. El inconveniente que presenta es que la velocidad de lixiviación del pigmento está expresada en función del espesor de película lixiviada, lo que equivale a decir que **no es predictivo**.

En este trabajo se presenta una modificación del modelo citado donde **la variable independiente es el tiempo**, comprobando el ajuste mediante datos experimentales obtenidos en diversos medios lixiviantes por diferentes autores. Ello ha permitido demostrar que este modelo tiene dos ventajas fundamentales sobre el de Marson: **es predictivo** y aplicable a cualquier proceso en que se verifique **disolución-difusión** de un compuesto a través de una membrana e **independiente del medio** en que se produce el fenómeno, lo que lo hace aplicable tanto a medios naturales, como de laboratorio.

DESARROLLO TEORICO

La lixiviación de un pigmento a partir de una película de pintura de vehículo insoluble es un fenómeno complejo cuyo análisis ha originado una serie de expresiones que intentan explicarlo. Ferry y Ketchum [1] indican que la disminución de la velocidad de lixiviación en función del tiempo que se observa en este tipo de pinturas, refleja el agotamiento de cadenas de partículas de pigmento en estrecho contacto, asumiendo que la probabilidad

de que una partícula toque a otra sea menor que la unidad.

Siguiendo este razonamiento, una película agotada debería presentar partículas de pigmento y canales donde se ha producido la lixiviación. Por otra parte, al no poder producirse una interconexión total de las partículas, a partir de un determinado espesor de la película dejaría de liberar tóxico.

Sin embargo, en cortes microscópicos de películas lixiviadas en diversos medios se observó que la lixiviación se produce en un frente perfectamente definido no encontrándose evidencia de partículas de óxido cuproso en la matriz esponjosa resultante del proceso [2, 3]. En la figura 1 se observa un corte microscópico (320 X) de una película parcialmente lixiviada.

El modelo propuesto por Marson [4], está limitado a películas de matriz insoluble que contengan suficiente cantidad de pigmento soluble como para que las partículas se encuentren a una distancia mínima, situación que se presenta para valores de concentración de pigmento en volumen (PVC) que se encuentren por encima del valor de la concentración crítica de pigmento en volumen [5]. Requiere además que la velocidad de disolución del pigmento sea mayor que la velocidad de difusión en el sistema, de tal manera que el lixiviado en contacto con el pigmento pueda ser considerado una solución saturada. En estas condiciones, la velocidad de lixiviación está determinada por la difusión del pigmento solvatado a través de la matriz agotada, mecanismo que se prolonga a la capa límite (interfase película-medio lixivante) dentro de la cuál la concentración tiende paulatinamente a cero, debido a que ella se hace despreciable frente al volumen total del medio lixivante que la rodea (fig. 2).

¿Cuál es entonces el mecanismo probable de disolución de cada partícula en una película de ligante insoluble, asumiendo que se forman cadenas de partículas que no están en contacto directo entre sí, sino que lo están a través de la capa de ligante que rodea a cada una de ellas?. Teniendo en cuenta que una propiedad importante de las disoluciones es el fenómeno osmótico, cabe plantearse cuál es el rol que juega este mecanismo en la lixiviación de los pigmentos.

Empleando un microscopio electrónico de barrido SEM 505 en combinación con un analizador de energía dispersiva EDAX, se ha podido comprobar que la capa de ligante vinílico que rodea las partículas deja pasar una cierta cantidad de moléculas de soluto [6], constituyendo lo que Pfeffer denominó una **membrana permeable** para diferenciarla de las **membranas semipermeables**, que solo dejan pasar las moléculas de solvente por ser de menor tamaño [7]. El estudio se realizó sobre probetas de acrílico pintadas con pinturas antiincrustantes y sumergidas en agua de mar durante 15 meses [3].

Pfeffer indica además que estas membranas son **mecánicamente débiles** y no resisten la **sobrepresión** resultante del fenómeno osmótico, lo que causa su rotura. La rotura de la capa de adsorción que rodea la partícula disuelta, libera el lixiviado y genera un hueco. Como resultado de este proceso repetitivo, se van produciendo huecos interconectados a través de los cuales difunde el pigmento disuelto, lo que constituye el mecanismo que explicaría por qué la disolución se produce según un frente.

Mediante un tratamiento matemático que parte de la ecuación de Stokes Einstein, Marson llega a una expresión que relaciona la velocidad de

.....
 Panel plástico

Película sin lixiviar

.....
 Frente de lixiviación

 Frente difusional

Matriz agotada

.....
 Adhesivo epoxídico

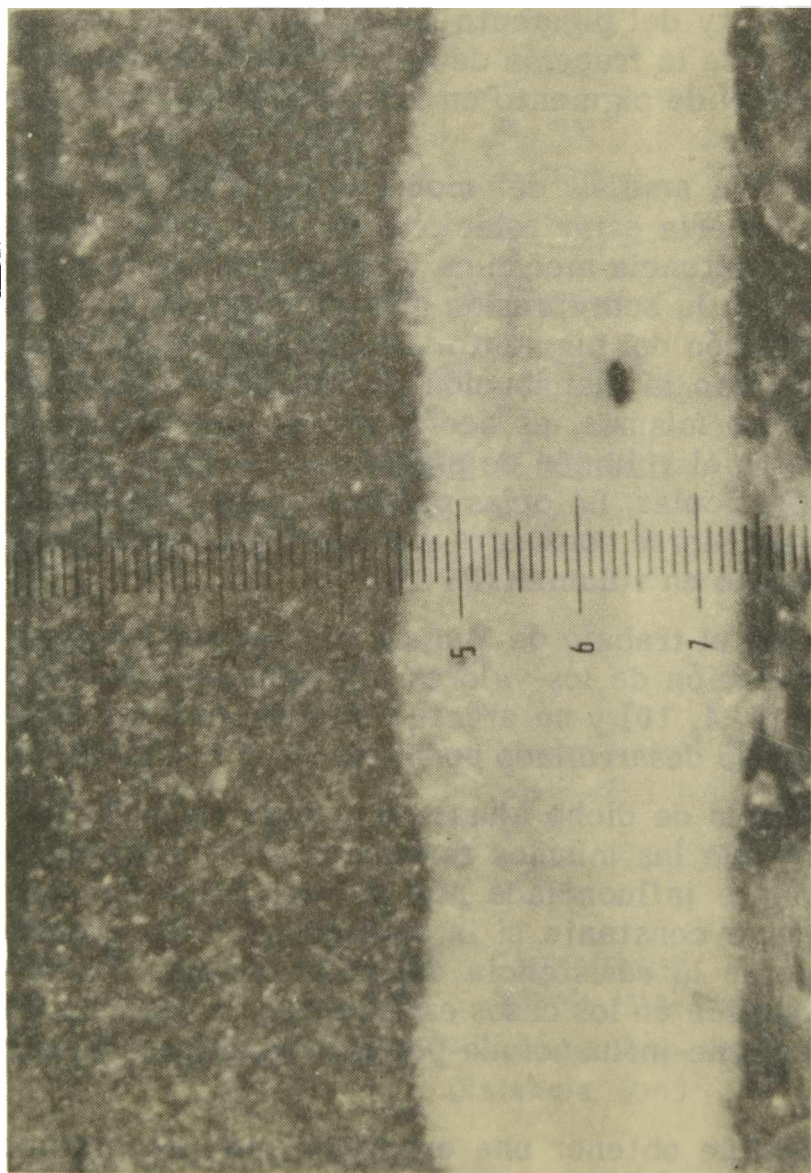


Figura 1
 Corte microscópico (320 X) de una película de pintura antiincrustante tipo matriz insoluble, parcialmente lixiviada.

lixiviación (F) con parámetros de la película y del medio lixivante:

$$F = \frac{B \cdot \text{PVC}}{1 + \frac{C \cdot D}{P}} \quad (1)$$

El modelo expresa que la velocidad de lixiviación F ($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$) es igual a una constante que depende del medio lixivante y del pigmento soluble B ($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$), multiplicada por la concentración de pigmento en volumen (PVC) y dividida por una constante que depende de las características del ligante y del pigmento soluble C ($\mu\cdot\text{m}^{-1}$), del espesor de matriz agotada D ($\mu\cdot\text{m}$) y de la fracción de huecos interconectados P , que es función de la concentración de pigmento en volumen y de la distribución del tamaño de partículas.

Realizando un análisis del modelo de Marson, se puede observar que la constante C debería estar relacionada con algunas características del ligante como su **resistencia mecánica** y otras inherentes al pigmento y al medio lixivante como la **sobrepresión** generada dentro de la membrana por efecto de la disolución del pigmento. La constante P debería relacionarse con características como la distribución de tamaño de partícula y la distancia existente entre las mismas, es decir, con la fracción de empaquetamiento y la relación entre el volumen de pigmento y el de la capa de ligante absorbida sobre las partículas. En otras palabras, para sistemas similares, el valor de C debería mantenerse constante y P debería ser una función de la concentración de pigmento en volumen (PVC).

Dado que en el trabajo de Marson solo se dan los datos de C/P , se realizó una identificación de los valores individuales a través de los resultados experimentales [3, 4, 10] y se efectuó un ajuste de las constantes mediante un método iterativo desarrollado por Zangwill y Powell [8, 9].

Los resultados de dicho ajuste se indican en la Tabla I y un estudio de los datos indica que los mismos responden a la previsión teórica de que B estará fuertemente influenciada por la naturaleza del medio lixivante, C deberá mantenerse constante si la presión osmótica generada es suficiente como para superar la resistencia del polímero que rodea a las partículas, hecho que se verifica en los casos estudiados y la fracción de huecos P deberá estar fuertemente influenciada por la concentración de pigmento en volumen.

No fue posible obtener una expresión que proporcione un valor de la porosidad (P) en función de los parámetros de la película, ya que en las referencias que contienen los datos experimentales utilizados se citan sólo algunos de dichos parámetros.

Estas consideraciones fundamentan el empleo de un ajuste empírico de dicha expresión, que se estima puede representarse por la ecuación:

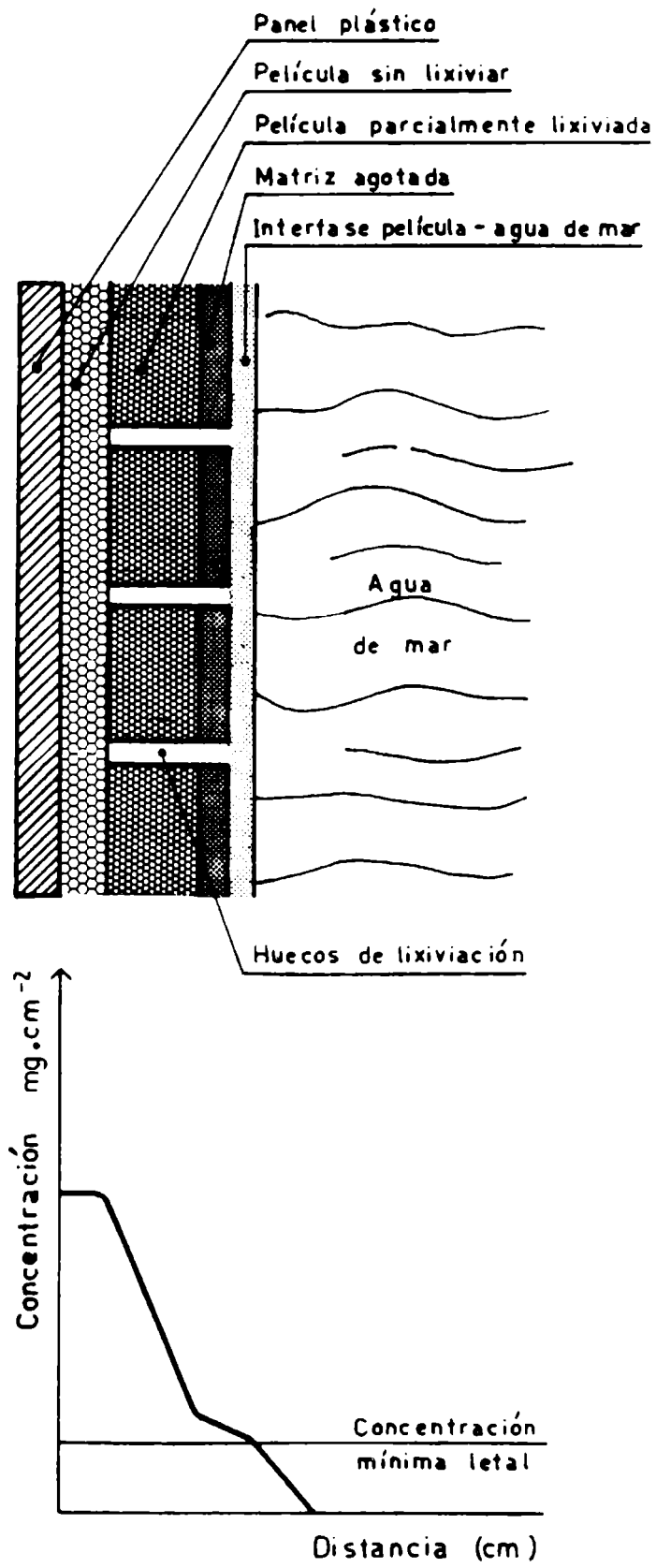


Figura 2
 Esquema de variación de la concentración de tóxico en función de la distancia interfase película/ agua de mar/película sin lixiviar

$$\Phi = \exp \left[- \frac{(1 - \text{PVC})^2}{A \cdot \text{PVC}} \right] A \cdot \text{PVC} \quad (2)$$

donde Φ indica un valor ajustado de la fracción de huecos interconectados (P) y A que es una constante adimensional. La expresión indica que cuando la concentración de pigmento en volumen tiende a la unidad, Φ tiende al mismo valor, mientras que cuando el PVC disminuye, el valor ajustado de P decrece rápidamente hasta valores que hacen muy difícil la difusión del lixiviado a través de la matriz agotada. En la fig. 3 se observa una buena correspondencia entre la expresión Φ y los valores experimentales, aún con diferencias en los valores de PVC como los que se citan. Este buen ajuste es suficiente como para justificar el uso de esta expresión empírica hasta disponer de una relación funcional más exacta.

RELACION ENTRE EL ESPESOR DE MATRIZ AGOTADA Y EL TIEMPO DE INMERSION

Se considerará una película dividida en capas de espesor suficientemente pequeño como para que el espesor de matriz agotada en la capa considerada no afecte la velocidad de lixiviación. Esta situación se da si el espesor de la capa considerada (e) es menor que el tamaño de partícula del pigmento. El valor de la masa de pigmento (W_p) contenida en cada capa de espesor (e) y en un área (a), expresada en gramos será:

$$W_p = d_p \cdot e \cdot \text{PVC} \cdot a \quad (3)$$

En el momento inicial, es decir, cuando recién ha comenzado la inmersión, no existe matriz agotada por encima de la capa a considerar; la velocidad de lixiviación (F) será directamente proporcional a la concentración crítica de pigmento en volumen y por lo tanto:

$$F = B \cdot \text{PVC} \quad (4)$$

El valor de t_0 , que es el tiempo necesario para disolver la primera capa, será:

$$t_0 = \frac{d_p \cdot e}{K \cdot B} \quad (5)$$

La constante K representa el valor de un factor gravimétrico que es la relación entre el peso molecular del pigmento (MW_p) y el peso molecular

del elemento o compuesto en que está expresada la constante B (MW_b):

$$K = \frac{MW_p \cdot 10^{-6}}{MW_b} \quad (6)$$

El tiempo de disolución (t_n) de una capa intacta separada por n capas de matriz agotada de espesor e y área a , será la relación entre la masa de pigmento contenida en la capa (W_p) y la velocidad de disolución (F) de dicha capa.

$$t = \frac{d_p \cdot PVC \cdot e \cdot a}{\frac{B \cdot K \cdot PVC}{1 + \frac{c \cdot e \cdot n}{\phi}}} \quad (7)$$

Aceptando que el área unitaria se elimine debido a que se anula con parte de las unidades de B, por lo tanto:

$$t_n = \frac{d_p \cdot e \cdot 1 + \frac{c \cdot e \cdot n}{\phi}}{B \cdot K} \quad (8)$$

$$t_n = \frac{d_p \cdot e + \frac{d_p \cdot C \cdot e^2}{\phi}}{B \cdot K} \quad (9)$$

$$\therefore t_n = \frac{d_p \cdot e}{B \cdot K} + \frac{d_p \cdot C \cdot e^2}{B \cdot K} \quad (10)$$

El tiempo total de lixiviación (T_n) desde la capa interna 1 hasta n :

$$T_n = \sum_{i=0}^{i=n} t_i \quad (11)$$

Teniendo en cuenta que en el momento de la inmersión se pone en contacto con agua de mar una capa superficial inestable, de la cual parte del óxido cuproso se disuelve pero algo también se desprende, podemos encontrar una expresión para el tiempo total de lixiviación (T_n), como lo que se indica en la figura 4.

Resolviendo la ecuación cuadrática resultante (para lo cual se utiliza

solo la expresión positiva de la raíz), se obtiene el número de capas lixiviadas de espesor e para un tiempo total de lixiviación T_n dado, al que se lo llamará n_T :

$$n_T = \frac{C \cdot d_p \cdot e^2}{2 \cdot K \cdot B \cdot \emptyset} n^2 + \frac{d_p \cdot e}{K \cdot B} + \frac{C \cdot d_p \cdot e^2}{2 \cdot K \cdot B \cdot \emptyset} n + \frac{d_p \cdot e}{K \cdot B} - T_n \quad (12)$$

Por lo tanto, la expresión de velocidad de lixiviación para un tiempo dado (T), viene dada por la ecuación:

$$F_T = \frac{B \cdot PVC}{1 + \frac{c \cdot e \cdot n_t}{\emptyset}} \quad (13)$$

cuya diferencia fundamental con la ecuación de Marson es la introducción de los datos correspondientes al valor ajustado de la fracción de huecos interconectados (\emptyset) y al número total de capas lixiviadas de espesor e para un tiempo total de lixiviación T_n (n_T), lo que transforma el modelo en **predictivo** ya que permite calcular la velocidad de lixiviación (F) en función del tiempo.

ANALISIS DE LA RESPUESTA DEL MODELO

Lixiviación en soluciones de glicinato de sodio-cloruro de sodio

En la tabla I se incluyen las muestras 1, 2 y 3 que corresponden a los ensayos realizados por Marson en soluciones de glicinato de sodio (0,025 M)-cloruro de sodio (0,48 M). Aplicando dichos valores al modelo pueden obtenerse las curvas que se muestran en la Figura 5 para diferentes valores de concentración crítica de pigmento en volumen.

La velocidad de lixiviación aumenta a medida que disminuye el valor de concentración crítica de pigmento en volumen, observándose una tendencia similar cuando se aplican los datos de disolución en agua de mar para diferentes valores de concentración crítica de pigmento en volumen. Las causas que motivan este comportamiento serán explicadas cuando se trate la lixiviación en ambiente natural.

La única limitación que tiene el modelo en este caso es que no se ha podido verificar el ajuste dado ya que en el trabajo de Marson no se indica el tiempo requerido para alcanzar cada espesor de capa lixiviada.

Lixiviación en ambiente natural

En el grupo de experiencias realizada por Caprari et al [10] se emplea-

TABLA I

Autor	Muestras	Medio lixiviante	Concentración de pigmento en volumen	Variables ajustadas		
				O	B	C
Marson [4]	1	Glicinato de sodio	0,523	0,227		
	2	0,025 M	0,680	0,630	3,60	0,017
	4	Cloruro de sodio 0,48 M	0,740	0,739		
Caprari et al [3]	4	Agua de mar	0,485	0,219	0,041	0,017
Caprari et al [10]	5	Acido clorhídrico	0,485	0,219	488	0,017
Caprari et al [10]	6	20 g/l	485	0,219	316	0,013
	7	10 g/l	485	0,219	128	0,217

ron películas de pintura de matriz insoluble y pigmentada sólo con óxido cuproso rojo, que fueron sumergidas en el Puerto de Mar del Plata (balsa experimental), realizándose determinaciones de lixiviación a intervalos regulares.

El espesor lixiviado fue medido cuidadosamente por microscopía óptica y se controlaron además las variaciones biológicas que se producían en el panel, en especial la formación de limo, lo que permitió tener una referencia real sobre la velocidad de difusión en medio marino.

La comparación de las experiencias en balsa y las predicciones realizadas por el modelo, muestran una buena correlación entre ambas (Fig. 6).

En el gráfico puede notarse que los datos obtenidos en medio marino presentan una velocidad de lixiviación menor que la prevista por el modelo. Esta discrepancia es lógica si se consideran algunos factores no tenidos en cuenta en el modelo tales como temperatura, aspectos biológicos y agitación, difíciles de cuantificar en cuanto a su influencia.

La temperatura del medio tiene grandes variaciones, como puede verse en la Fig. 7, en la cual se han graficado los valores correspondientes a los distintos meses del año. Es evidente la influencia de este parámetro sobre la solubilidad del óxido cuproso rojo contenido en la película y sobre la actividad biológica.

Es por ello que las predicciones realizadas por el modelo se apartan de las obtenidas en ambiente natural, tal como lo muestra la Fig. 6 en sus puntos 2 y 3. Es evidente que, a partir de nuevas experiencias deberá corregirse o por lo menos disminuirse esta diferencia. Por otra parte hay factores biológicos que influyen, tales como la formación de limo sobre la superficie, que contribuye a la fijación de otras especies y que es fuente de degradación del ligante por ataque microbiano a la vez que impide el contacto libre entre la superficie de la pintura y el medio lixivante.

Por último son factores adicionales la agitación del medio, pequeña en los ensayos en balsa y las variaciones de pH debidas a la polución ambiental portuaria.

