

cidepint

ISSN - 0325 - 4186



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

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

ANALES 1986

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. Por convenio con el Instituto Nacional de Investigación y Desarrollo Pesquero se trabaja también en temas relacionados con incrustaciones biológicas y biodeterioro en medio marino.

Los trabajos de investigación realizados hasta el presente se han publicado en diferentes revistas científicas: Corrosión y Protección; Journal of Coatings Technology; Journal of the Oil and Colour Chemists' Association; Peintures, Pigments, Vernis; Corrosión Marine - Fouling; Revista de la Sociedad Química de México; etc. Aparecen también incluidos en Proceedings de diferentes congresos internacionales.

cidepint

ISSN - 0325 - 4186



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

ANALES 1986

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

COMITE DE REPRESENTANTES

CIC: Sin designar

CONICET: Sin designar

DIRECTOR

Dr. Vicente J. D. Rascio

RESPONSABLES DE AREAS

Dr. Vicente 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

Lic. Mirta E. Stupak
Incrustaciones biológicas

Dr. Reynaldo C. Castells
Cromatografía

Lic. Raúl Pérez Duprat
Espectrofotometría

Tco. Quím. Rodolfo R. Iasi
Absorción Atómica

Editor: CIDEPINT, Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas.
52 entre 121 y 122.
1900 - La Plata
Argentina

I N D I C E

- pág. 1 LA PROBLEMATICA DE LA PROTECCION ANTICORROSIVA DEL ACE-
RO POR MEDIO DE PINTURAS
V. Rascio
- pág. 27 EVALUACION ELECTROQUIMICA DE BARNICES SANITARIOS MEDIAN-
TE CORRIENTE ALTERNA
E. E. Schwiderke
A. R. Di Sarli
J. J. Podesta
- pág. 57 ANALISIS DE DATOS DE MEDIDAS DE IMPEDANCIA APLICADAS AL
ESTUDIO DE RECUBRIMIENTOS ORGANICOS
E. E. Schwiderke
A. R. Di Sarli
- pág. 77 PINTURAS ANTIINCRUSTANTES A BASE DE RESINA COLOFONIA Y
CAUCHO CLORADO
B. del Amo
C. A. Giúdice
V. Rascio
O. Sindoni
- pág. 101 DISEÑO FACTORIAL APLICADO A LA FORMULACION Y ENSAYO DE
PINTURAS ANTIINCRUSTANTES
C. A. Giúdice
B. del Amo
- pág. 119 COMPOSICION Y VELOCIDAD DE DISOLUCION DEL LIGANTE DE PIN-
TURAS ANTIINCRUSTANTES DURANTE SU INMERSION EN AGUA DE
MAR
C. A. Giúdice
B. del Amo
V. Rascio
O. Sindoni
- pág. 135 METODO DE CONCENTRACION Y CONSERVACION DE SKELETONEMA
COSTATUM PARA ALIMENTACION DE LARVAS DE CIRRIPEDIOS, I.
M. E. Stupak

- pág. 145 ESTUDIO DE LA LIXIVIACION DEL OXIDO CUPROSO EN PINTURAS ANTIINCRUSTANTES VINILICAS
J. J. Caprari
O. Slutzky
P. L. Pessi
V. Rascio
- pág. 165 TERMODINAMICA DE LA ASOCIACION MOLECULAR ENTRE EL OXIDO DE TRI-N-OCTILFOSFINA Y HALOALCANOS, ESTUDIADA POR CROMATOLOGRAFIA GAS-LIQUIDO
R. C. Castells
A. M. Nardillo
- pág. 185 UN METODO ALTERNATIVO PARA LA DETERMINACION DE CROMATOS EN IMPRIMACIONES REACTIVAS
R. R. Iasi
R. H. Pérez
J. J. Caprari
- pág. 195 TECNICAS DE ESPECTROSCOPIA INFRARROJA APLICADAS AL CONTROL DE PROCESOS Y PRODUCTOS DE LA INDUSTRIA DE PINTURAS
R. L. Pérez Duprat
- pág. 205 EL PROBLEMA DE LA CORROSION MICROBIOLOGICA DE SUPERFICIES PROTEGIDAS POR PINTURAS
J. J. Caprari
- pág. 239 ESTUDIO PRELIMINAR DE LA ACCION DE DISOLVENTES CLORADOS SOBRE SUPERFICIES DE HIERRO, ALUMINIO Y COBRE
J. J. Caprari
O. Slutzky
M. J. Chiesa
- pág. 259 APLICACION DE LA COMPUTACION A LA BUSQUEDA DOCUMENTARIA
J. F. Meda
M. I. López Blanco
M. P. Damia

LA PROBLEMATICA DE LA PROTECCION ANTICORROSIVA DEL ACERO POR MEDIO DE PINTURAS*

V. RASCIO**

* Conferencia plenaria, IIas. Jornadas de Corrosión, Rosario, setiembre de 1984.

** 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*

Cleaning methods recommended for iron and steel surfaces and the anticorrosive action of paints were the problems considered in this paper.

Four factors were mentioned as fundamental: correct surface preparation and pretreatment, the choice of suitable painting schemes, good painting procedure, and the obtention of a uniform film of adequate thickness.

Millscale present on steel structural plates varies considerably in thickness, structure and composition. Each layer consists of a different iron oxide: ferrous oxide (FeO), magnetite (Fe_3O_4) and ferric oxide (Fe_2O_3). The oxygen content of the three oxides increases in the same order.

It is necessary to remove millscale to have a good surface for painting. Some considerations were made about water and vapour cleaning, flame cleaning, treatment with mineral acids (pickling), brushing and blast cleaning. Phosphating processes were also mentioned.

The mechanism of paint protective action was detailed, considering separately primers and finishing products.

Film formation process depends on the nature of the polymeric material employed for binder formulation. General characteristics of oleoresinous, alkyd, chlorinated rubber, vinyl, acrylic, epoxy and polyurethane coats were detailed, considering physical and chemical processes taking place during drying.

The organic film must protect the metallic surface from the action of different environmental agents as water, oxygen, pollution and UV radiations.

From the anticorrosive point of view, the mode of action of the different pigments was described: soluble, complex-forming, basic and metallic pigments. Emphasis was made to establish differences among physical, chemical and electrochemical protective action of the different substances employed in paint formulation.

The possibility of anodic and cathodic reactions taking place on metallic surfaces protected by anticorrosive coatings in contact with an electrolyte, and the barrier effect of the film were analyzed.

Adhesion between coatings and metal (mechanical, polar and chemical adhesion) have high importance in paint protection and it is necessary to remark the importance of failures as checking or cracking, due to cohesive forces defects; this fact is related with inadequate formulation or paint preparation processes.

It was mentioned that there are three types of adhesive bonds:

chemical bonds (reaction between metal and the coating), polar bonds (interaction of polar groups of the resin molecules to polar groups on the substrate) and mechanical bonds (associated with the surface roughness of the surface). Samples of each case were presented.

* Rascio, V.- Metallic surfaces preparation; the protection by means of anticorrosive paints. CIDEPINT-Anales, 1, 1986.

INTRODUCCION

La protección de estructuras metálicas expuestas en ambientes de alta agresividad mediante el empleo de sistemas de pinturas resultará eficaz si, además de la calidad y durabilidad de los productos elegidos se tienen en cuenta otros aspectos fundamentales como:

- Método de preparación y pretratamiento de la superficie.
- Correcta elección de las pinturas que constituirán el esquema.
- Adecuada aplicación de dichas pinturas.
- Obtención de una película uniforme y de adecuado espesor, tanto por mano como para el total aplicado.

De los factores enumerados precedentemente se hace necesario resaltar el primero, es decir la preparación y pretratamiento de la base metálica, ya que esta variable tiene una influencia decisiva sobre el comportamiento del esquema que se aplique, cualquiera sea su naturaleza. La práctica ha demostrado que pinturas de buenas características dan pobres resultados cuando se las aplica sobre superficies mal preparadas, y que en cambio otras de características de resistencia algo inferiores suelen funcionar adecuadamente cuando se pintan sobre superficies bien preparadas. Esta variable tiene una importante incidencia sobre el costo total del trabajo, como puede apreciarse en la Tabla I.

Siendo el acero uno de los materiales más frecuentemente empleados en la construcción, en este artículo nos referiremos en particular a su limpieza y preparación previo al pintado, y luego a cómo protegerlo por medio de pinturas.

En la práctica, en la mayoría de los casos, por desconocimiento o por un erróneo criterio económico, en general no se utilizan métodos idóneos. Se reducen así los costos iniciales, pero esto se ve anulado en el mediano plazo por el aumento que se opera en los gastos de mantenimiento. En consecuencia, es importante instruir al usuario en el sentido de que, en la etapa de pintado, la preparación de la superficie es un aspecto fundamental a tener en cuenta.