No obstante pueden considerarse aceptables estas desviaciones y el modelo será perfeccionado estudiando la forma de introducir matemáticamente en el mismo factores que tengan en cuenta estas variaciones.

Estas mismas experiencias pueden graficarse como en la Fig. 8, donde el eje y representa la velocidad de lixiviación ($\mu\text{m Cu min}^{-2} \cdot \text{m}^{-1}$) y hay marcado una línea horizontal que indica el umbral de protección aceptado generalmente ($0,0069 \mu\text{m Cu min}^{-2} \cdot \text{m}^{-1}$).

El poder biocida se mantiene hasta los 12 meses de inmersión y a pesar de que tanto el modelo como los datos experimentales indican que se está por debajo del valor umbral no se produce fijación, ya que nos encontramos durante el período invernal en el hemisferio sur (período de mínima actividad biológica en el medio).

En base a esta respuesta se aplicó la simulación a pinturas de diferente concentración crítica de pigmento en volumen para el caso supuesto de que la disolución se realizara en medio marino, obteniéndose el gráfico de la Fig. 9. En él se puede observar como decrece la solubilidad en función del tiem-

po, haciéndose más pronunciada la caída para la pintura de PVC = 45. Esto es así dado que al disminuir la concentración crítica de pigmento en volumen, aumenta la proporción de ligante en la película y es evidente que se producirá una disminución en la velocidad de formación de huecos al aumentar el espesor de la pared insoluble que rodea a la partícula, fenómeno asociado a una mayor separación entre partículas.

Ambos gráficos son un ejemplo de las posibilidades predictivas del modelo.

Lixiviación en medio ácido

Se estimó interesante observar la respuesta del modelo a un medio más agresivo como es el medio ácido, agregando la condición de que el mismo contuviera un ión común al del agua de mar, seleccionándose el ácido clorhídrico. En este caso se evalúa paralelamente a la influencia del pH y la capacidad de disolución de cobre que tiene el ion cloruro, teniendo en cuenta de que se trata de una pintura con ligante insoluble, es decir que no contiene componentes que en este medio coadyuden a la disolución del pigmento.

Se ensayaron películas en medios de concentraciones crecientes (10, 20 y 30 g/l), midiéndose por microscopía el espesor lixiviado. Los resultados se indican en la Fig. 10.

Puede observarse el muy buen ajuste del modelo a los datos experimentales en un medio tan agresivo.

Consideraciones finales

1. Partiendo de las ecuaciones de Marson se **postula un modelo ideal de película donde las características de lixiviación dependen de fenómenos difusionales**, tales como el transporte de los compuestos a través de la matriz agotada y de la capa límite. Se han obtenido ecuaciones que relacionan las propiedades físicas de la película y el medio lixivante con la velocidad de lixiviación.

2. Este modelo **explica cuantitativamente el cambio de la velocidad de lixiviación en función del tiempo de exposición al medio y representa una simplificación de un fenómeno real**, ya que en las pinturas lixiviadas en medio marino existen efectos que en él no se consideran y que impiden un ajuste más preciso del modelo a las condiciones experimentales.

3. La ausencia en los trabajos existentes en la amplia bibliografía sobre el tema de valores numéricos de las constantes fundamentales tales como CPVC y CPVC* y distribución de tamaño de partícula, impide la obtención de ecuaciones más exactas conducentes a la determinación de la probabilidad de interconexión de huecos dentro de la matriz agotada.

4. Luego de efectuados los ensayos de laboratorio y en medio marino con formulaciones de las cuales se conozcan todos los parámetros que influyen sobre los resultados, se deberán emplear los datos obtenidos para retroalimentar el sistema y perfeccionar las ecuaciones que describen el proceso.

5. De esta forma se busca reemplazar los ensayos de tipo prueba y error de larga duración por un sistema donde se realicen sucesivas simulaciones mediante el modelo para establecer los parámetros de formulación que permitan obtener las pinturas para la protección antiincrustante.

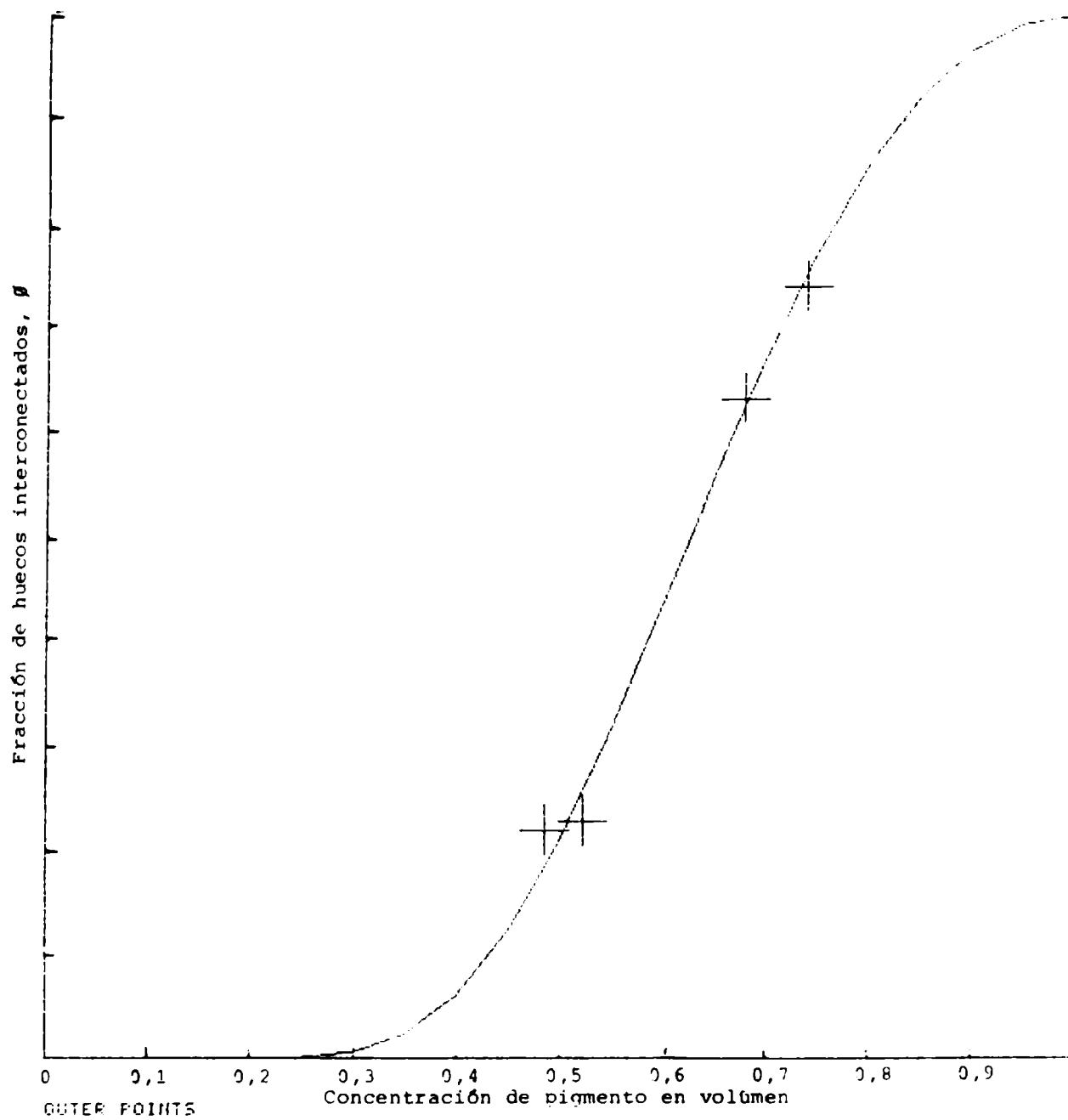
6. Este esquema de trabajo puede tomar su tiempo de acción, pero está justificado teniendo en cuenta el impacto económico (costo del producto) al que se suma el ecológico problema de la introducción de un exceso de sustancias tóxicas en el medio marino.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la CIC (Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires) y al CONICET (Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas) por el apoyo económico que hizo posible la realización de este estudio. Al Sr. Pedro L. Pessi del Sector Microscopía del CIDEPIINT, por la realización de las experiencias de laboratorio y el registro fotográfico de las mismas.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Ferry, J.D., Ketchum, B.H.- **Ind. Eng. Chem.**, **38**, 806 (1946).
- [2] Marson, F.J.- **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, **47**, 323 (1964).
- [3] Caprari, J.J., Slutzky, O., Pessi, P., Rascio, V.- **Progr. Org. Coat.**, **13**, 431-444 (1986).
- [4] Marson, F.J.- **J. Appl. Chem.**, **19**, 93 (1969).
- [5] Castells, R.C., Meda, J.F., Caprari, J.J., Damia, M.P.- **J. Coat. Tech.**, **55**, 12, 53 (1983).
- [6] Caprari, J.J.- **Comunicación interna inédita**, CIDEPIINT (1986).
- [7] Glasstone, S.- **Tratado de Química-Física**. Aguilar Editores, cap. 9, 590 (1961).
- [8] Zangwill, W.- **Computer Journal**, **10**, 273 (1977).
- [9] Powell, M.J.- **Computer Journal**, **7**, 155 (1964).
- [10] Caprari, J.J., Pessi, P.L.- **Comunicación interna inédita**. CIDEPIINT (1987).



X MIN = -.0157142

Figura 3
Ajuste de la fracción de huecos interconectados
en función de la concentración de pigmento en volumen

$$T_n = \left[\frac{dp \cdot e}{K \cdot B} \right] + \left[\frac{dp \cdot e}{K \cdot B} + \frac{C \cdot dp \cdot e^2 \cdot 1}{K \cdot B \cdot \phi} \right] + \left[\frac{dp \cdot e}{K \cdot B} + \frac{C \cdot dp \cdot e^2 \cdot 2}{K \cdot B \cdot \phi} \right] + \left[\frac{dp \cdot e}{K \cdot B} + \frac{C \cdot dp \cdot e^2 \cdot n}{K \cdot B \cdot \phi} \right]$$

Lixiviado de la 1ra. capa
Lixiviado de la 2da. capa con una capa lixiviada encima
Lixiviado de la 3a. capa con dos capas lixiviadas encima
Lixiviado de la capa n con n capas lixiviadas encima

$$T_n = \frac{dp \cdot e}{K \cdot B} (n+1) + \frac{C \cdot dp \cdot e^2}{K \cdot B \cdot \phi} (1 + 2 + 3 + \dots + n)$$

$$\therefore T_n = \frac{dp \cdot e}{K \cdot B} (n+1) + \frac{C \cdot dp \cdot e^2}{K \cdot B \cdot \phi} \left(\frac{n^2 + n}{2} \right)$$

Figura 4

Expresión final del tiempo total de lixiviación (Tn)

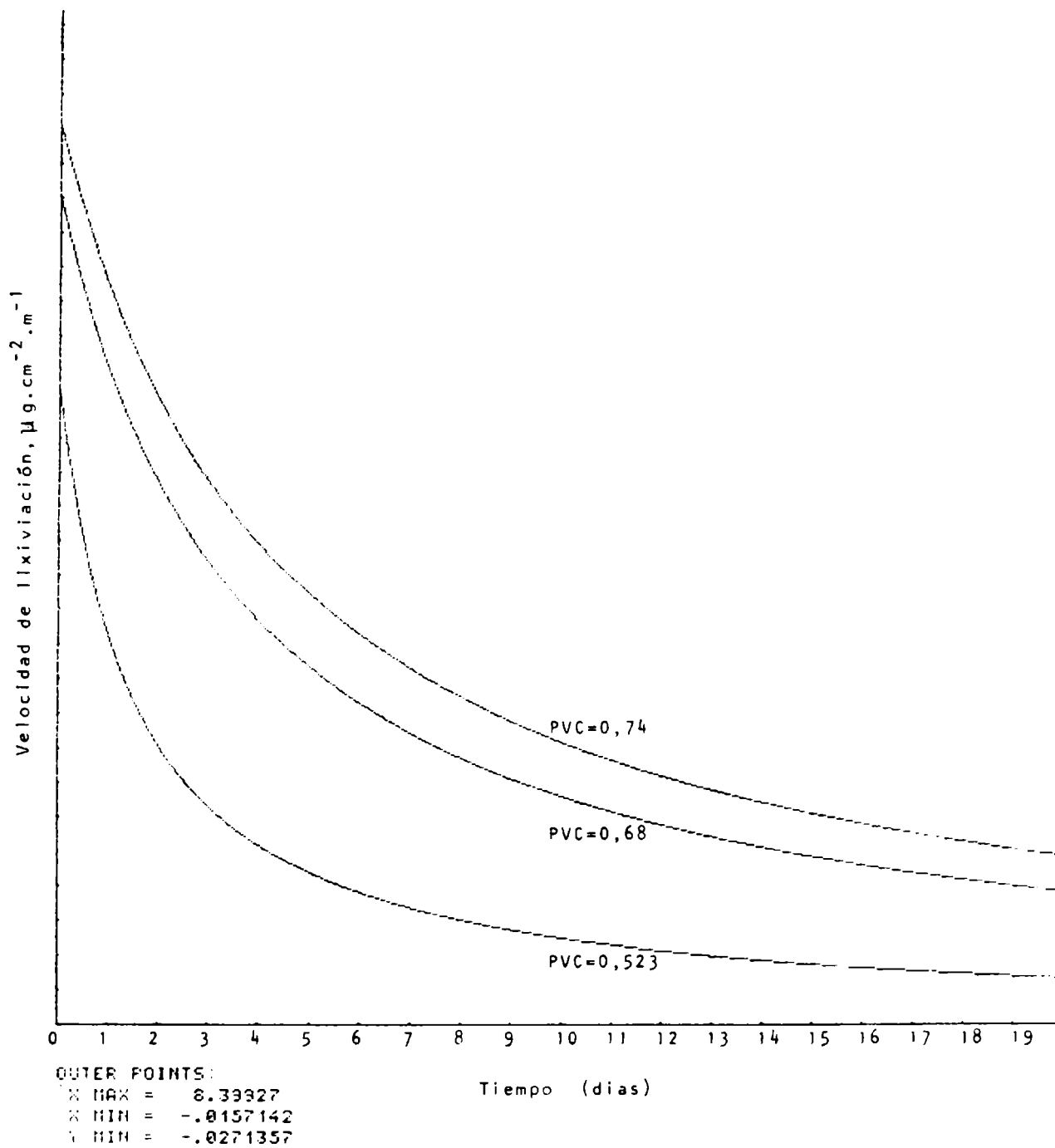


Figura 5

Curvas desarrolladas por el modelo,
 para los datos experimentales aportados por Marson

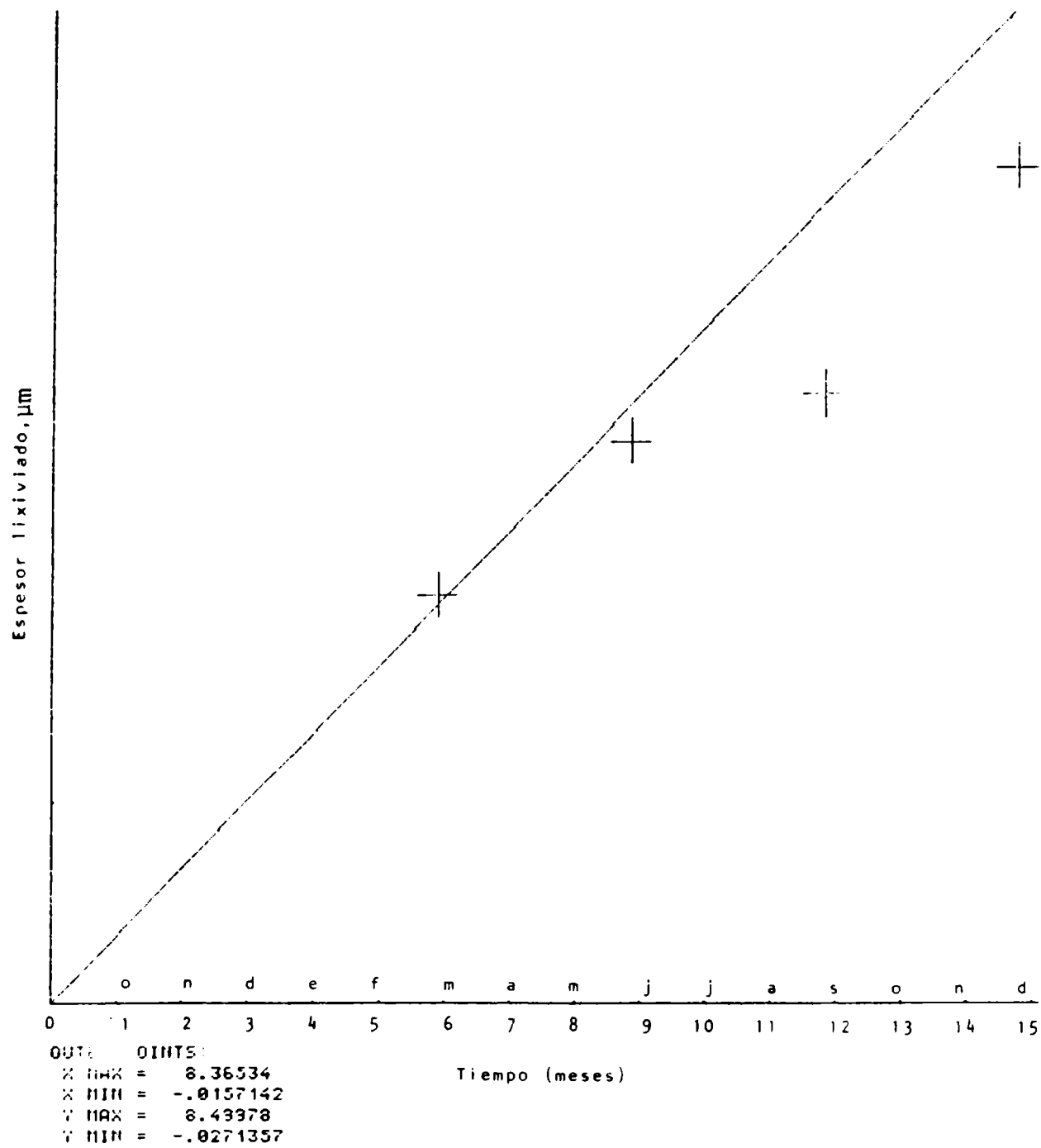


Figura 6

Respuestas del modelo a valores obtenidos en balsa y en medio marino; la función es una parábola de muy pequeña curvatura

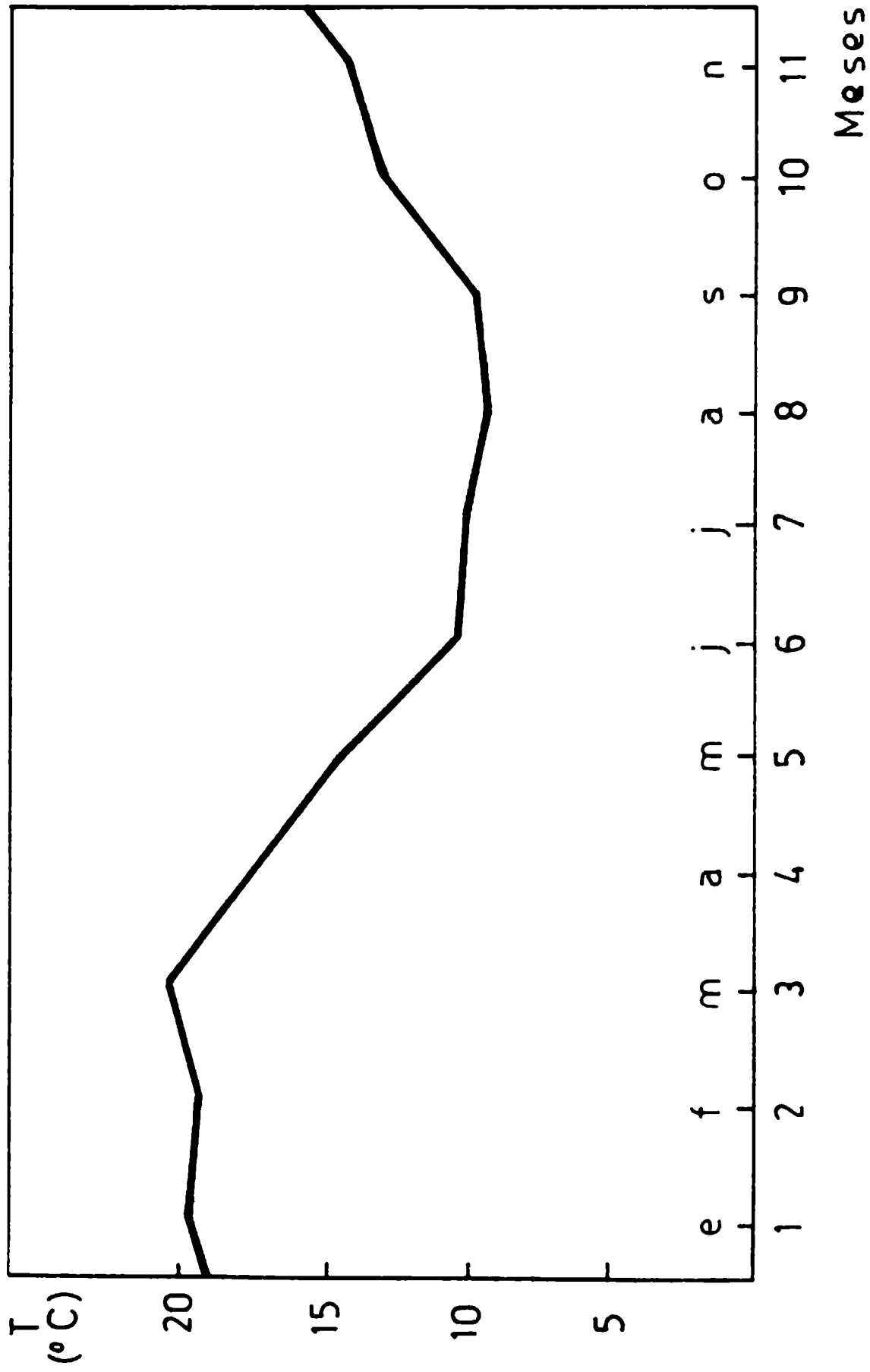


Figura 7

Gráfico de fluctuación de temperaturas durante el año en el puerto de Mar del Plata

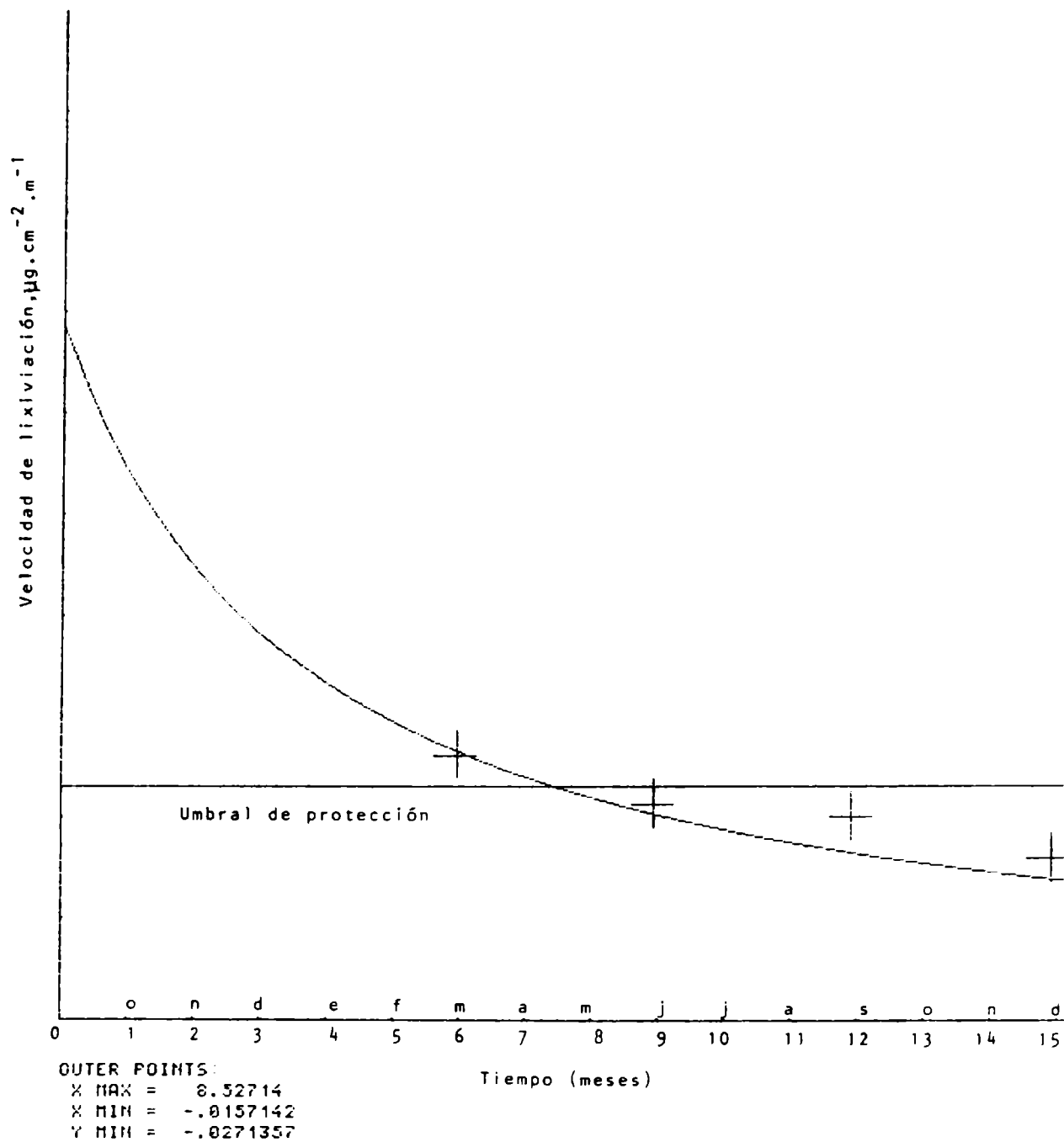


Figura 8
Gráfico que demuestra las posibilidades
padictivas del modelo

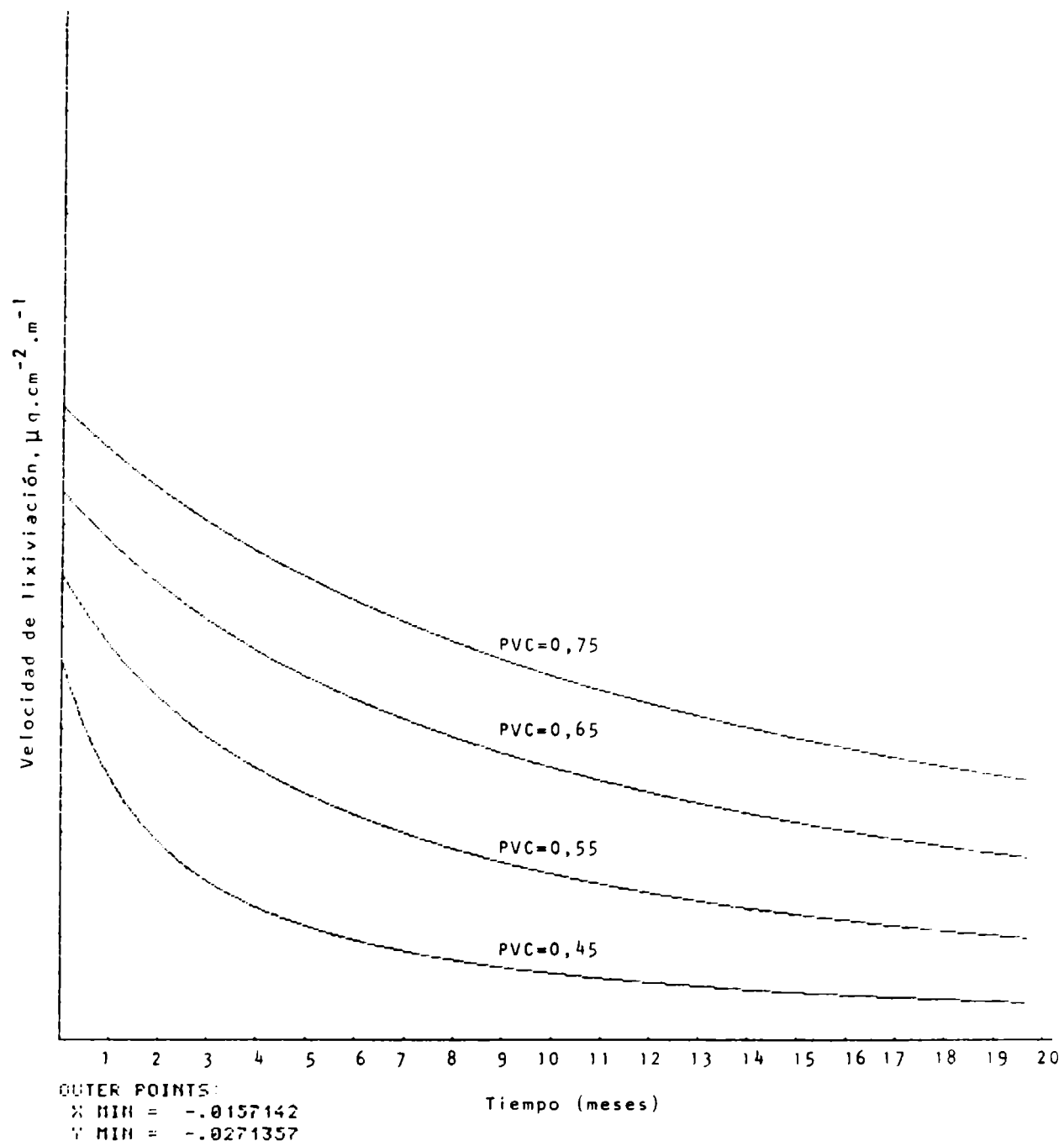


Figura 9

Simulación del comportamiento en medio marino de películas de diferente concentración de pigmento en volumen (PVC)

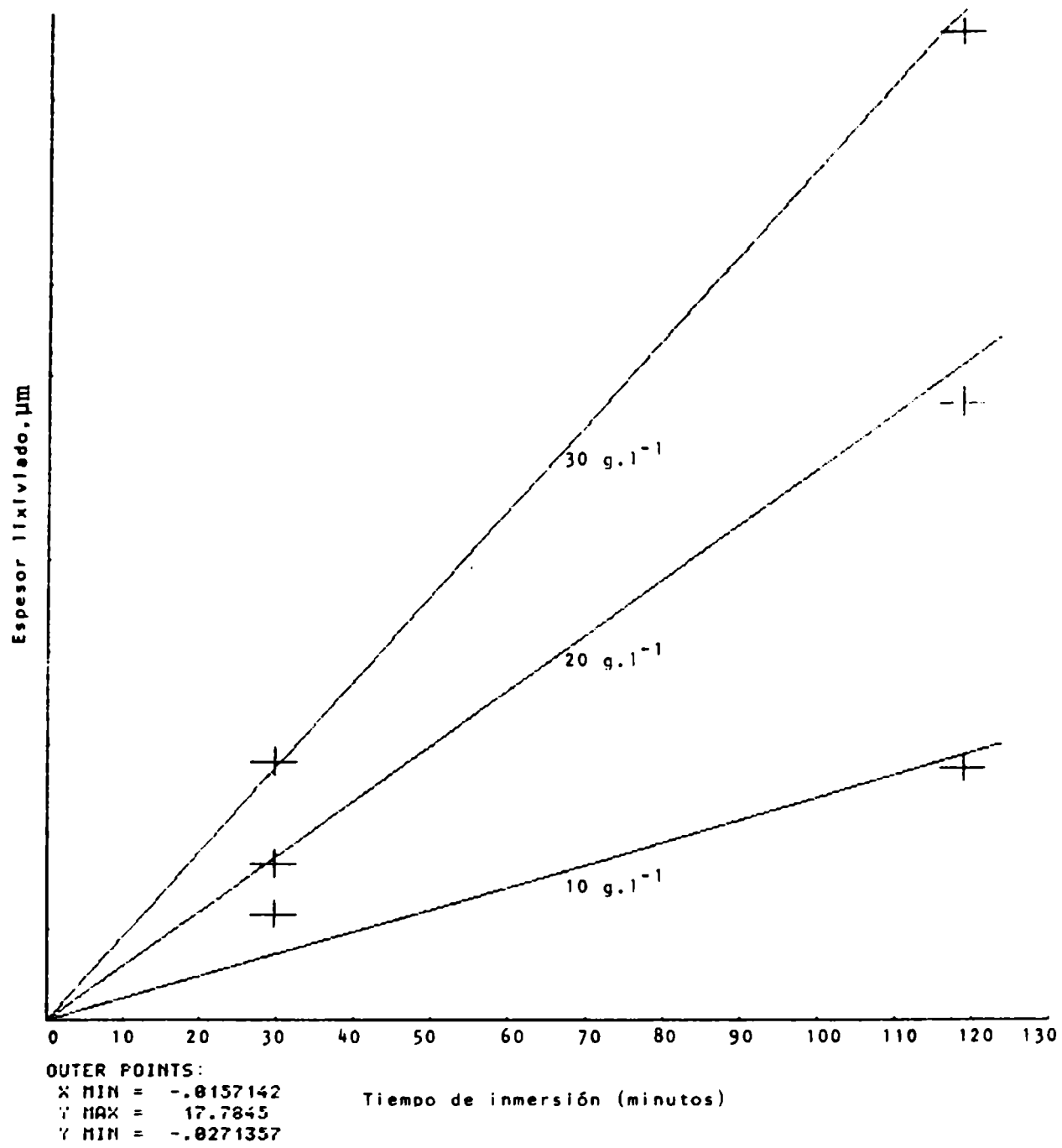


Figura 10

Espesor de lixiviado en función del tiempo para un medio de alta agresividad (ácido clorhídrico en diferentes concentraciones)

PINTURAS ANTINCORUSTANTES EROSIONABLES
ESTUDIO DE LOS PARAMETROS CONSTITUTIVOS DEL LIGANTE

J.C. Benítez*, C.A. Giúdice y V. Rascio*****

- * Miembro de la Carrera del Investigador Científico de la CIC.**
- ** Miembro de la Carrera del Investigador Científico del CONICET y Responsable del Area Planta Piloto del CIDEPINT.**
- *** CIC-CONICET y Director del CIDEPINT.**

SUMMARY*

The objective of this paper was the preparation, characterization and testing on experimental raft of self polishing antifouling paints, evaluating its bioactivity in relation to binder composition variables.

The toxicant monomer tributyl tin methacrylate was prepared combining methacrylic acid and tributyl tin oxide according to Montermoso method.

Copolymers were elaborated selecting different relations tributyl tin methacrylate/methyl methacrylate having different tin content and dissolution rate.

Scanning differential calorimetry, infrared spectrometry and viscosity measurements were made with the aim to control the copolymerization process and to determine the physical and chemical properties of the final product.

Experimental paints were based on the mentioned organotin polymers; cuprous oxide, zinc oxide and calcium carbonate were also employed in the formulations. Paints were applied on steel panels and tested on the experimental raft anchored at Puerto Belgrano.

Results obtained after two years immersion showed high antifouling performance of the self polishing paints studied.

* Benítez, J.C., Giúdice, C.A., Rascio, V.- Self polishing antifouling paints. Study of binder composition variables. CIDEPINT-Anales, 241-260 (1989).

INTRODUCCION

Las pinturas antiincrustantes eficientes basan su funcionamiento en la formación de una capa laminar tóxica que controla o evita la fijación de organismos incrustantes que invariablemente colonizan todos los sustratos no protegidos cuando se sumergen en el medio marino. Además, en diferentes centros de investigación de diversos países existen programas actualmente en ejecución que incluyen el desarrollo de pinturas antiincrustantes no tóxicas [1].

En las pinturas antiincrustantes habitualmente empleadas hasta el presente la concentración letal de biocida en la interfase sustrato/agua de mar se alcanza mediante la lixiviación del tóxico (productos basados en matriz insoluble), la disolución simultánea del ligante y del tóxico (pinturas tipo matriz soluble) [2-4] o en el empleo como ligante de un copolímero, que incorpora derivados organoestánicos de reconocida toxicidad (pinturas antiincrustantes erosionables o "self polishing coatings").

Se han propuesto varios mecanismos de funcionamiento para estas pinturas erosionables; el más aceptado [5] indica que el agente biocida, químicamente ligado al copolímero, se separa mediante un proceso de hidrólisis.

Los iones organometálicos activos pasan al medio ejerciendo de esta forma su acción antiincrustante. Paralelamente, grupos hidroxilo y carboxilo lo reemplazan en el copolímero, otorgando características de solubilidad a la película. Finalmente, a causa del incremento del número de grupos hidrófilos en la cadena polimérica se produce la remoción total del "film". El mismo es erosionado por el flujo constante del agua de mar, eliminándose así la posibilidad de que permanezca retenida parte de la matriz exhausta y produciendo el alisamiento de la superficie exterior. De esta manera se consigue una disminución de la fricción y un ahorro de combustible, con el consiguiente beneficio económico.

El objetivo del presente trabajo es estudiar la síntesis y caracterización del polímero y el ensayo en balsa de pinturas antiincrustantes erosionables, evaluando la bioactividad en función de los parámetros constitutivos del ligante.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiales empleados

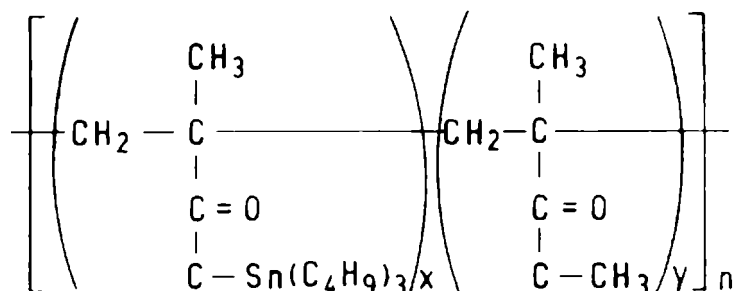
Las resinas acrílicas ocupan la atención de los especialistas en tecnología de pinturas por su espectacular desarrollo en los últimos 20 años.

Son, en principio, derivados poliméricos del ácido acrílico (AA) y del ácido metacrílico (MAA). Las resinas más importantes por sus variadas aplicaciones son polímeros de metil, etil, propil y butil ésteres de estos ácidos o mezclas de dichos monómeros, que pueden combinarse en cualquier proporción y luego son polimerizados. Las distintas esterificaciones y copolimerizaciones a que pueden conducir los diferentes monómeros acrílicos dan lugar a un número indeterminado de combinaciones posibles. Pueden obtenerse

polímeros desde muy duros hasta muy blandos, quebradizos o flexibles.

En el presente caso se ha elegido la copolimerización de compuestos derivados del MAA en razón de que éstos otorgan a la película buena adhesión y dureza; otro monómero seleccionado es el metacrilato de metilo (MMA), que aporta resistencia al agua y durabilidad en la exposición a la intemperie.

Por tal motivo se sintetizó metacrilato de tributil estaño (TBTM) a partir del óxido de tributil estaño (TBTO) y el MAA, de acuerdo con el método de Monterroso [6] y una vez obtenido este monómero fue copolimerizado en solución con el MMA. A continuación se indica la composición química del copolímero organoestánnico; los subíndices x, y, n corresponden al número de unidades monoméricas repetitivas.



Síntesis polimérica

Como se mencionó precedentemente, en una primera etapa se elaboró el éster de tributil estaño a partir del TBTO grado práctico y MAA proanálisis, los que previo a su empleo fueron purificados.

En especial, en el caso del TBTO se eliminó el óxido de dibutil estaño (DBTO) que lo acompaña como impureza, ya que en presencia de luz UV provoca inestabilidad de la molécula polimérica.

La preparación del monómero TBTM se realizó por esterificación del ácido metacrílico con el TBTO en medio solvente (éter de petróleo), a baja temperatura (inferior a los 15°C) y agitación constante. El MAA, desde un punto de vista estequiométrico, se agregó en exceso a fin de reducir significativamente la concentración de TBTO sin reaccionar en el sistema.

Posteriormente se eliminó el exceso de MAA lavando la mezcla con agua destilada en una ampolla de decantación hasta que la solución etérea y la acuosa se volvieron transparentes, desapareciendo la capa gelatinosa sobrenadante.

El MAA y el agua remanentes fueron eliminados incorporando éter de petróleo y realizando el arrastre con agitación y vacío (3 mm de Hg) a temperatura ambiente. La solución se secó con sulfato de sodio anhidro; luego se dejó en reposo durante 12 horas y se filtró. El líquido transparente resultante presentaba color amarillo, obteniéndose a -20°C cristales blancos de TBTM en forma de agujas delgadas.

Se obtuvieron rendimientos superiores al 90 %; el monómero fue almacenado agregando 100 ppm de p-metoxifenol para evitar su homopolimerización.

Previo a la copolimerización se eliminaron por destilación en vacío

los inhibidores del co-monómero metacrilato de metilo. Por su parte, el iniciador peróxido de benzoilo también fue purificado incorporando cloroformo y agitando vigorosamente a temperatura ambiente. Luego por agregado de alcohol metílico a 0°C fue posible la obtención de los cristales incoloros en forma de agujas del iniciador.

Por ser una copolimerización por radicales en solución, ésta se llevó a cabo en ausencia de oxígeno, el que fue eliminado por arrastre con nitrógeno puro y retenido en una serie de frascos lavadores con sulfato de sodio.

Se empleó un equipo de vidrio diseñado para trabajar bajo agitación constante y pasaje continuo de nitrógeno, asegurando la estanqueidad de las uniones, dada la alta toxicidad de los reactivos empleados.

La copolimerización en solución de tolueno se realizó a 80°C, extrayendo pequeñas porciones de la mezcla a través de un septum a intervalos predeterminados para su caracterización.

El copolímero fue extraído de la mezcla monómero-copolímero empleando una mezcla metanol-agua al 85 % y posteriormente centrifugado.

Se desechó el líquido sobrenadante continuando los lavados hasta la total purificación y empleando en esta etapa una mezcla metanol-agua al 90 %. Finalmente se secó bajo vacío a temperatura ambiente y se almacenó en un recipiente de vidrio oscuro para protegerlo de la radiación UV.

CARACTERIZACION DE LOS COPOLIMEROS

Viscosimetría

A fin de evaluar el curso de la copolimerización se realizaron mediciones de viscosidad de disoluciones del copolímero en acetona. Para ello se empleó una pipeta viscosimétrica de vidrio tipo Cannon-Fenske (ASTM D 445), para líquido transparente y con rango de medición 0,8 a 3,2 centistokes, la cual fue instalada en un baño termostático para operar a $25 \pm 0,05^\circ\text{C}$; la pipeta fue previamente calibrada empleando líquidos de viscosidad y densidad conocidas a la temperatura del ensayo.

Los diferentes copolímeros fueron disueltos en acetona y luego llevados hasta una concentración muy baja mediante diluciones sucesivas; se midió el tiempo empleando un cronómetro digital con precisión de 10^{-2} s; los valores registrados en todos los casos excedieron el valor 200 s, realizándose las determinaciones por triplicado.

Análisis térmico

Se aplicó calorimetría diferencial de barrido a muestras de los diferentes copolímeros, los cuales fueron ensayados en la forma de trozo sólido de aproximadamente 7 mg y también como película de 50 μm de espesor obte-

nida por evaporación del disolvente.