La elección del método adecuado depende del estado del metal base y varía según se trate de acero nuevo o de aquél que ha estado expuesto a la intemperie durante un lapso prolongado y sujeto a la acción de agentes agresivos diversos: agua, cloruro, dióxido o trióxido de azufre, óxidos de nitrógeno, etc. Tienen importancia no sólo las impurezas presentes sino su ubicación en la estructura, ya que todos los lugares de la misma no son de fácil acceso.

En el caso de construcciones donde se emplea acero nuevo,és-

TABLA I
COSTO DEL PINTADO

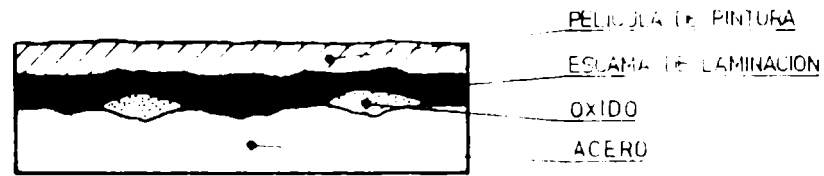
Operación	% sobre el total
Preparación de superficies.....	15 a 40
Aplicación de las pinturas.....	30 a 60
Limpieza en general.....	5 a 10
Productos auxiliares utilizados.....	2 a 5
Costo de las pinturas.....	15 a 20

te tiene impurezas de laminación (calamina o millscale), es decir los óxidos correspondientes a diferentes estados de oxidación del hierro, mientras que durante una prolongada exposición a la intemperie se forman sobre su superficie cloruros, nitratos, sulfatos o carbonatos de hierro (Fe^{2+} ó Fe^{3+}). En las operaciones a realizar el tratamiento seleccionado dependerá del deterioro producido. Según el tiempo transcurrido y el grado de ataque, vinculado fundamentalmente con la presencia de agua, la escama de laminación tendrá distinto grado de deterioro, perderá continuidad y este proceso facilitará la formación de óxidos u otros compuestos inestables (Fig. 1).

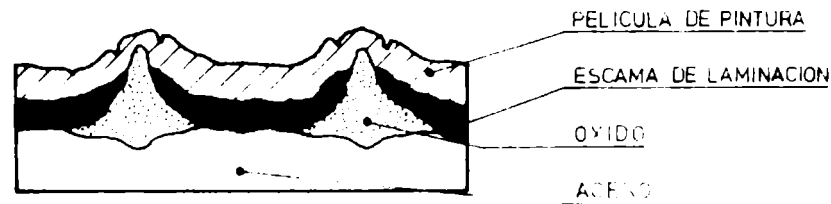
El polvo y el hollín, conjuntamente con materias grasas y aceites, que mantienen adheridos a aquéllos al sustrato, se eliminan mediante el empleo de disolventes o de detergentes, pudiéndose utilizar también álcalis.

La escama de laminación, los óxidos diversos que constituyen lo que se denomina herrumbre y los restos de pinturas viejas, deterioradas y/o quemadas, en zonas próximas a los lugares donde se han realizado operaciones de soldadura, se eliminan mediante la acción de una llama de gas, cepillado manual o mecánico, picareteado, arenado o granallado (todos éstos métodos mecánicos). Existen también procedimientos químicos, como el decapado ácido, empleando ácidos clorhídrico o sulfúrico, mezclas decapantes de características particulares, ácido fosfórico, etc.

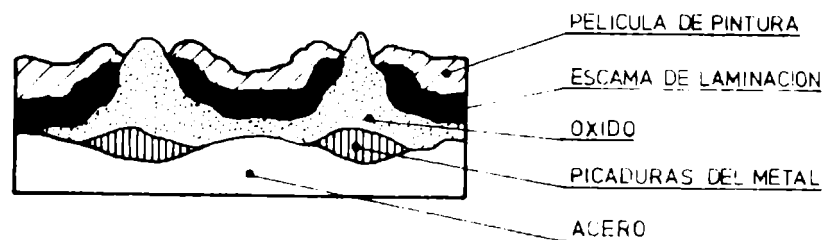
Es importante señalar la importancia que tiene la eliminación de la escama de laminación y de los óxidos diversos que pueden estar presentes, dado que este método no se utiliza en todos los casos en la práctica en superficies o partes metálicas que se emplean corrientemente en estructuras civiles, con los problemas posteriores consiguientes.