Para tal fin se empleó un sistema Du Pont 9900 compuesto por un analizador térmico y una computadora programable y como accesorio el módulo DSC 910. Las muestras fueron tratadas a una velocidad de calentamiento de $20^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$.

El principio de funcionamiento de este equipo se basa en la medición de la diferencia del flujo de calor de la muestra polimérica con respecto a una de referencia, en este caso el metal indio, temperatura de ablandamiento $T_m = 156,6^{\circ}\text{C}$. De esta forma se determinó la temperatura de transición de vidrio (T_g) de cada una de las muestras.

Espectrometría infrarroja

En primer lugar se preparó una película del monómero TBTM y de los copolímeros sintetizados, empleando como disolvente benceno p.a., ya que restos de este compuesto no interfieren en el número de onda que se desea observar. Se empleó un espectrómetro infrarrojo por transformadas de Fourier, Nicolet 170SX, alta resolución $0,006\text{ cm}^{-1}$ equipado con un detector DTGS a temperatura ambiente y barrido de rango medio $5.000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$. Se utilizó la técnica de reflectancia especular para determinar la frecuencia característica de agrupaciones atómicas (frecuencia de grupo).

FORMULACION Y ELABORACION DE LAS PINTURAS ANTIINCRUSTANTES

Composición del polímero

Se elaboraron copolímeros con contenido decreciente de TBTM; las relaciones molares de TBTM/MMA seleccionadas fueron 1/1, 1/2, 1/3 y 1/4 (copolímeros A, B, C y D respectivamente). La pintura 1 incluye sólo los copolímeros acrílicos puros como ligante (Tabla I).

Tipo y contenido de co-ligante

Se empleó caucho clorado grado 10 o resina colofonia tipo WW ("gum rosin") como co-ligante de los diferentes copolímeros acrílicos elaborados; en ambos casos se estudió la influencia ejercida por la relación copolímero acrílico/co-ligante (3/1 y 5/1 en peso). Las pinturas 2 y 3 incluyen como co-ligante caucho clorado y las muestras 4 y 5 resina colofonia.

Plastificante y aditivos. Solventes

Se empleó como plastificante en todas las muestras parafina clorada 42 por ciento, con el fin de mejorar las características de flexibilidad y adhesión de la película de pintura antiincrustante. Se utilizó una relación resina (copolímero acrílico y co-ligante)/plastificante 70/30 en peso.

Se incorporaron como agente estabilizante y aditivo reológico, respectivamente aceite de soja epoxidado y aceite de ricino hidrogenado

TABLA I

COMPOSICION DE LAS MUESTRAS EXPERIMENTALES (g/100 g)

Formulación	1	2	3	4	5
Tóxicos y extendedor	56,2	56,2	56,2	56,2	56,2
Copolímero acrílico	11,9	9,9	8,9	9,9	8,9
Caucho clorado grado 10	--	2,0	3,0	--	--
Resina colofonia tipo WW	--	--	--	2,0	3,0
Parafina clorada 42 %	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Aditivos (*)	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9
Tolueno	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0

(*) Agente estabilizante y aditivo reológico.

deshidratado ("castor oil") [7, 8].

Como disolvente se utilizó tolueno.

Pigmentos tóxicos y extendedor

La bioactividad de los ligantes poliméricos organoestánnicos fue reforzada mediante la incorporación de pigmentos inorgánicos.

Para esta experiencia se seleccionó una única pigmentación, de adecuada bioactividad en pinturas antiincrustantes convencionales ensayadas anteriormente [9]: mediano contenido de óxido cuproso (25 % calculado en peso sobre la pintura), óxido de cinc en la proporción de 10 % con respecto al tóxico anterior y finalmente 28,7 % en peso de carbonato de calcio natural o tiza con un alto contenido de material silíceo en su composición.

Preparación de las muestras

En primer lugar el copolímero acrílico fue solubilizado en el solvente y a continuación se incorporó el co-ligante, en los casos en que éste interviene en la composición. Luego se agregaron el plastificante y los aditivos.

La dispersión de los pigmentos se realizó en un molino de bolas con jarras de porcelana de 3,3 litros de capacidad total, cuyas características operativas han sido descriptas en un trabajo previo [10]. Primeramente se dispersó el óxido de cinc y la tiza durante 20 horas y finalmente el óxido cuproso durante sólo 3 horas, para lo cual fue incorporado al final del proceso [11].

TABLA II

CARACTERIZACION DE COPOLIMEROS TBTM - MMA

Copolímero	TBTM g	MMA g	Tiempo h	Contenido de estano (% en peso)		Viscosidad intrínseca (acetona, 25°C) dl.g ⁻¹	Tg film °C
				Teórico	Real		
A	374,7	100,1	16	25,0	22,7	0,182	28,0
B	374,7	200,2	16	20,6	18,9	0,280	44,0
C	374,7	300,4	14	17,6	16,0	0,460	52,0
D	374,7	400,5	16	15,3	14,6	0,623	79,5

BIOACTIVIDAD. ENSAYO EN BALSA

Las distintas muestras fueron aplicadas sobre paneles de acero de 20 x 30 x 0,3 cm, los que previamente fueron arenados y protegidos con una capa de un pretratamiento tipo "wash primer" vinílico (SSPC-PT-3-64 Specification) y tres capas de una pintura anticorrosiva de comprobada eficacia [12]. El espesor de película seca fue de $100 \pm 10 \mu\text{m}$.

Luego de 24 horas de secado se aplicaron dos capas de las pinturas antiincrustantes experimentales empleando un equipo de pulverización sin aire comprimido; el espesor de película obtenido fue de $160 \pm 10 \mu\text{m}$ y el tiempo de secado entre capas y previo a la inmersión fue de 24 horas.

El ensayo se realizó empleando una balsa experimental fondeada en la Base Naval Puerto Belgrano (38°54' S; 62°06' W), cuyas condiciones de "fouling" han sido estudiadas [13, 14]. Los ensayos se realizaron a una profundidad entre 0,30 y 1,20 m, iniciándose en noviembre de 1985.

La eficiencia de las pinturas se determinó mediante inspecciones realizadas a los 8, 16 y 25 meses de inmersión. En cada observación se procedió a fotografiar las muestras a fin de poder comparar y ajustar los valores de fijación con criterio uniforme.

RESULTADOS

Caracterización de los copolímeros

Viscosimetría

Se determinó la viscosidad cinemática de las diluciones de los copolímeros empleando una pipeta viscosimétrica; luego, se calculó la correspondiente viscosidad específica y se graficó en función de la concentración según la dilución realizada. Se obtuvo la viscosidad intrínseca de las muestras extrapolando la viscosidad específica hasta dilución infinita. La viscosidad intrínseca es un valor característico para cualquier polímero disuelto en un solvente, a una temperatura dada.

De los resultados obtenidos se deduce que la viscosidad intrínseca aumenta proporcionalmente con el incremento del contenido de MMA en el copolímero, oscilando entre 0,182 para el copolímero A y 0,623 para el copolímero D, valores que están de acuerdo con los datos disponibles en la bibliografía [15].

Análisis térmico

Analizando los termogramas de las muestras copoliméricas obtenidos por calorimetría diferencial de barrido (DSC) puede observarse que los valores de la temperatura de transición de vidrio T_g obtenidos, de acuerdo al tipo de muestra empleada (trozo sólido o película, en las condiciones mencionadas) difieren poco entre sí. La Figura 1 muestra el termograma correspondiente al copolímero B.

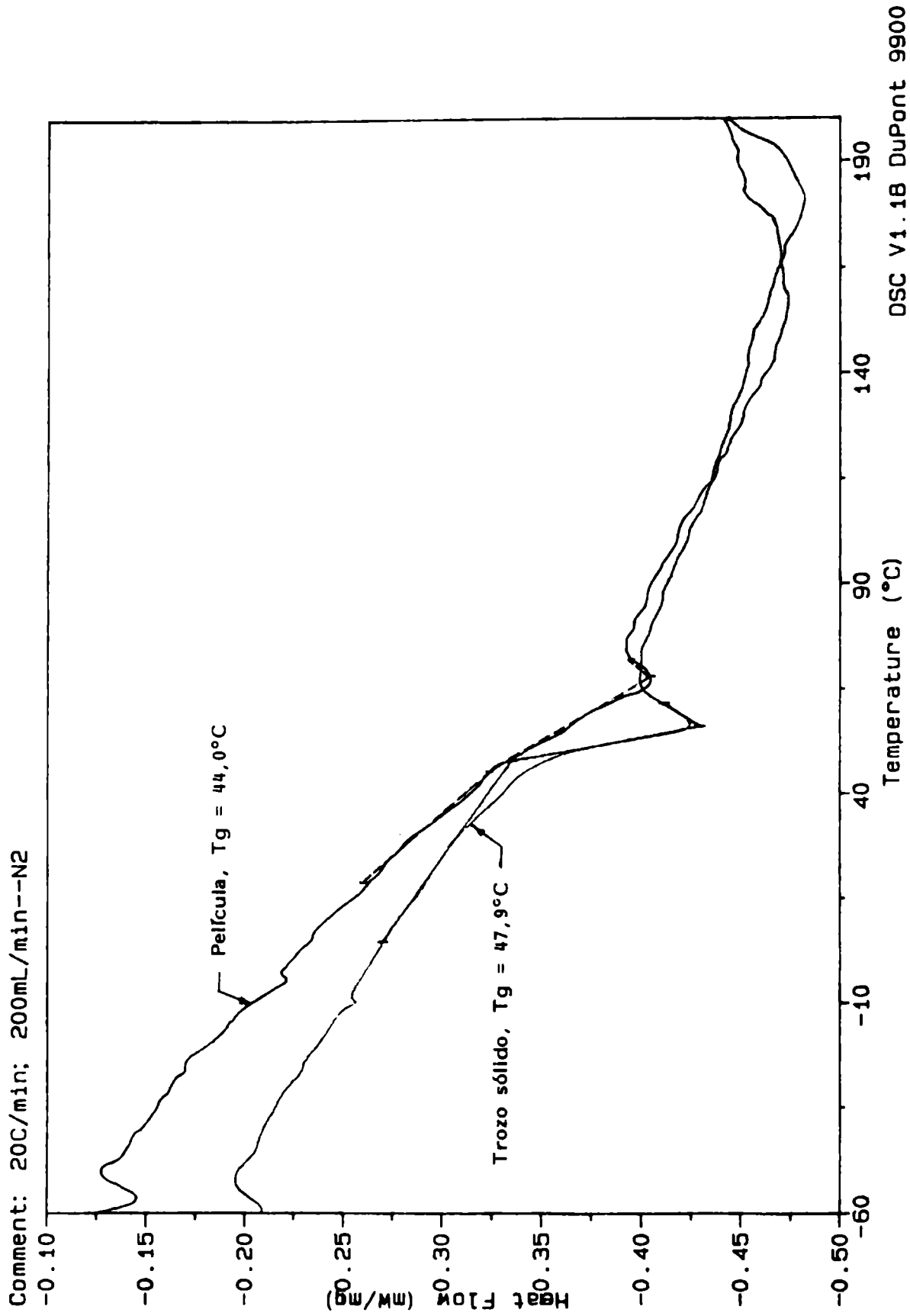


Figura 1.- Termograma correspondiente al copolímero B

En la Tabla II se observa un incremento en el valor de las Tg de película de copolímero directamente proporcional al incremento del contenido de MMA en la muestra; este comportamiento está de acuerdo con el valor Tg = 105°C que presenta el MMA puro [16].

Espectrometría infrarroja

Los polímeros organoestánicos elaborados fueron analizados semicuantitativamente mediante el espectrómetro infrarrojo mencionado. Se realizaron espectrogramas del monómero puro (TBTM) y de cada una de las muestras copoliméricas (Fig. 2, 3 y 4).

Se observa en el espectrograma del monómero TBTM (Sn real = 29,2 %) un pico de absorción máximo en el número de onda 1645 cm⁻¹, producto de la absorción característica de la unión éster carbonilo-estaño.

En el espectrograma correspondiente al copolímero A (Sn real = 22,7 %) la absorción característica de esta unión resulta inferior respecto de la obtenida en el monómero; valores aún menores de absorción fueron obtenidos con los copolímeros B (Sn real = 18,9 %), C (Sn real = 16,0 %) y D (Sn real = 14,6 %), en ese orden. Mediante tratamiento matemático de estos registros pudo determinarse que la reducción del contenido de estaño en las muestras copoliméricas resulta proporcional a la disminución de la absorción característica de la unión éster carbonilo-estaño.

Ensayos en balsa de las pinturas antiincrustantes

Los resultados obtenidos se indican en la Tabla III. El juzgamiento de la fijación de "fouling", que sirve para determinar la bioactividad de las pinturas, se efectuó empleando la escala habitual, en la que el valor 0 corresponde al panel sin incrustación (100 % de eficiencia) y el 5 a la superficie totalmente incrustada (0 % de capacidad biocida). El valor 1 (80 % de eficiencia) fue el máximo aceptable para considerar como satisfactorio el comportamiento de las pinturas estudiadas.

En la primera observación realizada a los **8 meses de inmersión**, la totalidad de las pinturas mostró un buen comportamiento antiincrustante, registrándose valores de fijación 0 ó 0-1. Ello significa que, independientemente de la relación TBTM / MMA y del tipo y contenido de co-ligante seleccionados, todos los productos elaborados con las matrices propuestas y con 25 por ciento en peso de óxido cuproso proporcionaron, en la interfase película de pintura/agua de mar, la concentración letal mínima que se requiere para impedir la fijación de organismos incrustantes.

En la segunda observación, **luego de 17 meses de inmersión** (lapso que incluye dos períodos de fijación intensa de incrustaciones de 4 a 5 meses de duración cada uno), las pinturas con ligantes preparados únicamente a base de copolímeros organoestánicos exhibieron valores de fijación 0, 0-1 ó 1. Lo expuesto precedentemente significa que dichas muestras cumplieron con las exigencias del ensayo (fijación 1 ó menor), siendo importante puntualizar además que en ningún caso se ha observado fijación de cirripedios u otros organismos incrustantes de tipo calcáreo; el poco "fouling" presente estuvo limitado a protozoos, diatomeas, algas y briozoos, con muy poco desarrollo.

MONOMERO (CIDEPINT)
09/14/88 12:02:52

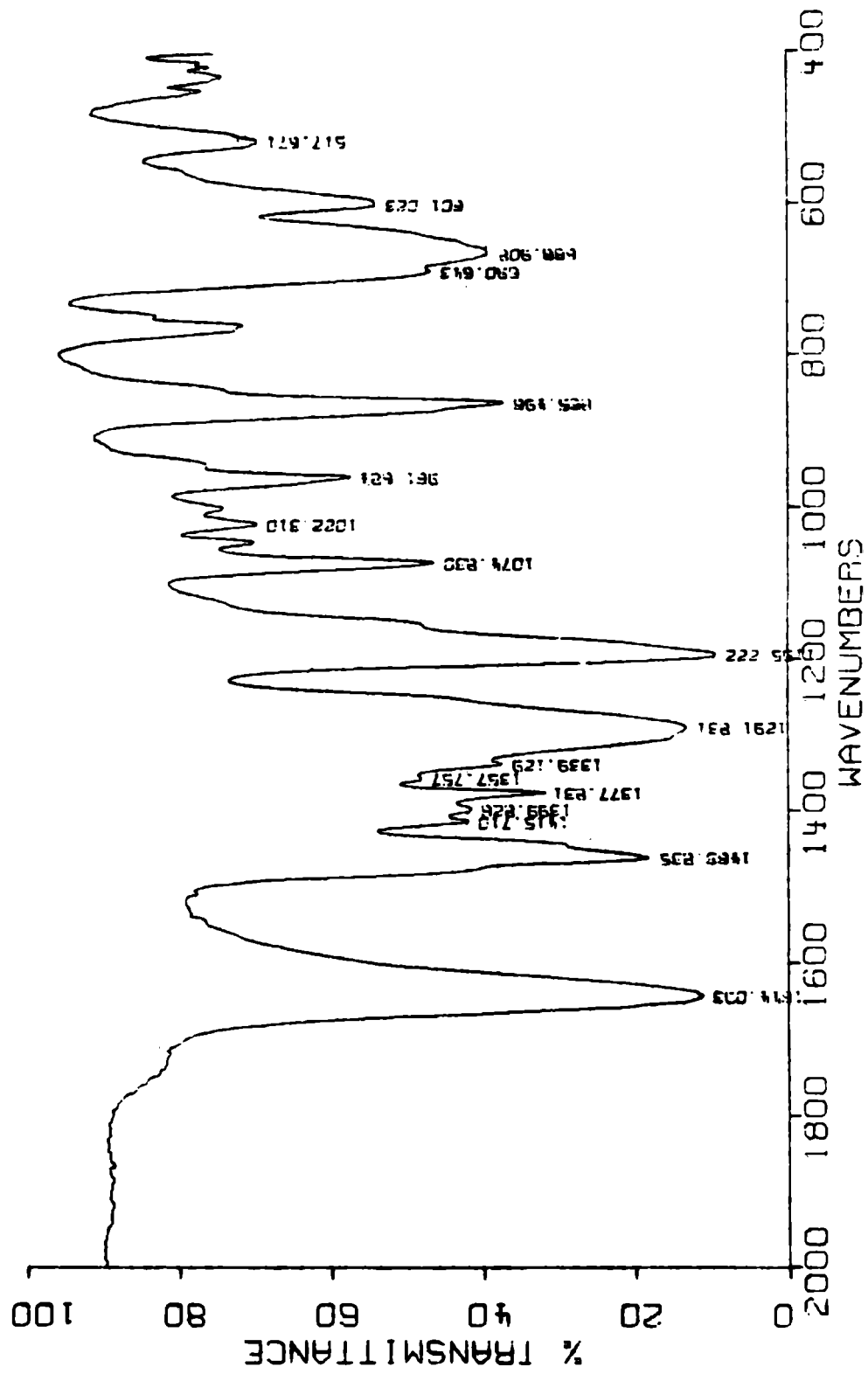


Figura 2.- Espectrograma del monómero TBTM

MUESTRA 63 (CIDEPINT)

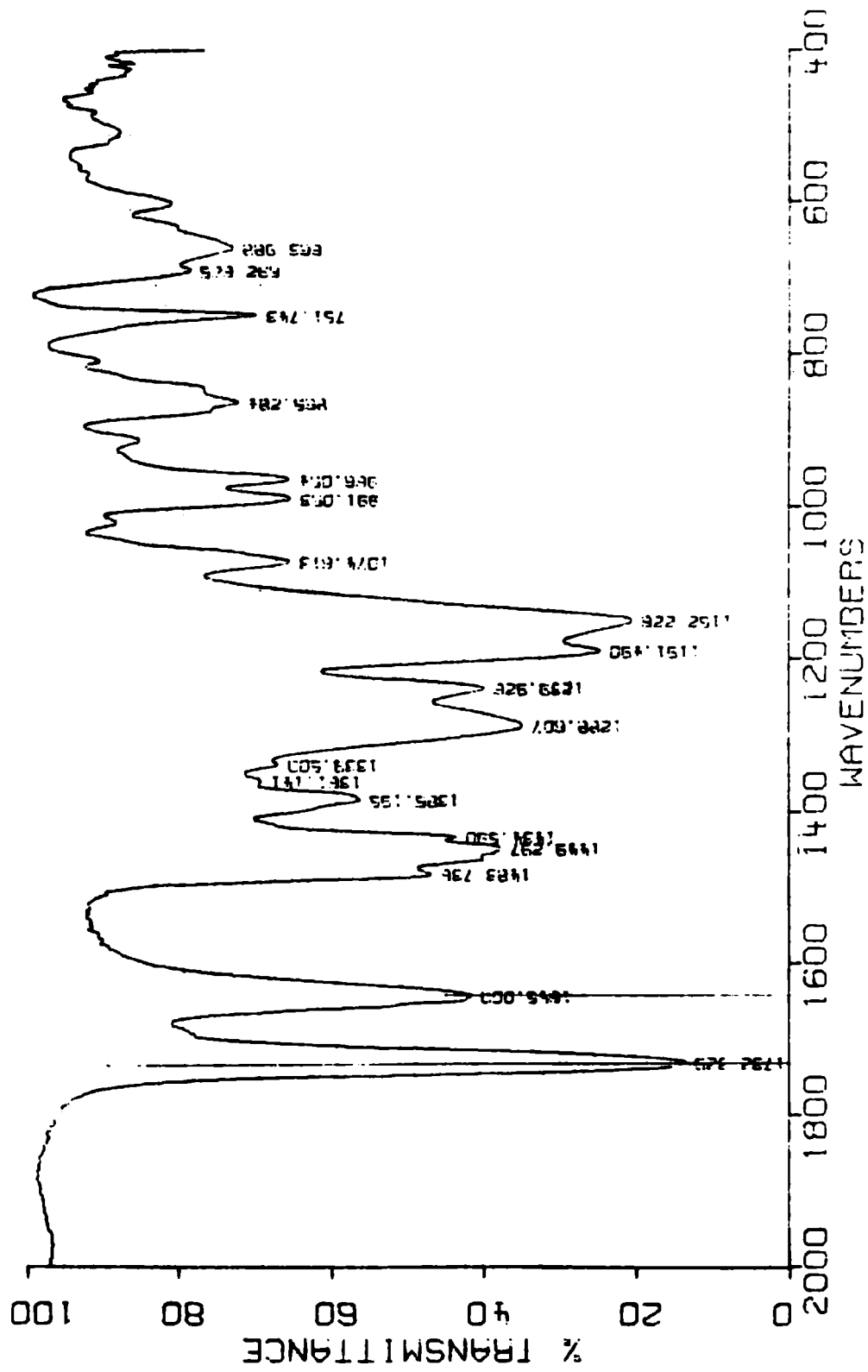


Figura 3.- Espectrograma del copolímero A

MUESTRA 53 (CIDEPINT)
09/13/88 14:20:06

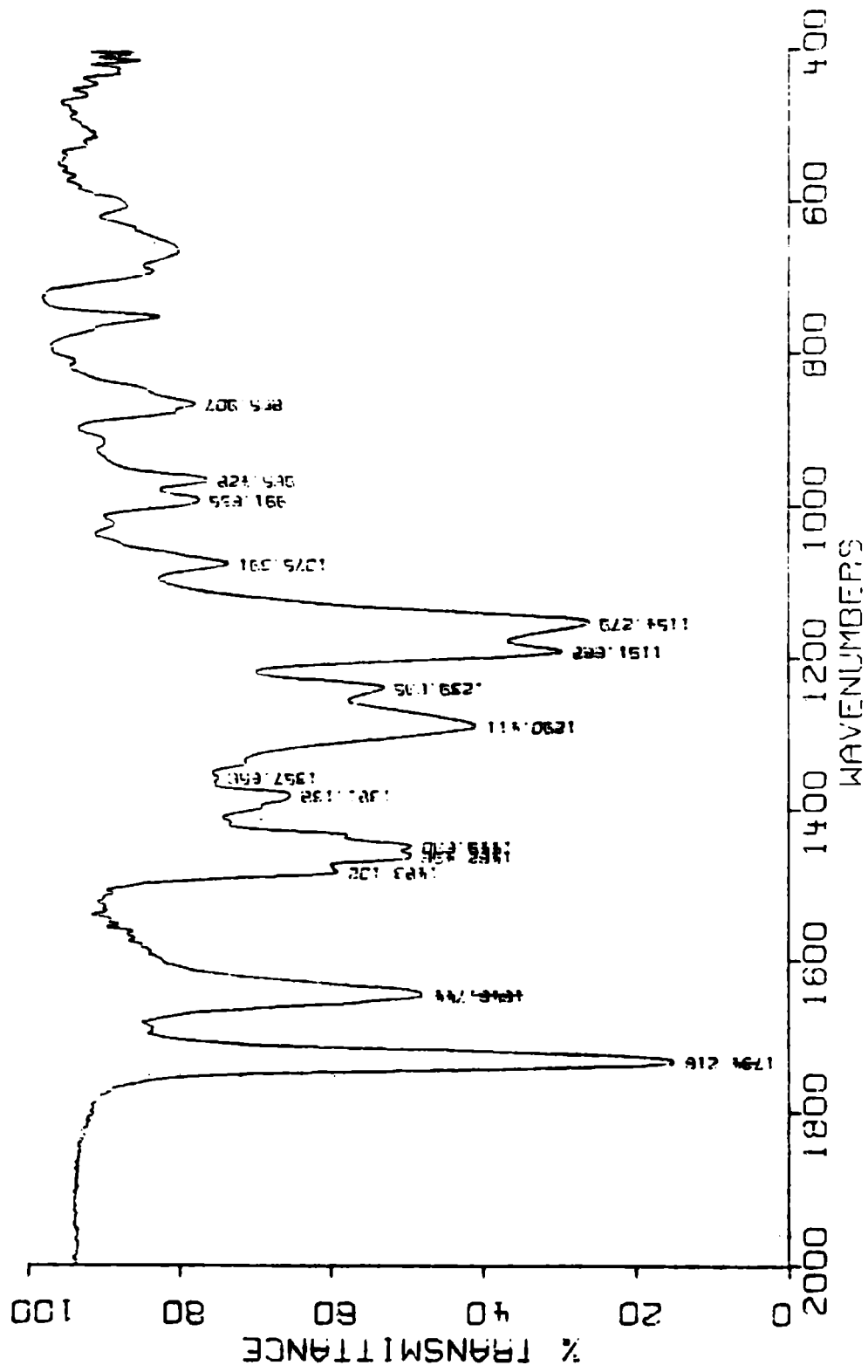


Figura 4.- Espectrograma del copolímero B

TABLA III

FIJACION DE FOULING EN EL ENSAYO EN Balsa (*)

Pintura	1	2	3	4	5
Muestras con relación TBTM / MMA 1/1 M					
8 meses de inmersión	0	0	0	0	0
17 meses de inmersión	0	0	0-1	1-2	1-2
25 meses de inmersión	0	0-1	1-2	3	3-4
Muestras con relación TBTM / MMA 1/2 M					
8 meses de inmersión	0	0	0	0	0
17 meses de inmersión	0-1	1	1	1-2	1-2
25 meses de inmersión	0-1	1-2	2	3	3-4
Muestras con relación TBTM / MMA 1/3 M					
8 meses de inmersión	0	0-1	0-1	0	0
17 meses de inmersión	1	2	2-3	1	1-2
25 meses de inmersión	2	2-3	3	2	2-3
Muestras con relación TBTM / MMA 1/4 M					
8 meses de inmersión	0	0-1	0-1	0	0
17 meses de inmersión	1	2-3	2-3	1	1-2
25 meses de inmersión	2-3	3-4	3-4	2-3	3

(*) Clave de la tabla: 0, sin fijación (100 % de eficiencia); 1, poco (80 %); 2, escaso (60 %); 3, regular (40 %); 4, mucho (20 %); 5, totalmente incrustado (0 %). Se han considerado valores intermedios, tanto en lo referente a fijación como a eficiencia.

TABLA IV
CONTENIDOS DE ESTAÑO REAL EN LA PINTURA
(g/100 g)

Pinturas	1	2	3	4	5
Copolímero TBTM / MMA					
1/1 M	2,70	2,25	2,02	2,25	2,02
Copolímero TBTM / MMA					
1/2 M	2,25	1,87	1,68	1,87	1,68
Copolímero TBTM / MMA					
1/3 M	1,90	1,58	1,42	1,58	1,42
Copolímero TBTM / MMA					
1/4 M	1,70	1,45	1,30	1,45	1,30

En el caso de las pinturas cuyos copolímeros fueron modificados con una resina insoluble como el caucho clorado grado 10, la relación copolimérica mostró fundamental importancia. Mientras las muestras elaboradas con los copolímeros acrílicos con relación TBTM / MMA 1/1 y 1/2 M mostraron valores de fijación inferiores a 1, aquéllas basadas en los copolímeros con relación TBTM / MMA 1/3 y 1/4 M superaron el límite máximo aceptable; estas últimas pinturas están basadas en copolímeros con bajo contenido de estaño en su composición (Tabla IV), lo que explica la reducida bioactividad demostrada.

Respecto de las pinturas con 2 % de resina colofonia en su composición, para el mismo período de inmersión, sólo las muestras basadas en los copolímeros con relación TBTM / MMA 1/3 y 1/4 M presentaron satisfactoria bioactividad (fijación 1). En cambio ninguna de las muestras con ligantes que incluyeron 3 % de resina colofonia cumplió con las exigencias del ensayo (presentaron en todos los casos fijación 1-2).

Finalmente, y luego de **25 meses de ensayo**, sólo las pinturas cuyos ligantes fueron formulados con los copolímeros TBTM / MMA 1/1 y 1/2 M y aquélla basada en el copolímero TBTM / MMA 1/1 M modificado con 2 % de caucho clorado presentaron buena bioactividad (fijación 0 ó 0-1). Cabe mencionar que en todos los casos la película tenía buena adhesión y un espesor remanente que permite suponer una vida útil más prolongada.

CONCLUSIONES

1. A partir de TBTO, MAA y MMA como materias primas y mediante el empleo del método de Montermoso fueron obtenidos ésteres y copolímeros organoestánnicos; estos compuestos permiten solubilizar los ligantes tóxicos en el caso de pinturas antiincrustantes erosionables.

2. La técnica viscosimétrica, calorimetría diferencial de barrido y espectrometría infrarroja resultaron eficientes para el control de la elaboración y caracterización de los copolímeros.

3. Diferentes composiciones del ligante condujeron a pinturas antiincrustantes de diferente poder biocida. Hasta los 8 meses de inmersión los resultados obtenidos fueron satisfactorios para todas las muestras elaboradas; sin embargo al cabo de 25 meses de inmersión, la mayor bioactividad correspondió a las pinturas con ligantes con relación TBTM / MMA 1/1 y 1/2 M, es decir aquéllas con mayor contenido de tóxico organoestánnico en su composición.

4. El empleo de un co-ligante con el propósito de reemplazar parte del contenido de copolímero tóxico no produjo aumento de la bioactividad con relación a las pinturas en que se emplearon ligantes copoliméricos puros.

5. La combinación adecuada de un ligante copolimérico organoestánnico y una pigmentación con mediano contenido de óxido cuproso permitieron la obtención de pinturas antiincrustantes con eficiente bioactividad en ensayos en balsa experimental, superándose los dos años de inmersión en un medio marino de alta agresividad biológica.

6. Finalmente, resulta destacable puntualizar que las muestras experimentales ensayadas poseen un contenido de estaño en la pintura inferior al 3 % en peso (Tabla IV), respetándose de este modo las reglamentaciones sobre toxicidad y contaminación ambiental vigente en muchos países.

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) y al Departamento de Talleres Generales y Laboratorio de la Base Naval Puerto Belgrano, por el apoyo prestado para la realización de las experiencias y además a la Gerencia de Investigación y Desarrollo de Yacimientos Petrolíferos Fiscales y al Lic. R. Pérez Duprat (CIDEPINT) por la realización e interpretación de los espectrogramas infrarrojos, respectivamente.

BIBLIOGRAFIA

[1] Brady, R.F., Griffith, J.R.- *J. Coat. Tech.*, **59** (755), 113 (1987).

- [2] Rascio, V., Giúdice, C.A., Benítez, J.C., Presta, M.- **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, **61** (10), 383 (1978).
- [3] Rascio, V., Giúdice, C.A., Benítez, J.C., Presta, M.- **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, **62** (8), 282 (1979).
- [4] Rascio, V., Giúdice, C.A., del Amo, B.- **CIDEPINT-Anales**, 239 (1988).
- [5] Atherton, D., Verborgt, J., Winkeler, M.- **J. Coat. Tech.**, **51** (657), 88 (1979).
- [6] Montermoso, J.C., Andrews, T.M., Marinelli, L.P.- **J. Polym. Sci.**, **32** (125), 523 (1958).
- [7] Giúdice, C.A., del Amo, B., Rascio, V.- **Bulletin of Electrochemistry**, **4** (3), 225 (1988).
- [8] Giúdice, C.A., del Amo, B., Rascio, V.- **Preprints of American Chemical Society Division of Polymeric Materials, Science and Engineering**, Denver, USA, **56**, 565-569 (1987). Publicado además en "Adhesives, Sealants and Coatings for Space and Harsh Environments". Ed. Lieng-Huang Lee, Webster Research Center, Xerox Corporation, New York, USA, 371-380 (1988).
- [9] Giúdice, C.A., Benítez, J.C., del Amo, B., Rascio, V.- **J. Chem. Tech & Biotech.**, **38** (4), 265 (1987).
- [10] Giúdice, C.A., Benítez, J.C., Rascio, V., Presta, M.- **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, **63** (4), 153 (1980).
- [11] Giúdice, C.A., Benítez, J.C., Rascio, V.- **Rev. Iberoam. de Corrosión y Protección**, Número Extraordinario, **14**, 290 (1983).
- [12] Benítez, J.C., Giúdice, C.A., Rascio, V.- **J. Chem. Tech. & Biotech.**, **35A** (8), 387 (1985).
- [13] Bastida, R. et al.- **Corrosión y Protección**, **8** (8-9), 11 (1977).
- [14] Bastida, R., Lichtschein, V.- **Corrosión y Protección**, **10** (3-4), 7 (1979).
- [15] Liepins, R. et al.- **J. Polym. Sci.**, Polym. Chem. Ed., Vol. 20, 1587 (1982).
- [16] Brandup, J., Immergut, E.H., Editor.- **Polymer Handbook**, Chap. III, 1-193, Wiley-Interscience, New York, EE.UU. (1975).

**PINTURAS ANTINCORUSTANTES TIPO ALTO ESPESOR
MODIFICACION DEL COMPORTAMIENTO POR
AJUSTE DE VISCOSIDAD**

B. del Amo* y C.A. Giúdice**

- * **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.**

SUMMARY*

The objective of this paper was to establish rheologically the influence of viscosity adjustment before paint application on the shear stress at shear rate involved in sagging and on viscosity at infinite shear rate; the first parameter studied is directly proportional to the maximum dry film thickness without sagging while the second one is related to paint workability.

The research was carried out employing high build antifouling paints based on WW rosin/grade 10 chlorinated rubber and red cuprous oxide; several formulation variables were considered.

The influence of above formulation variables on paint bioactivity was also determined by means of a statistical treatment of the results obtained on raft in sea water immersion for 30 months.

* del Amo, B. and Giúdice, C.- High build antifouling paints. Behaviour modification due to viscosity adjustment. CIDEPINT-Anales, 261-272 (1989).

INTRODUCCION

El mantener limpia y sin deterioro la superficie de la carena de embarcaciones tiene una influencia significativa sobre las condiciones operativas. Un aumento de la rugosidad superficial provoca pérdida de velocidad o bien incremento de consumo de combustible. La fijación de organismos incrustantes acelera además el deterioro por corrosión y provoca la frecuente entrada a dique para reparación y pintado.

En una pintura antiincrustante tipo matriz soluble, el tóxico y la matriz se disuelven simultáneamente; la velocidad de disolución del tóxico, que define la capacidad biocida de la película, es función, entre otras variables, de las características del ligante. Estudios previos han permitido establecer que pinturas eficaces y muy confiables durante lapsos prolongados de inmersión incluyen ligantes con alta velocidad de disolución y mediano contenido de óxido cuproso.

Sin embargo, estas pinturas requieren, a fin de evitar su rápido agotamiento, un espesor de película seca más elevado que los productos con ligantes de menor velocidad de disolución.

El empleo de pinturas tipo alto espesor se incrementó notablemente en los últimos años dado que estos materiales pueden proporcionar películas protectoras con un espesor final de 100-120 μm por capa, sin escurrimiento ("sagging") y con adecuado nivelado ("levelling") aún cuando se apliquen sobre sustratos verticales. Usualmente el agregado de un agente tixotrópico, dispersado y activado en forma adecuada, imparte a las pinturas el comportamiento reológico que caracteriza a los productos tipo alto espesor [1-2].

El objetivo del presente trabajo fue estudiar, en pinturas antiincrustantes tixotrópicas, la influencia de la dilución que se realiza habitualmente antes de la aplicación, sobre la pintabilidad y el espesor crítico de película (máximo valor sin escurrimiento en superficies verticales) y determinar además la bioactividad de las muestras en ensayos de inmersión.

COMPOSICION Y PREPARACION DE LAS MUESTRAS

Las formulaciones experimentales se indican en la Tabla I. Las variables consideradas fueron las siguientes:

Relación resina colofonia/caucho clorado, en peso, 2/1 y 1/1

Contenido de ligante, % en peso sobre sólidos totales, 36,0 y 42,0

Contenido de óxido cuproso, % en peso sobre sólidos totales, 27,0 y 31,0

Adelgazamiento de las muestras, % de mezcla solvente sobre pintura, 0,5 y 10

Las muestras experimentales estudiadas son del tipo matriz soluble; es por ese motivo que incluyen en su formulación componentes del ligante que se disuelven gradualmente en agua de mar. En las pinturas formuladas

TABLA I

COMPOSICION DE LAS PINTURAS EXPERIMENTALES*, g/100 g

Pintura	1	2	3	4	5	6	7	8
Oxido cuproso rojo	27,0	31,0	27,0	31,0	27,0	31,0	27,0	31,0
Oxido de cinc	2,7	3,1	2,7	3,1	2,7	3,1	2,7	3,1
Carbonato de calcio natural	34,1	29,7	28,1	23,7	34,1	29,7	28,1	23,7
Resina colofonia tipo WW	21,0	21,0	24,5	24,5	14,9	14,9	17,3	17,3
Caucho clorado grado 10	10,5	10,5	12,3	12,3	14,9	14,9	17,3	17,3
Parafina clorada 42 %	4,5	4,5	5,2	5,2	6,2	6,2	7,4	7,4
Aditivos	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2

* El "castor oil" fue incorporado en un contenido de 2,0 % en peso sobre pintura. La viscosidad final de las muestras recién elaboradas fue en todos los casos, de 2,5 poise a $\gamma = 5.000 \text{ s}^{-1}$

se empleó con tal fin resina colofonia (rosin WW), regulando su velocidad de disolución con caucho clorado grado 10 plastificado con parafina clorada 42 %. Como mezcla solvente se empleó xileno/solvesso 100 (relación 4/1 en peso).

Se utilizó óxido cuproso rojo como tóxico fundamental, debido a su reconocida acción letal sobre la mayoría de los organismos del "fouling" marino. Como tóxico de refuerzo se empleó óxido de cinc (10 % en peso con respecto al óxido cuproso).

La elaboración de las pinturas se realizó en un molino de bolas con jarras de porcelana de 3,3 litros de capacidad total; las condiciones operativas del molino han sido definidas en un trabajo previo [3]. Todas las muestras fueron elaboradas por duplicado.

En primer término se prepararon los vehículos, disolviendo las resinas en la mezcla solvente con agitación. Luego se efectuó la dispersión del óxido de cinc y del carbonato de calcio durante 21 horas, incorporando posteriormente el óxido cuproso hasta completar un lapso de 24 horas.

Un gel de "castor oil" fue adicionado a las pinturas luego de finalizada la etapa de dispersión; para ello se empleó un equipo de alta velocidad realizando la operación a 40-45°C. Dicho gel fue preparado previamente activando el aditivo en xileno (15 % en peso) mediante la aplicación de un esfuerzo de corte [4] y trabajando a 40-45°C hasta alcanzar una estructura coloidal estable.

Finalmente, una alícuota de las diferentes muestras fue adelgazada con la mezcla solvente empleada en la elaboración.

ENSAYOS REOLOGICOS

Las pinturas fueron estudiadas empleando un viscosímetro Haake RV2 y un programador PG 142. La temperatura de trabajo fue de $20 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

Las diferentes muestras fueron sometidas a distintas velocidades de corte ($\dot{\gamma}$) midiéndose en condiciones de equilibrio el esfuerzo de corte resultante (τ). Estas velocidades de corte incluyeron el valor de $\dot{\gamma} = 0,1 \text{ s}^{-1}$, dado que éste caracteriza satisfactoriamente el fenómeno de escurrimiento.

INMERSION EN AGUA DE MAR

A fin de establecer el comportamiento tóxico de las pinturas estudiadas se llevó a cabo un ensayo de inmersión durante 30 meses en la balsa experimental ubicada en Puerto Belgrano ($38^\circ 54' \text{ S}$; $62^\circ 06' \text{ W}$), zona de la cual se conocen las condiciones biológicas e hidrológicas [5-6].

Para llevar a cabo la experiencia se emplearon paneles de acero SAE 1010 arenados al grado ASa 2 $\frac{1}{2}$ (Especificación SIS 05 59 00/67), con 40 μm de rugosidad máxima. Los paneles fueron protegidos con un esquema consti-

TABLA II
PARAMETROS REOLOGICOS Y ESPESOR CRITICO DE PELICULA SECA DE LAS PINTURAS EXPERIMENTALES

Pintura	τ^* , dina.cm ⁻²		η_{sp} , poise		Espesor crítico de película seca, μm			
	Original	10 % disolvente	Original	10 % disolvente	Original	10 % disolvente		
	5 % disolvente	12,36	2,48	1,30	1,13	130-140		
1	50,46	19,89	12,36	2,48	1,30	130-140	40-45	25-30
2	51,01	19,34	12,29	2,53	1,27	130-140	40-45	25-30
3	47,41	16,51	11,57	2,50	1,33	115-125	30-35	15-20
4	47,05	16,57	11,59	2,57	1,27	110-120	30-35	20-25
5	50,35	20,30	12,61	2,51	1,23	130-140	40-45	20 25
6	50,80	18,70	13,06	2,46	1,41	130-140	45-50	25-30
7	46,96	15,19	11,07	2,52	1,17	110-120	25-30	15-20
8	47,43	15,85	10,81	2,49	1,31	115-125	30-35	20-25

* Esfuerzo de corte correspondiente a la velocidad $\dot{\gamma} = 0,1 \text{ s}^{-1}$

tuido por una capa de "wash primer" vinílico (5-10 μm de película seca) y tres capas de una pintura anticorrosiva basada en caucho clorado grado 20/ barniz fenólico (1/1 en peso) y pigmentada con tetroxicromato de cinc (150-180 μm de espesor total).

Finalmente se aplicaron capas de las diversas pinturas antiincrustantes con un equipo de pulverización sin aire comprimido, lográndose en todos los casos espesores de película seca de 220-250 μm (las muestras originales y las adelgazadas requirieron diferente número de capas).

El tiempo de secado entre capas y el previo a la inmersión fue de 24 horas; el correspondiente a la imprimación vinílica fue de 4 horas.

RESULTADOS Y DISCUSION

Ensayos reológicos

En la Tabla II se presentan los valores del esfuerzo de corte τ en equilibrio, evaluados experimentalmente a una velocidad $\dot{\gamma} = 0,1 \text{ s}^{-1}$ y los de viscosidad η_{∞} calculados a partir de la ecuación de Casson modificada por Asbeck [7], tanto para las muestras originales como para las adelgazadas con 5 y 10 % de mezcla solvente.

También se incluyen en la Tabla II los resultados del ensayo tecnológico realizado para conocer el espesor crítico de película. Para ello las pinturas fueron aplicadas con distintos espesores sobre una superficie vertical por medio de un soplete sin aire comprimido; la evaluación se llevó a cabo visualmente y se expresó en términos de película seca.