PELICULA APLICADA SOBRE ESCAMA DE LAMINACION Y OXIDO



PASAJE DEL AGUA DEL MEDIO A TRAVES DE LA PELICULA, AUMENTO DE VOLUMEN DEL OXIDO Y CUARTEADO DE LA PELICULA.



EL PASAJE DE AGUA PROVOCA PRIMERO EL AGRIETADO Y LUEGO EL DESPRENDIMIENTO DE LA PELICULA, APARECE OXIDO EN LA SUPERFICIE Y PICADURAS EN EL METAL.

Figura 1

La escama de laminación se forma durante el laminado de la chapa, en frío o en caliente, o en el moldeado de la pieza, por el contacto de la misma con el aire durante dichas operaciones.

En el caso del laminado a alta temperatura o laminado en caliente, la escama está compuesta por óxido ferroso (FeO), directamente en contacto con el metal, magnetita (Fe_3O_4) y, finalmente óxido férrico (Fe_2O_3). En el orden citado crece el grado de oxidación del metal. De los óxidos citados, el óxido ferroso es el que tiene mayor tendencia a hidratarse por acción de la humedad ambiente o por contacto directo con el agua. La permeabilidad de la película de pintura y las discontinuidades que aparecen en la escama de laminación son los factores que permiten el acceso del agua y del oxígeno. En estas condiciones ocurre un cambio en el sistema cristalino de la capa en contacto con el metal (FeO) y un gran aumento de volumen de la misma; el crecimiento de la masa de óxido hidratado provoca el desprendimiento parcial o total de la escama y también la del material que la recubre (es decir la película de pintura). El metal base queda así al descubierto y en ambientes de alta humedad se forma una pila en la cual el cátodo (calamina) es

de mayor área que el ánodo (metal) por lo que éste se corroe rápidamente, pudiendo tener lugar un proceso localizado con importante destrucción, que puede llegar a incidir sobre la resistencia mecánica de la pieza, equipo, etc.

En el acero laminado en frío (temperaturas del orden de 500°C), aún cuando la distribución de los óxidos formados es diferente, se produce un ataque similar cuando se expone el material a la acción del medio ambiente.

Todas las reacciones que ocurren en el acero desnudo (sin protección) tienen lugar también, aunque en menor escala, cuando existe una película orgánica de recubrimiento.

La acción destructora de algunos agentes contaminantes perdura aún después que el sustrato está supuestamente "aislado" y basta la acción del agua o del oxígeno que penetra a través de los poros, por permeabilidad o por cualquier otro tipo de falla, para acelerar el deterioro. No es posible fijar lapsos para la producción de este fenómeno, pues depende de las condiciones ambientales, agentes contaminantes presentes, concentración, adhesión de la película de pintura al sustrato y también de las propiedades mecánicas, físicas y químicas de esta última. El espesor total del esquema debe ser también tenido en cuenta, por cuanto espesores altos retardan la acción agresiva del medio ambiente.

Cuando se hace referencia al grado de limpieza de una superficie de acero, ello se efectúa en relación con superficies patrón o tipo. La más utilizada como referencia es la norma sueca SIS 05 59 00 (1967) o las elaboradas por la NACE.

La norma sueca diferencia los distintos tipos de superficies que se presentan en la práctica y también los grados de limpieza alcanzables, que se denominan Sa 1, Sa 2, Sa 2,5 y Sa 3. Estos dos últimos representan las máximas exigencias de limpieza; en el primero de dichos casos se admiten sólo trazas de impurezas y en el segundo se trata de la limpieza total "a metal blanco", con remoción completa de todas las sustancias extrañas al metal.

METODOS DE LIMPIEZA DE SUPERFICIES

LIMPIEZA POR AGUA CALIENTE A PRESION O POR VAPOR

Se emplea para remover impurezas tales como polvo atmosférico, suciedad de diverso tipo, hongos, etc., depositados sobre la superficie o en los intersticios de la misma, y que no se encuentran firmemente adheridos. El método es aplicable tanto a metales

como a materiales no metálicos (maderas, mampostería, etc.). Como este método no deteriora la película vieja de pintura, si la misma tiene adecuada continuidad y buena adhesión, se puede pintar sobre ella.

Una alternativa de este procedimiento es la utilización de agua a presión a temperatura ambiente; el grado de limpieza obtenido, para las mismas impurezas citadas, es ligeramente menor.

TRATAMIENTO POR ACIDOS MINERALES

Los ácidos clorhídrico y sulfúrico transforman los óxidos presentes en la superficie metálica en compuestos solubles, facilitando así su eliminación, aunque su empleo debe ser supervisado cuidadosamente, tanto por el peligro que implica su manejo como por las posibilidades de ataque del metal.

Otra alternativa es el empleo, en el caso de aquellas superficies no muy oxidadas, de ácido fosfórico, que tiene no sólo acción decapante sino también un efecto pasivante complementario.

Tanto en uno como en otro caso debe completarse la acción de los reactivos mencionados con un cepillado manual o mecánico, para favorecer el desprendimiento de las impurezas mal o débilmente adheridas. Es imprescindible el lavado posterior con abundante agua y el secado previo a la aplicación de las pinturas.

No debe confundirse el uso del ácido fosfórico en estas condiciones con los procesos de fosfatizado, que normalmente se realizan por inmersión, en caliente y utilizando para tal fin soluciones de fosfatos diversos, con el objeto de formar sobre el metal una capa pasivante, microcristalina y continua. Esta capa queda firmemente adherida por reacción química, tiene una acción inhibidora muy efectiva y proporciona una base excelente para la aplicación del esquema de pintado.

ACCION DE LA LLAMA

En el caso del acero recubierto con calamina, este método de limpieza aprovecha la diferencia entre los coeficientes de dilatación del acero y de la escama, generando tensiones que favorecen el desprendimiento de la capa de óxidos. A este proceso contribuye la disminución de volumen de los óxidos hidratados, al perder agua por efecto del calor. El tipo, forma y velocidad de pasaje de la llama tienen gran influencia y deben ser adaptados a las características y geometría de la superficie a tratar.

RASQUETEADO, CEPILLADO Y PICARETEADO

Estos procedimientos permiten salvar situaciones de emergencia cuando no es posible utilizar otros métodos más efectivos. El rasqueteado puede realizarse en forma manual o mecánica, lo mismo

que el cepillado, siendo muy adecuados para este último fin los equipos que emplean cilindros rotatorios. Mediante este tipo de trabajo se separa el material suelto y mal adherido pero no los óxidos o las pinturas fuertemente fijadas al sustrato. Una limpieza de esta naturaleza en general no supera el valor Sa 1 de la escala sueca ya mencionada y sólo es razonablemente efectivo cuando se lo emplea en superficies pequeñas.

En el caso de grandes superficies puede utilizarse el picareteado manual o neumático, procedimiento mediante el cual se eliminan fundamentalmente las impurezas, pero no puede evitarse que una pequeña parte de las mismas quede obturando los poros y cavidades existentes en la superficie tratada. Con este método puede alcanzarse el grado Sa 2 de la escala sueca.

ARENADO Y GRANALLADO

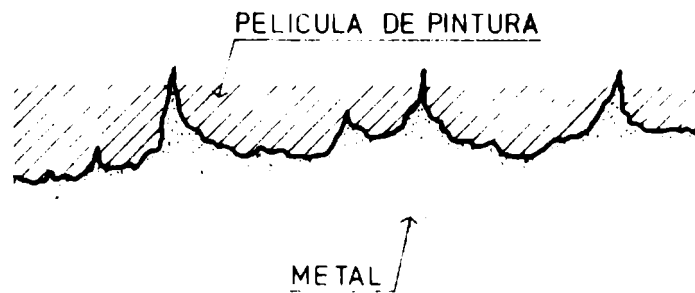
Estos métodos reciben la denominación general de "shot-blasting", denominación que hace referencia al impacto mediante el cual las partículas de material abrasivo limpian la superficie. Es el método más efectivo y proporciona un metal limpio y completamente libre de contaminantes, sobre el cual puede aplicarse directamente el pretratamiento o la pintura de fondo. La superficie adquiere una cierta rugosidad, variable según la presión de trabajo. Esta rugosidad mejora la adhesión y favorece el "anclaje" de la capa de pintura. Mediante estos procedimientos se llega a un grado de limpieza equivalente a los valores Sa 2,5 y Sa 3 de la escala.

El arenado puede ser seco u húmedo; en este último caso se incorporan al agua inhibidores, a fin de evitar la oxidación del metal. Mediante esta alternativa se elimina el polvo que se genera en la operación en seco, y la superficie tratada queda además recubierta con una película protectora. El granallado, en cambio, sólo se efectúa en seco y por razones económicas es conveniente el empleo de circuitos cerrados o buscar la recuperación de las granallas por algún procedimiento adecuado, de modo de hacer rentable el método.