El análisis de la Tabla II indica que en todos los casos (muestras originales y adelgazadas) los valores de τ correspondientes a las pinturas 1, 2, 5 y 6 son mayores que los exhibidos por las muestras 3, 4, 7 y 8. Esta diferencia se atribuye a la mayor concentración de pigmento de los productos del primer grupo mencionado (36 % de ligante en peso sobre sólidos) con respecto a los del segundo grupo (42 % de ligante) [8].

Además resulta oportuno mencionar la significativa influencia ejercida por la dilución realizada con la mezcla solvente: los valores del esfuerzo de corte disminuyeron abruptamente con la incorporación de 5 y de 10 % en peso de dicha mezcla.

Los valores del esfuerzo de corte τ correspondientes a la velocidad $\dot{\gamma} = 0,1 \text{ s}^{-1}$ son directamente proporcionales al espesor crítico de película lo que fundamenta los resultados experimentales que se muestran en la Tabla II. Estos últimos indican que los espesores críticos de los productos diluidos son sensiblemente menores que los correspondientes a las muestras originales; así, el desarrollo tecnológico realizado para formular productos tipo alto espesor queda en este caso prácticamente anulado con el adelgazamiento de las muestras originales al alcanzar sólo espesores de película que caracterizan a los productos convencionales.

Los valores de la viscosidad a infinita velocidad de corte (η_{∞}) calculados para las diferentes muestras permitió establecer que en ambos casos la dilución realizada no afectó sensiblemente la pintabilidad, dado que las

TABLA III
FIJACION DE "FOULING" CORRESPONDIENTE
A LAS MUESTRAS ORIGINALES (SIN DILUIR)

Pintura	1	2	3	4
Tiempo de inmersión				
11 meses	0	0	0	0
25 meses	0-1	0-1	0	0-1
30 meses	1	0-1	0	0
Relación colofonia/ caucho clorado	2/1	2/1	2/1	2/1
Contenido de ligante, %	36,0	36,0	42,0	42,0
Contenido de Cu ₂ O, %	27,0	31,0	27,0	31,0
Pintura	5	6	7	8
Tiempo de inmersión				
11 meses	0-1	1	0	0
25 meses	1	2	0	0-1
30 meses	2	2-3	1-2	1
Relación colofonia/ caucho clorado	1/1	1/1	1/1	1/1
Contenido de ligante, %	36,0	36,0	42,0	42,0
Contenido de Cu ₂ O, %	27,0	31,0	27,0	31,0

Escala de fijación: 0, sin fijación; 0-1, muy poco; 1, poco; 2, escaso; 3, regular; 4, mucho; 5, panel totalmente incrustado.

viscosidades de aplicación de 2,46-2,57 (muestras originales), 1,17-1,41 (con 5 % de solvente) y 0,97-1,13 (con 10 %) están dentro del rango de viscosidades consideradas satisfactorias para la aplicación de este tipo de productos [9]. Esto último fue corroborado mediante el pintado en laboratorio con soplete sin aire comprimido, ensayo que permitió establecer además que las diferentes películas de pintura, aplicadas en sus respectivos espesores críticos, mostraron en todos los casos un adecuado nivelado.

Bioactividad

Ensayo en balsa experimental

La preparación de los paneles permitió corroborar la influencia de la dilución de las muestras, dado que para alcanzar 220-250 μm de película seca de pintura antiincrustante se requirieron sólo dos capas de los productos originales mientras que con los diluidos debieron aplicarse 6 ó 7 capas cuando se incorporó 5 % de mezcla solvente y entre 8 y 10 capas para aquéllas con 10 % de dilución.

En la Tabla III se indica la fijación registrada en los paneles luego de 11, 25 y 30 meses de inmersión. Los resultados corresponden a las muestras originales y son el promedio de valores obtenidos por duplicado. Los productos adelgazados con 5 y 10 % de mezcla solvente presentaron en cada caso una bioactividad muy similar a la indicada.

Los valores de fijación a los 30 meses de inmersión se trataron estadísticamente según un diseño factorial del tipo 2 x 2 x 2 x 3 (24 muestras aplicadas con el mismo espesor de película). Cada combinación incluyó réplicas [10].

El análisis de la varianza, a través de la prueba de Fisher [11], indicó una significativa influencia de las variables relación resina colofonia/caucho clorado y contenido de ligante en la composición, mientras que los otros dos factores principales, contenido de óxido cuproso y adelgazamiento, presentaron una influencia no significativa en los niveles estudiados.

Para determinar estadísticamente las muestras de mayor eficiencia antiincrustante se consideraron los valores medios de los dos niveles de ambas variables que presentaron influencia sobre el comportamiento biocida. Se concluyó que para alcanzar la mayor bioactividad en la experiencia en balsa durante 30 meses de inmersión, en el área elegida para este estudio, se debe seleccionar una relación resina colofonia/caucho clorado 2/1 y un contenido de ligante de 42 %.

Desde el punto de vista de la eficiencia es importante mencionar que los niveles de óxido cuproso considerados en las formulaciones condujeron a pinturas de similar comportamiento; en consecuencia es recomendable emplear el nivel más bajo de tóxico (27 % sobre sólidos), por la considerable influencia que ejerce sobre el costo total del producto y por generar una

menor contaminación del medio marino.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Departamento Talleres Generales y al Laboratorio de la Base Naval Puerto Belgrano por su colaboración en las experiencias en balsa y a la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CIC) y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por el apoyo económico brindado.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Patton, T.C.- **J. Paint Technol.**, **38** (502), 656 (1966).
- [2] Patton, T.C.- **Paint Flow and Pigment Dispersion**. J. Wiley & Sons, New York, EE.UU. (1979).
- [3] Giúdice, C., Benítez, J.C., Rascio, V., Presta, M.- **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, **63** (3), 151 (1980).
- [4] Anon.- **Pitture e Vernice**, **56** (4), 13 (1980).
- [5] Bastida, R., Spivak, E., L'Hoste, S., Adabbo, H.- **Corrosión y Protección**, **8** (8-9), 33 (1977).
- [6] Bastida, R., Lichtschein, V.- **Corrosión y Protección**, **10** (3-4), 7 (1979).
- [7] Asbeck, W.K.- **Official Digest**, **33** (432), 65 (1961).
- [8] Schoff, C.K.- **Progress in Organic Coatings**, **4**, 189 (1976).
- [9] Patton, T.C.- **Official Digest**, **36**, 745 (1964).
- [10] Giúdice, C., del Amo, B., Rascio, V.- En: **"Adhesives, Sealants and Coatings for Space and Harsh Environments"**, Ed. Lieng-Huang Lee, New York, EE.UU. (1988).
- [11] Li, J.C.R.- **Statistical Inference**. Edwards Brothers Inc., Michigan, EE.UU. (1964).

**EMPLEO DE LA TECNICA COULOSTATICA PARA LA
DETERMINACION DEL COMPORTAMIENTO DE METALES PINTADOS
FRENTE A LA CORROSION**

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

- * Investigador CIC. Responsable del Area Análisis Electroquímico del CIDEPINT.**
- ** INIFTA (Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas). Facultad de Ciencias Exactas. Universidad Nacional de La Plata.**

SUMMARY*

A coulometric impulse technique to determine the anticorrosive properties of systems made up of a metal substrate/organic coatings/electrolyte was implemented to follow the evolution of such systems through time using two equivalent electric circuits representing the interface studied.

The systems employed were steel plates coated with different types of organic coatings of commercial quality submerged in artificial sea water. Experimental results obtained by means of this technique compared with corrosion potential and water permeability measurements made on the same samples were quite correlated.

For such a reason it was concluded that the coulometric impulse technique is an extremely useful tool to monitoring the corrosion protective properties of coated electrode systems as a function of immersion time in corrosive electrolytes.

* Di Sarli, A.R., Aldasoro, R.M., Paús, G.F. y Podestá, J.J.- The application of the coulometric impulse technique to determine the corrosion of coated metals. CIDEPINT-Anales, 273-296 (1989).

INTRODUCCION

En los últimos años, la prevención de la corrosión por medio de recubrimientos orgánicos ha experimentado un notable desarrollo, sugiriéndose que aproximadamente la mitad del costo total que insume la anticorrosión está representado por lo que se gasta en tales recubrimientos [1]. Por esta razón, tanto para el fabricante como para el usuario es, sin duda, de gran interés conocer los mecanismos de protección y las propiedades anticorrosivas de los productos empleados.

En consecuencia, no es suficiente acumular información acerca de las propiedades físicas de la cubierta como, por ejemplo, su espesor, porosidad, constante dieléctrica, etc., sino que debe considerarse también si la interacción electroquímica entre el medio corrosivo y el metal está o no afectada por el recubrimiento polimérico.

La dificultad de disponer de métodos verdaderamente aceptables para evaluar el comportamiento protector de diferentes formulaciones, incide tanto en la investigación como en el desarrollo de nuevos productos; debe remarcarse en particular la dificultad de lograr un modelo global del sistema metal/recubrimiento que, a través de ensayos acelerados, represente fehacientemente los complejos procesos de degradación y falla que aparecen en la práctica.

Actualmente son frecuentemente utilizados ensayos acelerados de laboratorio que responden a una determinada norma, tales como el de cámara de niebla salina, a pesar de los problemas existentes para la interpretación de los resultados y de cierta falta de correlación con experiencias en servicio.

Por otro lado, siendo la corrosión metálica un fenómeno electroquímico, es razonable suponer que las técnicas electroquímicas podrían ser útiles para la evaluación de la capacidad de un recubrimiento para prevenir la corrosión del sustrato metálico sobre el cual está depositado. Con estas técnicas, llevando a cabo medidas eléctricas y electroquímicas de resistencia, capacidad dieléctrica y fenómenos de polarización en metales recubiertos, es factible obtener una información cuantitativa y objetiva [2-4].

No obstante, los errores de medida introducidos por la elevada caída óhmica debida a la alta resistencia de la película orgánica (al menos cuando el esquema está intacto), sumados a indeseables efectos de polarización en la interfase metal/recubrimiento orgánico, hacen que no sea aconsejable el empleo de técnicas con corriente continua. Estos problemas han orientado a numerosos investigadores [5-22] hacia el estudio de los mecanismos y cinética de los procesos de corrosión mediante la aplicación de la técnica de impedancia, utilizando señales de corriente alterna de muy baja amplitud, barridas en un amplio intervalo de frecuencias, con resultados altamente satisfactorios.

Más recientemente y con el mismo objetivo ha comenzado a utilizarse como alternativa, igualmente poderosa pero mucho más económica, la **técnica de impulso coulóstático o inyección de carga**. Con respecto a la misma, existen dos opiniones contradictorias: una establece que sólo se trata de otro

método de relajación que, en principio, no se diferencia de, por ej., el pulso galvanostático o la impedancia faradaica, ya que siempre es posible calcular una respuesta a partir de la otra mediante las transformadas de Laplace o Fourier; la segunda visión del método coulométrico es que, a diferencia de los otros, es insensible a la caída óhmica porque la relajación tiene lugar esencialmente a circuito abierto [23].

La técnica se ha implementado como ensayo acelerado, no destructivo y repetitivo para determinar el comportamiento frente a la corrosión de sistemas metal/sistema de pinturas/electrolito, conjuntamente con circuitos eléctricos equivalentes capaces de representar la interfase estudiada [24].

En el presente trabajo se postula un nuevo circuito equivalente, cuya resolución analítica fue obtenida, y la aplicación de esta técnica para evaluar las características anticorrosivas de tres recubrimientos orgánicos de calidad comercial, depositados sobre chapas de acero y sumergidos en agua de mar artificial.

Como complemento y medio de comparación, se realizaron medidas de impedancia, para determinar los coeficientes de difusión, solubilidad y permeabilidad al agua de cada membrana, así como también del potencial de corrosión de los sustratos recubiertos.

PARTE EXPERIMENTAL

Preparación de los electrodos

Se emplearon chapas de acero SAE 1020 de 15 x 8 x 0,2 cm. La superficie fue arenada al grado SA 2½-3 (Norma SIS 05 59 00/67).

Las chapas arenadas fueron desengrasadas con tolueno y luego recubiertas con productos de calidad comercial, cuya composición y espesores se muestran en la Tabla I. Se aplicaron con un extendedor de acero inoxidable.

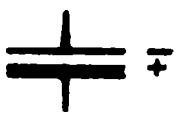

Para evitar la contaminación y humectación de las películas orgánicas (acción del polvo y de la humedad ambiental) las probetas se mantuvieron almacenadas en desecador a temperatura ambiente hasta el momento de comenzar los ensayos.

El espesor de película seca se midió por corrientes de Foucault, utilizando como referencia una superficie arenada desnuda y patrones de espesor conocido.

Celdas electroquímicas

Las celdas de polarización, se construyeron colocando tubos de acrílico, de 10 cm de longitud y 4,2 cm de diámetro interno, fijados a la superficie

TABLA I

Muestra N°	Recubrimiento		Espesor μm
	Vehículo	Pigmentos (inertes)	
1	Epoxi-poliamida	Oxido de hierro micaceo	200
2	Epoxi-poliamida	Dióxido de titanio (TiO ₂)	250
3	Epoxi-poliamida	Oxido de hierro amarillo (Fe ₂ O ₃ .H ₂ O)	480
4	Vinílico R/P: 2/1	---	45
5	Vinílico R/P: 4/1	---	50
6	Vinílico R/P: 6/1	---	45
7	Alquídico sin polarizar	---	60
8	Alquídico polarizado con 3,2 KV	---	21
			
9	Alquídico polarizado con 7,5 KV	---	27
			

R/P: relación resina/plastificante
Plastificante: fosfato de tricresilo

recubierta mediante un sellador epoxídico. El área geométrica de cada celda fue 13,85 cm².

Como electrodo auxiliar se utilizó una barra de grafito de 0,5 cm de diámetro, colocada axialmente y como electrodo de referencia uno de calomel saturado (ECS).

Electrolito

Se empleó agua de mar artificial preparada según la norma ASTM D1141/65 (sin metales pesados) con pH 8,2, similar al del agua de mar natural no poluida.

Para evitar posibles efectos debidos a diferencias en la presión hidrostática, en cada celda se vertieron 120 ml de electrolito; se agregó periódicamente agua destilada para reponer las cantidades perdidas por evaporación.

MEDIDAS ELECTROQUIMICAS

a) Técnica de impedancia

Los coeficientes de difusión (D), solubilidad (S) y permeabilidad (P), fueron calculados a partir de las medidas de la capacidad en paralelo a una frecuencia de 3×10^4 Hz, usando un medidor del vector impedancia Hewlett Packard modelo 4800A.

b) Potencial de corrosión

En las celdas de cada probeta y a diferentes tiempos de inmersión, se realizaron las medidas del potencial de corrosión con un multímetro digital Keithley 177.

c) Técnica coulométrica 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 η (t) para su análisis.

La descripción del circuito, de sus características operativas así como también de la adquisición y presentación de los datos experimentales, fue materia de un trabajo anterior [24].

El almacenamiento, tratamiento de datos, confección de gráficos y cálculo de variables y parámetros se llevó a cabo mediante una computadora Olivetti PC M24 con software desarrollado en el CIDEPINT [18-24].

TABLA II

Determinación de los coeficientes D, S y P

Muestra N°	D (cm ² .s ⁻¹)	S (adim.)	P (cm ² .s ⁻¹)
4	2,37 x 10 ⁻⁸	0,018	4,27 x 10 ⁻¹⁰
5	0,66 x 10 ⁻⁸	0,016	1,06 x 10 ⁻¹⁰
6	0,52 x 10 ⁻⁹	0,016	0,90 x 10 ⁻¹⁰
7	2,73 x 10 ⁻⁹	0,047	1,30 x 10 ⁻¹⁰
8	5,91 x 10 ⁻¹⁰	0,064	3,80 x 10 ⁻¹¹
9	1,81 x 10 ⁻⁹	0,023	4,19 x 10 ⁻¹¹

RESULTADOS Y DISCUSION

Coefficientes de difusión, Solubilidad y permeabilidad

Los coeficientes mencionados fueron calculados a partir del ajuste de datos experimentales de la capacidad en paralelo (C_m) en función del tiempo de inmersión [25], el cual en ningún ensayo superó los 60 minutos porque, a tiempos mayores, no se observó una evolución continua de los valores del vector impedancia sino que la variación era más bien aleatoria. Esto se debió, probablemente, a los reajustes que se producen en la estructura polimérica por la presión del agua que ingresa y a que su carácter fuertemente dieléctrico puede alterar las fuerzas intermoleculares de cohesión al actuar como plastificante. Además, la diferencia entre puntos consecutivos resultaba pequeña, haciéndose cada vez menor con el transcurso del tiempo.

Los valores de D, S y P se ilustran en la Tabla II. En el caso de las muestras 1, 2 y 3, resultó imposible determinar estos coeficientes porque algunas medidas preliminares de orientación indicaron que tal determinación insumiría demasiado tiempo debido al alto espesor y a la muy baja permeabilidad de las películas epoxídicas pigmentadas.

Las moléculas de agua tienen tendencia a formar enlaces de hidrógeno con otras moléculas de agua en estado sólido o líquido, así como también con grupos polares presentes en el material con el cual están en contacto.

Por lo tanto, el agua sorbida en un recubrimiento forma enlaces de hidrógeno con grupos hidrofílicos o polares del polímero y la permeación tiene lugar por el movimiento espacial del agua desde el nivel de alta al de baja concentración. Como polímeros diferentes poseen una movilidad (por efecto térmico) también diferente, el agua enfrenta diferentes grados de resistencia a permear a través de ellos.

Esta resistencia está relacionada con el grado de entrecruzamiento de las cadenas poliméricas y con el tamaño de las moléculas de agua que penetran. En un material altamente entrecruzado, el movimiento al azar de los segmentos de cadena y la formación de espacios libres están limitados, disminuyendo la velocidad de difusión y en consecuencia la permeación de la especie sorbida.

La rigidez del recubrimiento resulta beneficiosa pues aumenta su efecto barrera pero, al mismo tiempo, valores excesivos pueden ser contraproducentes pues lo tornan quebradizo. Los plastificantes se incorporan para compatibilizar ambas propiedades. El criterio generalmente aceptado de que a medida que aumenta el contenido de plastificante en la película la permeabilidad al agua también aumenta porque disminuyen las fuerzas intermoleculares de cohesión, se corrobora plenamente en el caso del barniz vinílico (Tabla II, muestras 4, 5 y 6), por lo cual es posible pensar "a priori" que, con espesores semejantes, la capacidad protectora contra la corrosión del metal sobre el que están depositadas puede ordenarse de la siguiente manera: $4 < 5 < 6$.

Con el recubrimiento de barniz alquídico, entre la muestra 7 (sin polarizar) y las muestras 8 y 9 (polarizadas hasta el momento en que se alcanzó el secado al tacto), se observan dos características diferenciales remarcables. Como en las tres muestras se partió de igual espesor de película líquida, tales diferencias, menos de la mitad de espesor (ver Tabla I) y permeabilidad más de un orden de magnitud menor (ver Tabla II), son atribuibles a efectos de la polarización. Las limitaciones del instrumental disponible no permitieron imponer la misma intensidad de campo eléctrico cuando se invertía la polaridad ($0,53 \text{ MV.cm}^{-1}$ con la muestra 8 conectada al polo positivo de la fuente y $1,2 \text{ MV.cm}^{-1}$ con la muestra 9 conectada al polo negativo); el menor espesor y permeabilidad de estas muestras con respecto a la no polarizada se suponen debidas a que bajo la influencia del campo eléctrico, los segmentos de cadena portadores de grupos polares son forzados a "estirarse" y disponerse unidireccionalmente, siguiendo las líneas del campo eléctrico, conformando una estructura mucho más ordenada, con una menor densidad de entrecruzamiento y, por lo tanto, propiedades físicas diferentes a las obtenidas cuando la película se deja secar libremente. Esto se comprueba comparando entre las tres muestras los valores de D, S y P que, al estar expresados por unidad de espesor, son independientes de este parámetro. No obstante, la confirmación de esta suposición debe ser materia de una investigación mucho más profunda utilizando otros materiales, otras condiciones de polarización y otras técnicas.

Medidas del potencial de corrosión

La Fig. 1 ilustra los cambios observados en los potenciales de corrosión medios (E_{corr}) de las chapas recubiertas durante el período de inmersión.

Los recubrimientos supuestos de una elevada eficiencia protectora tales como las pinturas epoxídicas pigmentadas, con un alto grado de entrecruzamiento y elevado espesor (muestras 1, 2 y 3), mostraron valores del E_{corr} que permanecieron constantes y muy nobles (por debajo de $-0,1 \text{ V/ECS}$) durante los 98 días de inmersión. Una evolución similar le correspondió a la muestra 7 (barniz alquídico sin polarizar) aunque debe destacarse que su período de exposición fue de 36 días y su comportamiento se atribuye más bien a su relativamente alto espesor (60 m) que a su baja permeabilidad, ya que este producto no posee precisamente esta última característica; en la muestra 8, con el mismo barniz pero polarizada positivamente, tras un potencial inicial de $-0,48 \text{ V/ECS}$, se midieron valores más nobles y muy similares a los descritos previamente. Los mismos, sugieren que los recubrimientos se mantuvieron altamente resistentes al electrolito e implica que actuaban como una buena barrera previniendo la corrosión durante el tiempo de ensayo.

La muestra 9, alquídica polarizada negativamente, y las muestras 5 y 6, vinílicas, mostraron durante 36 y 68 días respectivamente, potenciales relativamente estables, similares y próximos a $-0,5 \text{ V/ECS}$; en este caso, la menor permeabilidad exhibida por la membrana alquídica polarizada po-

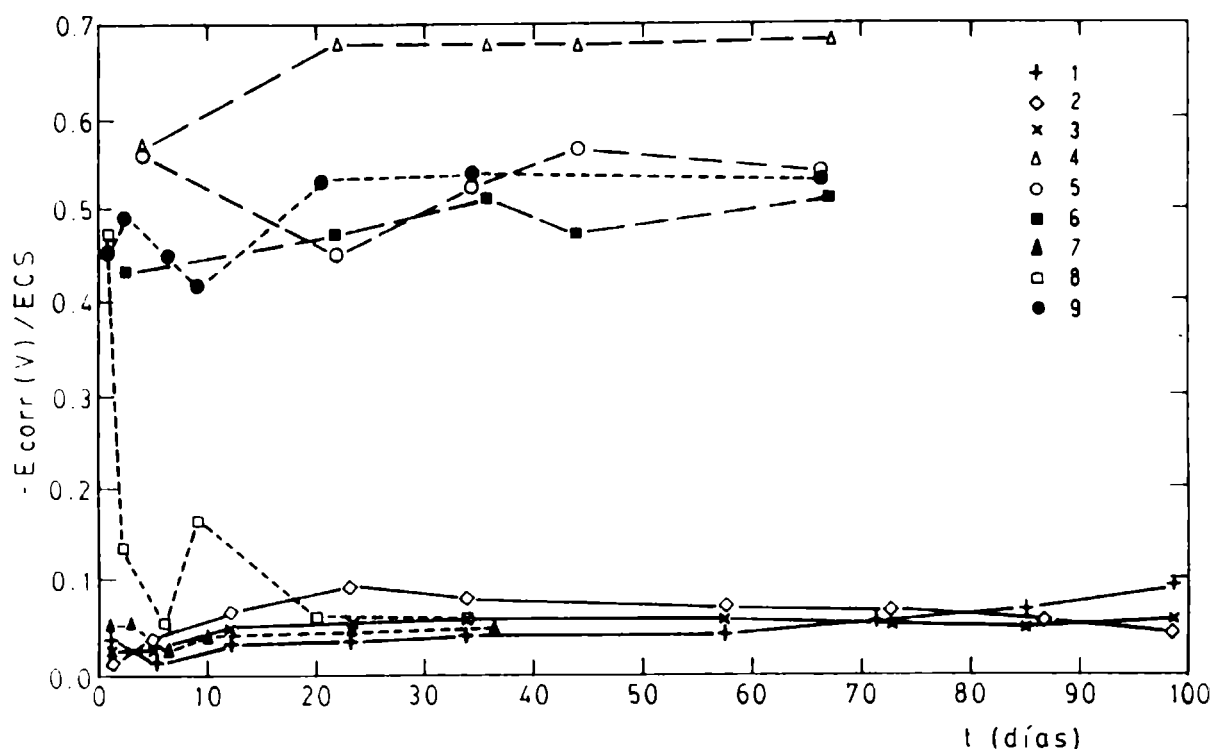


Figura 1.- Ecorr vs tiempo de inmersión en agua de mar artificial de las muestras ensayadas.

dría estar compensada por el mayor espesor de las vinílicas, dando lugar a que por medio del criterio conocido como de efectos compensados se explique tal similitud en la respuesta electroquímica de muestras con propiedades fisicoquímicas diferentes.

Comparando los valores del Ecorr correspondientes a las muestras 4, 5 y 6 vinílicas se observa que las mismas guardan una directa relación con el contenido de plastificante por lo anteriormente explicitado, también con su permeabilidad al agua y con los efectos que acompañan a ésta. Así, en la muestra 4 (relación R/P, 2/1) tuvo lugar un rápido deterioro pues el Ecorr alcanza los $-0,65$ V/ECS en poco días, valor que reproduce, con una cinética distinta, las condiciones asumidas por el acero desnudo cuando es medido en las mismas circunstancias experimentales; en cambio, las relaciones R/P 4/1 (muestra 5) y 6/1 (muestra 6), si bien dieron potenciales semejantes, los de la muestra 6 fueron algo más nobles lo que significa que, en esencia, la superficie metálica correspondiente es un poco menos susceptible a sufrir corrosión.

TECNICA COULOSTATICA

La dificultad fundamental para encontrar un circuito eléctrico equivalente, capaz de representar efectivamente el comportamiento de un sistema metal/película orgánica/electrolito (MPE) radica en que, hasta el momento, es imposible conocer "in situ" la estructura física de la película

depositada, a menos que se recurra a ensayos destructivos.

Dada esta situación y en base a los numerosos modelos propuestos, se aplica la técnica de impulso coulóstático o inyección de carga en el estudio sistemático de distintos productos formulados en función de las investigaciones programadas en el CIDEPINT.

Dicho estudio parte del supuesto que si un recubrimiento es aplicado en la forma y con el espesor adecuados, al iniciarse la inmersión la película estará libre de poros o caminos que conduzcan directamente hasta el metal base, por lo que la respuesta de la interfase MPE ante una pequeña perturbación eléctrica podría asimilarse a la de un circuito equivalente simplificado como el mostrado en la Fig. 2. Que esto es esencialmente correcto lo demuestra la concordancia existente entre la respuesta experimental y la teórica (obtenida mediante la resolución matemática del circuito eléctrico equivalente)[24].

A tiempos crecientes, la degradación de la membrana protectora origina la formación y crecimiento de poros o caminos, disminuyendo su resistencia al flujo iónico y dando lugar a una transición en el circuito equivalente al del modelo, también simplificado, representado en la Fig. 3. Nuevamente, la superposición de las curvas experimental y teórica (ver APENDICE), dan validez a lo postulado.

Para otorgar mayor confiabilidad a las suposiciones mencionadas, se ensayaron tres recubrimientos de calidad comercial, con los resultados que se muestran a continuación.

Puesto que el **programa de ajuste** (Fig. 4) se detiene automáticamente si después de un determinado y suficientemente grande número de iteraciones no encuentra la solución, la elección del circuito equivalente que mejor se adoptaba a la respuesta experimental del sistema MPE estudiado se realizó fijando como criterio que los datos calculados teóricamente no podrían diferir más del 1 % con respecto a los obtenidos experimentalmente. Así, pudo observarse que **en los recubrimientos muy protectores** la solución siempre llegaba a través del circuito en serie mientras que en **aquellos con defectos menores**, el mecanismo de corrosión acumulación de sus productos en la falla-obturación de la misma y, en ciertos casos, su posterior repetición en otras áreas de la muestra producía la transición, temporal o permanente, de un circuito al otro. Finalmente, **con membranas poco protectoras** la solución siempre llegó via circuito paralelo.

Ejemplos de recubrimientos intactos (muestras 1, 2, 3 y 7)

Cuatro ejemplos que ilustran típicos datos coulóstáticos (obtenidos mediante el circuito serie) de recubrimientos que parecen intactos están graficados en la Fig. 5.

Los muy pequeños o inexistentes cambios de R_m durante la inmersión, sugieren que los sistemas eran relativamente estables, con un elevado efecto barrera ($R_m > 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$) y muy poca agua absorbida ($C_m < 10^{-9} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2}$,

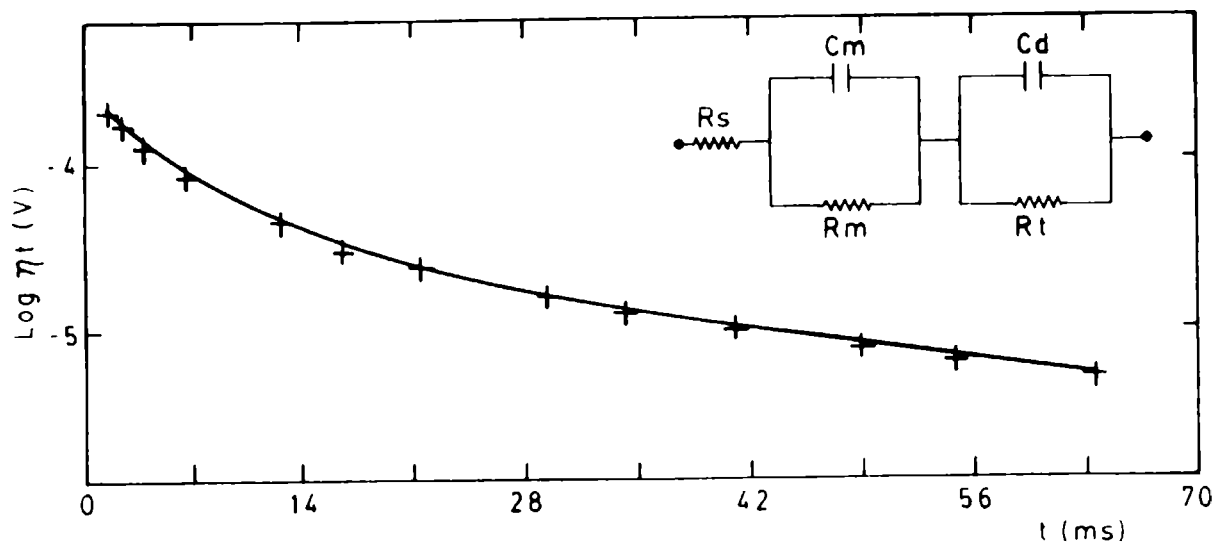


Figura 2.- Gráfico de $\text{Log } \eta_t$ vs t para un sistema MPE resuelto con el circuito equivalente serie.
 + : curva experimental; — curva teórica.

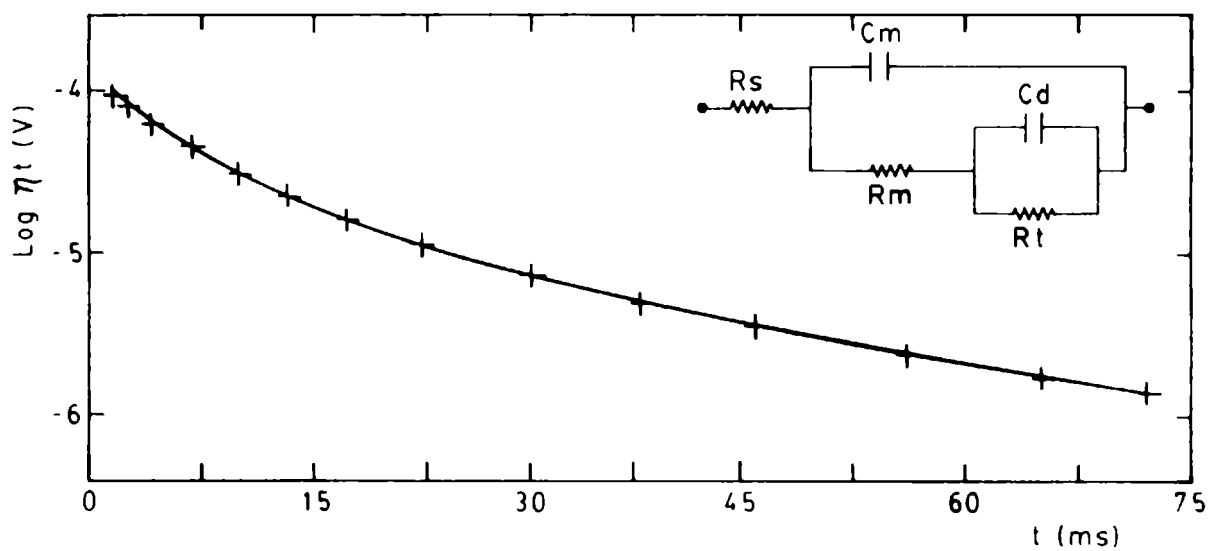


Figura 3.- Gráfico de $\text{Log } \eta_t$ vs t para una sistema MPE resuelto con el circuito equivalente paralelo.
 + : curva experimental; — curva teórica.

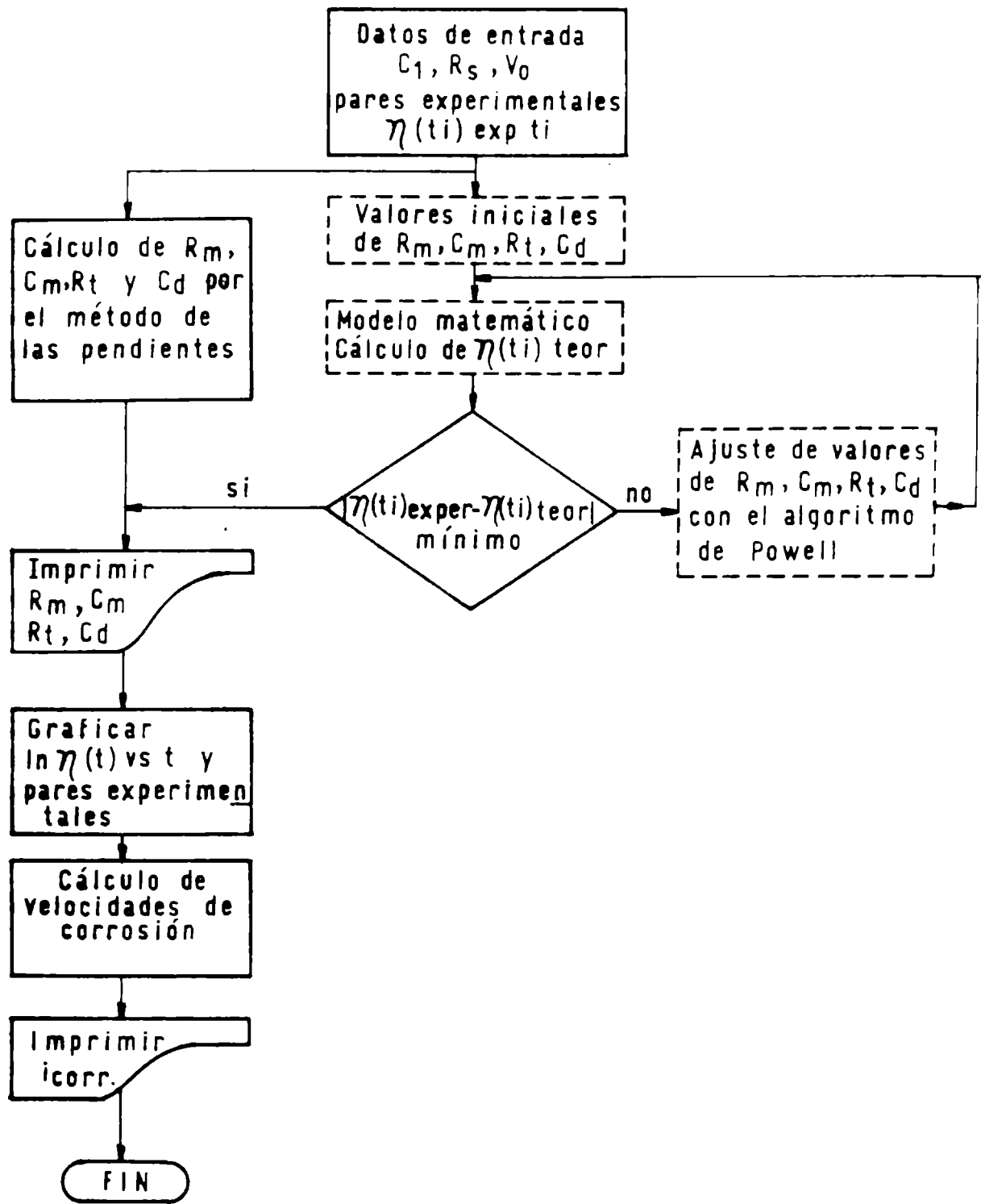


Figura 4- Diagrama de bloques simplificado para el cálculo por computadora de los parámetros eléctricos (R_m y C_m) y electroquímicos (R_t , C_d , i_{corr}) [24].

Fig. 6). Por lo tanto, la velocidad de corrosión que pueda tener lugar debajo de estas membranas debería ser extremadamente lenta y así lo confirman los siguientes datos calculados a lo largo de la inmersión: $R_t > 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$, Fig. 7; $i_r < 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, Fig. 8 e $i_a < 10^{-10} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, Fig. 9. Asimismo, la inspección visual no evidenció signos de corrosión. Dichos valores son representativos de que los procesos faradaicos ejercen poco o ningún efecto en estos sistemas MPE, cuya importancia radica en que por ser tan altamente impermeables pueden dar respuestas semejantes durante muchos meses de inmersión, brindando la posibilidad de una larga vida útil en servicio si el esquema total ha sido adecuadamente especificado.

Ejemplo de un recubrimiento con fallas menores (muestra 8)

Durante su exposición al agua de mar artificial, el comportamiento protector de este recubrimiento fue cuantificado utilizando el circuito serie o el paralelo (seleccionado de la manera que se explicó en un párrafo anterior), obteniéndose un valor promedio de $R_m \approx 5 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ (Fig. 6). Este valor relativamente bajo de resistencia indica que la membrana es particularmente más susceptible de desarrollar poros y, como consecuencia, de experimentar mayor corrosión que las descritas anteriormente.

Los cambios producidos en los parámetros eléctricos y electroquímicos por el mecanismo de formación de poros-corrosión en su base-bloqueo de los mismos por acumulación de productos, acompañados por las transiciones del circuito serie al paralelo y viceversa, son perfectamente reflejados por los valores instantáneos de R_m (Fig. 5), C_m (Fig. 6), R_t (Fig. 7), i_r (Fig. 8) e i_a (Fig. 9).

Ejemplos de recubrimientos con fallas importantes (muestras 4, 5, 6 y 9)

En cada uno de los tiempos de inmersión seleccionados, el comportamiento de estas muestras se evaluó mediante el circuito equivalente paralelo.

Prácticamente desde el comienzo del ensayo, hubo una clara indicación de que estos sistemas MPE no poseían las mismas cualidades protectoras que las mostradas por cualquiera de los recubrimientos descritos más arriba, particularmente cuando la R_m calculada era menor que 10^7 cm^2 (Fig. 5), lo que ocurrió después de pocos días en la muestra 6 y desde el comienzo en las restantes; la evolución de los otros parámetros eléctricos y electroquímicos con el tiempo de inmersión (Figs. 6, 7, 8 y 9), totalmente coherentes entre sí, con los ilustrados en la Tabla II, en la Fig. 1 y con la inspección visual que demostró la existencia de productos de corrosión masivos sobre la superficie de la membrana, no hace más que confirmar la importante información que puede ser extraída de los datos

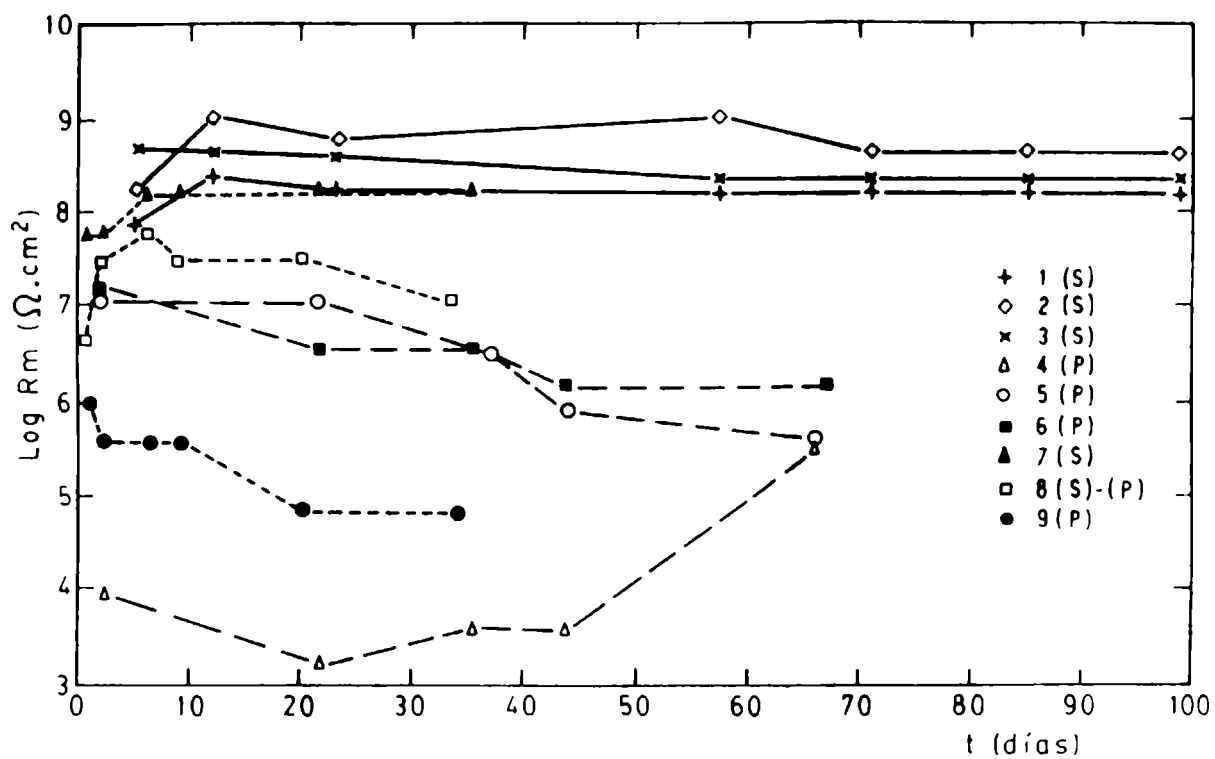


Figura 5.- Log Rm vs t de las muestras sumergidas en agua de mar artificial. (S) y (P) indican resolución con circuito serie o paralelo, respectivamente.

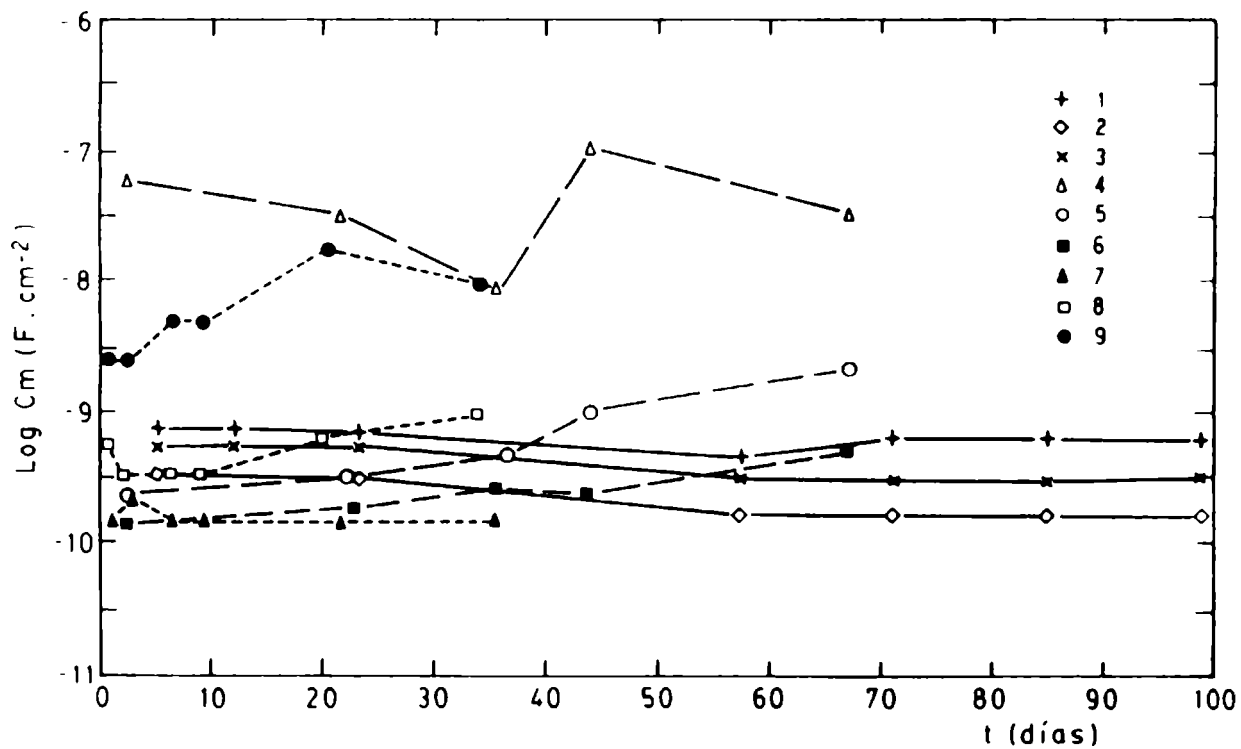


Figura 6.- Log Cm vs t de las muestras resueltas como se indica en la Fig. 5.

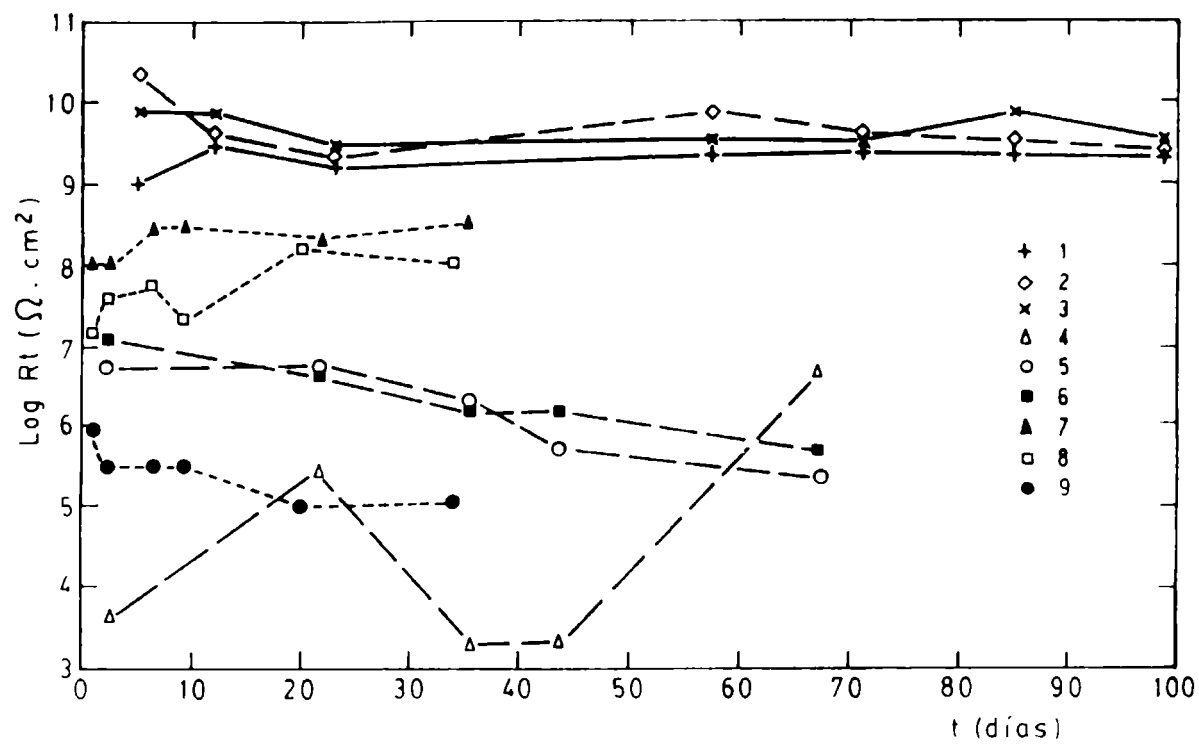


Figura 7.- Log R_t vs t de las muestras resueltas como se indica en la Fig. 5

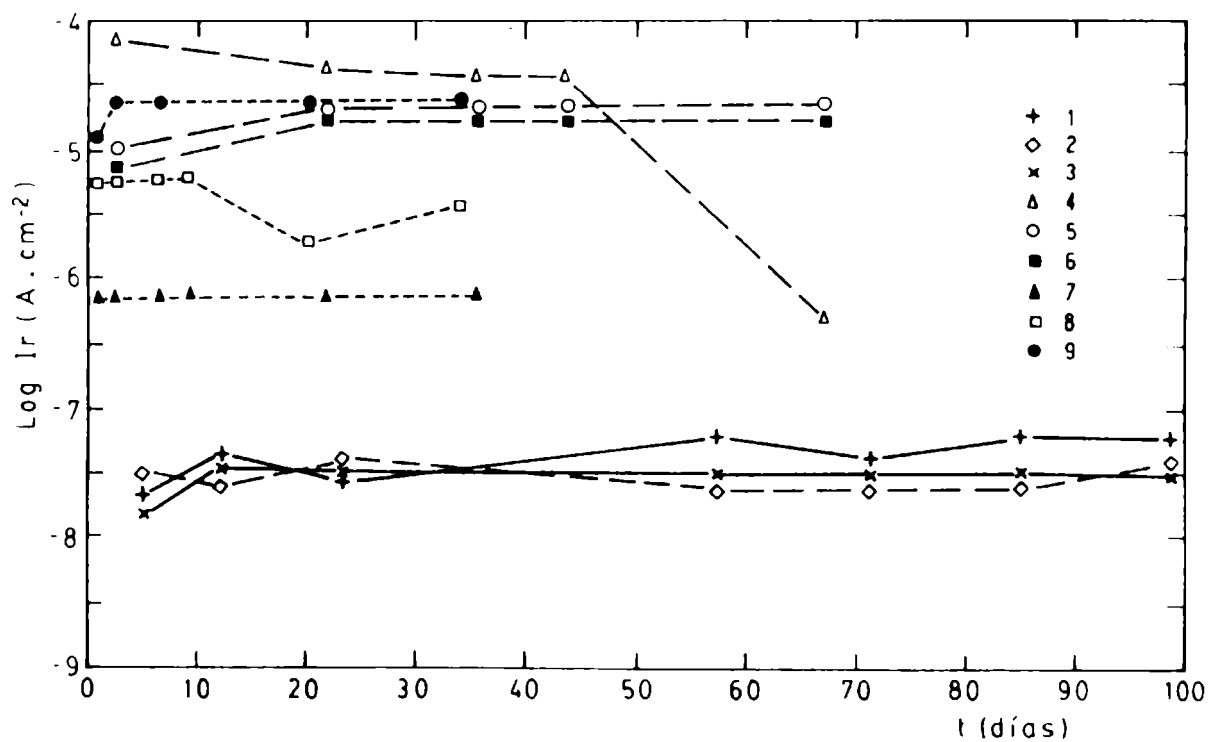


Figura 8.- Log i_r vs t de las muestras resueltas como se indica en la Fig. 5.

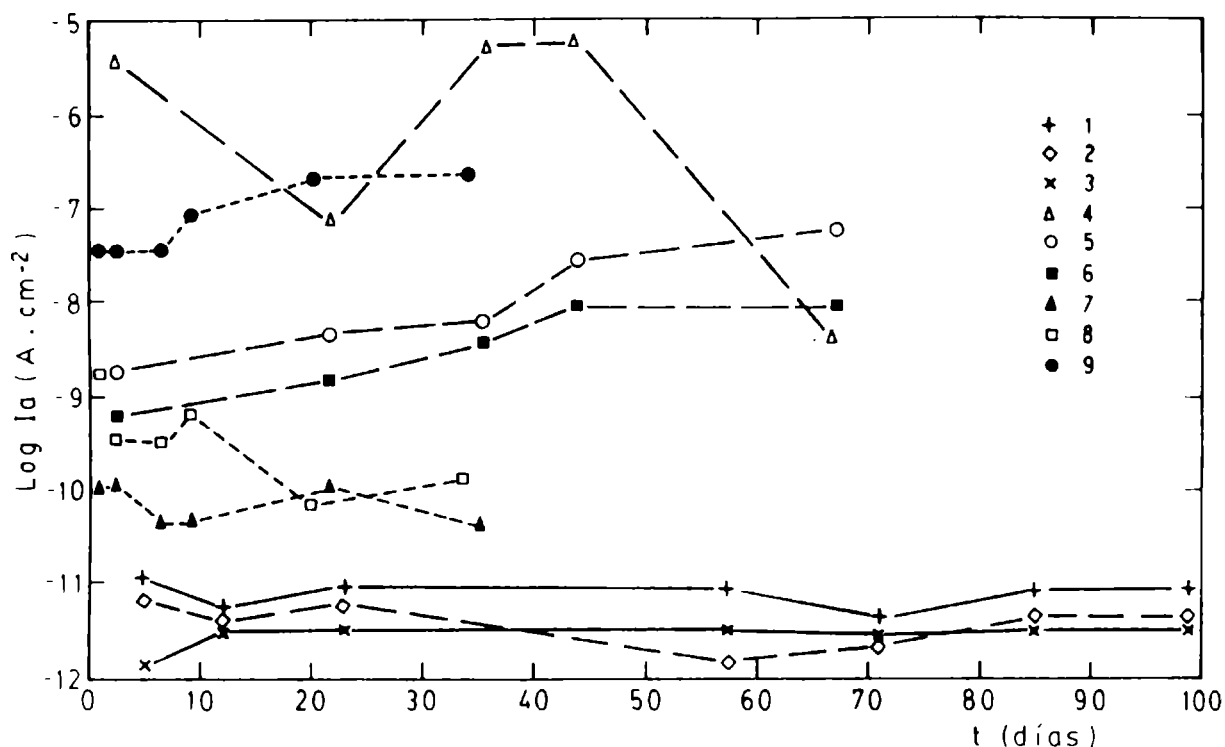


Figura 9.- Log i_a vs t de las muestras resueltas como se indica en la Fig. 5.

coulostáticos si se está en condiciones de interpretarlos.

CONSIDERACIONES FINALES

1. La muy buena correlación observada entre la inspección visual y los datos experimentales obtenidos a través de las distintas técnicas aplicadas a muestras con propiedades fisicoquímicas muy diferentes, permite afirmar que la técnica coulóstática es una herramienta extremadamente útil para evaluar recubrimientos orgánicos con respecto a sus capacidades relativas de otorgar protección contra la corrosión.

2. Los resultados obtenidos, al ser cuantitativos, no requieren apreciaciones subjetivas sobre la degradación del sistema metal/película orgánica.

3. Los parámetros obtenidos son suficientes para la postulación de mecanismos de reacción.

4. Como la técnica coulóstática es aplicable a la mayoría de los recubrimientos conocidos, siempre que estén en contacto con un electrolito, será de mucho interés complementarla con otros ensayos fisicoquímicos (porosidad, adhesión, resistencia mecánica, etc.) para obtener un panorama más amplio del comportamiento de diferentes sistemas metal/película orgánica/electrolito, que el aportado por el solo empleo de técnicas electroquímicas.

AGRADECIMIENTOS

Este proyecto fue apoyado financieramente por la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires y por el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas.

BIBLIOGRAFIA

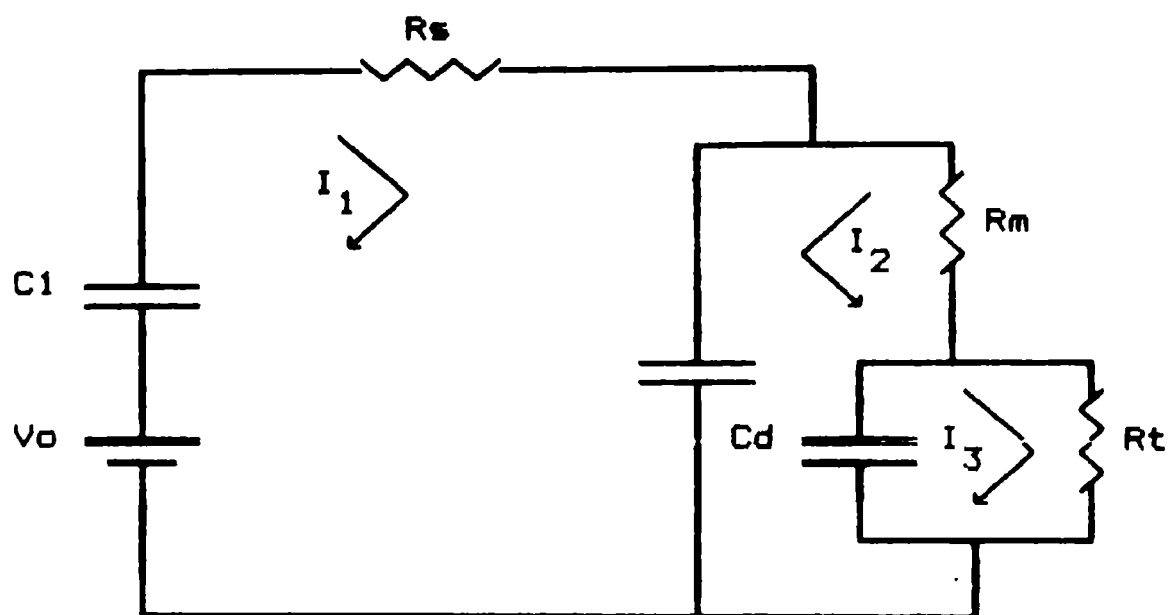
- [1] Wranglen, G.- **An Introduction to corrosion and Protection of Metals.** Inst. for Metallskydd, Stockholm, 191-211 (1972).
- [2] Wolstenholme, J.- **Corrosion Science**, **13**, 521-529 (1973).
- [3] Leidheiser, H., Jr.- **Prog. Org. Coatings**, **7**, 79-104 (1979).
- [4] Walter, G.W.- **Corros. Sci**, **26**, 27-38 (1986).
- [5] Callow, L.M., Scantlebury, J.D.- **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, **64**, 83-86 (1981).
- [6] Callow, L.M., Scantlebury, J.D.- **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, **64**, 119-123 (1981).
- [7] Callow, L.M., Scantlebury, J.D.- **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, **64**, 140-143 (1981).
- [8] Sato, Y.- **Prog. Org. Coatings**, **9**, 85-104 (1981).
- [9] Walter, G.W.- **J. Electroanal. Chem.**, **118**, 259-273 (1981).
- [10] Scantlebury, J.D., Ho, K.N.- **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, **62**, 89-92 (1979).
- [11] Piens, M., Verbist, R.- **Proc. XVI FATIPEC Congress**, vol. III, Lehigh, 13-36 (1982).
- [12] Piens, M., Verbist, R.- **Proc. NACE Meetings on Corrosion Control by Organic Coatings**, Lehigh University, Bethlehem, PA, 163-177 (1980).
- [13] Mansfeld, F., Kendig, M.W., Tsai, S.- **Corrosion**, **38** (9), 478-485 (1982).
- [14] Martin, J.W., McKnight, M.E.- **J. Coat. Technology**, **57** (724), 31-38; 39-48; 49-55 (1985).
- [15] Hubrecht, J., Vereecken, J.- **J. Electrochem. Soc.: Electrochem. Sci. and Technology**, **132** (12), 2886-2889 (1985).
- [16] Kendig, M.W., Mansfeld, F. Tsai, S.- **Corrosion Science**, **23** (4), 317-329 (1983).
- [17] Schwiderke, E.E., Di Sarli, A.R., Podestá, J.J.- **Rev. Iberoam. de Corros. y Protección**, **16** (6), 356-364 (1985).
- [18] Schwiderke, E.E., Di Sarli, A.R.- **Prog. Org. Coatings**, **14**, 297-308 (1986).
- [19] Schwiderke, E.E., Di Sarli, A.R.- **B. Electrochem**, **3** (2), 107-113 (1987).

- [20] Di Sarli, A.R., Schwiderke, E.E., Podestá, J.J.- **Proc. 10th Congress on Metallic Corrosion**, vol. II, Madras, India, 1090-1100 (1987).
- [21] Di Sarli, A.R., Giúdice, C.A.- **Corros. Prevention & Control**, **34** (4), 99-107 (1988).
- [22] Di Sarli, A.R., Cavalcanti, E., Cavalcanti Nogueira, T.M.- **Proc. I Congreso ALAMET**, Río de Janeiro, Brasil (1988) (en prensa).
- [23] Van Leeuwen, H.P.- **J. Electroanal. Chem.**, **138**, 55-64 (1982).
- [24] Di Sarli, A.R., Aldasoro, R.M., Paús, G.F., Podestá, J.J.- **J. Coat. Technology**, **60** (760), 41-46 (1988).
- [25] Holtzman, J.A.- **J. Paint Technology**, **43** (554), 47-52 (1971).

APENDICE

RESOLUCION MATEMATICA DEL CIRCUITO ELECTRICO PARALELO

Para el modelo de circuito eléctrico paralelo mostrado en la figura,



la aplicación de la segunda ley de Kirchoff conduce a las siguientes ecuaciones:

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

$$0 = -I_1 (R_m + R_t) + I_2 (R_m + R_t + \frac{1}{pC_m}) - I_3 R_t \quad (2)$$

$$0 = I_1 R_t - I_2 R_t + I_3 (R_t + \frac{1}{pC_d}) \quad (3)$$

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

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

donde:

$$X = R_s R_m R_t$$

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

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

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

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

Aplicando el teorema de expansión de Heaviside a las expresiones de $I_i(p)$ se obtuvieron sus transformadas en el dominio del tiempo:

$$I_1(t) = \frac{P_1^2 K_1 + P_2 K_2 + K_3}{D_1} e^{(P_1 t)} + \frac{P_2^2 K_1 + P_2 K_2 + K_3}{D_2} e^{(P_2 t)} + \frac{P_3^2 K_1 + P_3 K_2 + K_3}{D_3} e^{(P_3 t)} \quad (5)$$

$$I_2(t) = \frac{P_1^2 K_1 + P_1 K_4}{D_1} e^{(P_1 t)} + \frac{P_2^2 K_1 + P_2 K_4}{D_2} e^{(P_2 t)} + \frac{P_3^2 K_1 + P_3 K_4}{D_3} e^{(P_3 t)} \quad (6)$$

$$I_3(t) = \left(\frac{P_1 K_5}{D_1} e^{(P_1 t)} + \frac{P_2 K_5}{D_2} e^{(P_2 t)} + \frac{P_3 K_5}{D_3} e^{(P_3 t)} \right) \quad (7)$$

donde:

$$K_1 = V_o R_m R_t$$

$$K_2 = V_o \left(\frac{R_t}{C_m} + \frac{R_m}{C_d} + \frac{R_t}{C_d} \right)$$

$$K_3 = \frac{V_0}{C_m C_d}$$

$$K_4 = \frac{V_0}{C_d} (R_m + R_t)$$

$$K_5 = \frac{V_0 R_t}{C_m}$$

$$D_1 = 3 P_1^2 X + 2 P_1 Y + Z$$

$$D_2 = 3 P_2^2 X + 2 P_2 Y + Z$$

$$D_3 = 3 P_3^2 X + 2 P_3 Y + Z$$

La respuesta del sobrepotencial a la señal de excitación en el circuito paralelo es:

$$t = R_s I_1(t) + [I_1(t) - I_2(t)] [R_m + R_t] + I_3(t) R_t \quad (8)$$

LISTA DE SIMBOLOS

- Cd capacidad de la doble capa eléctrica (F).
- Cm capacidad dieléctrica del recubrimiento orgánico (F).
- C1 capacidad del capacitor de carga (F).
- E_{corr} potencial de corrosión del sustrato metálico recubierto (V).
- i_a densidad de corriente de corrosión metálica aparente (A.cm⁻²).
- i_r densidad de corriente de corrosión en la base de los defectos del recubrimiento (A.cm⁻²).
- R_m resistencia iónica del recubrimiento (Ω).
- R_s resistencia del electrolito (Ω).
- R_t resistencia de transferencia de carga del metal (Ω).
- t tiempo (s).
- V₀ potencial de carga de C1 (V).
- ω frecuencia angular (ω = 2 π f) (rad.s⁻¹).
- Z impedancia (Ω).
- φ ángulo de fase (grados).
- η_t sobrepotencial al tiempo t (V).

**Este ejemplar se terminó
de imprimir el día 10 de
mayo de 1989**

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.