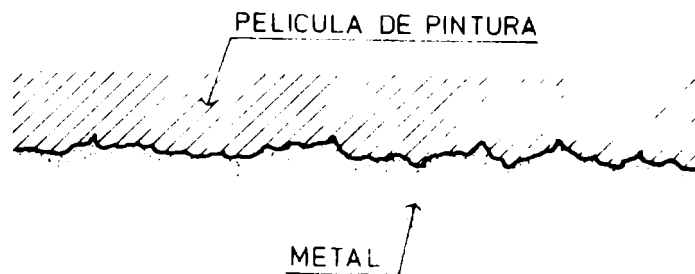
En el caso del arenado, las características de la superficie limpia guardan relación con las de la arena empleada (granulometría, contenido de sílice, forma de las partículas) y con la presión de trabajo. En el granallado interesa la forma de las granallas y por supuesto también la presión seleccionada.

Los valores de rugosidad se determinan mediante el empleo de rugosímetros y la textura de la superficie queda definida por los índices Ra (valor medio aritmético de las distancias de los puntos del perfil efectivo a la línea media, dentro de una determinada longitud de medida) y por Rt (mayor distancia, medida perpendicularmente a la línea media, entre la cresta más alta y el valle más profundo).

Debe cuidarse que la rugosidad no sea excesiva, ya que como



EXCESIVA RUGOSIDAD LOS PICOS ATRAVIESAN EL REVESTIMIENTO PROTECTOR. NO HAY EFECTO DE "BARRERA"



RUGOSIDAD ADECUADA HAY EFECTO DE "BARRERA"

Figura 2

consecuencia del pintado deberán quedar recubiertos los picos, a fin de proteger adecuadamente el sustrato metálico (Fig. 2). Espesores usuales de película por capa, a pincel o rodillo, oscilan entre 20 y 25 μm ; con soplete con aire comprimido se logran espesores algo inferiores a los mencionados, mientras que con soplete tipo "airless" y pinturas de características tixotrópicas puede llegarse a 80-120 μm por mano.

PRETRATAMIENTO DE SUPERFICIES

No se trata en realidad de un método de limpieza, sino de la aplicación, luego de la misma, de productos tales como los denominados "wash-primers" (imprimaciones de lavado). La aplicación de estos productos mejora significativamente el comportamiento de cualquier esquema protector con el cual sea compatible.

Un "wash-primer" está constituido por una base pigmentada (dispersión de un pigmento anticorrosivo -p.ej. cromato básico de cinc o tetroxicromato de cinc- en la solución de una resina vinílica) y por un diluyente ácido (ácido fosfórico, agua e isopropanol). Ambos componentes se mezclan en el momento de su utilización en la proporción indicada por el fabricante; luego de la mezcla, reaccionan químicamente entre sí y al ser aplicados lo hacen con la superficie de base. Se forma una capa de fosfatos complejos, el metal es oxidado a compuestos estables y pasivado, debiendo ser

luego pintado con el producto elegido. La capa mencionada, por sí misma y en parte por su poco espesor (5-10 μm) no es resistente al ataque de los agentes agresivos del medio ambiente pero complementa muy adecuadamente, como ya se expresó anteriormente, la acción protectora de esquemas diversos. Es imprescindible su aplicación cuando se usan pinturas vinílicas.

Este tipo de material puede ser empleado también para el tratamiento del aluminio o de chapas galvanizadas, con algunas modificaciones de composición.

USO DE SHOP PRIMERS

Son productos de protección temporaria, y su empleo constituye una alternativa de importancia especialmente para el caso de piezas, partes de máquinas, equipos, etc. que deben ser almacenados previo a su uso. La aplicación de estas imprimaciones permite su comercialización sin que se produzca deterioro por oxidación, pero para conseguir ese objetivo previamente deben controlarse adecuadamente las propiedades físicas y químicas de los productos a emplear. Debe hacerse notar que muchos de los productos comerciales existentes en el mercado no poseen en su composición pigmentos inhibidores, por lo cual la protección anticorrosiva que proporcionan es mínima o nula, especialmente cuando no se eliminan previo al pintado.

Estos shop-primers deberán ser de fácil aplicación con pincel, rodillo o soplete, serán de secado rápido y deberán producir una mínima reducción de eficiencia en ciertas operaciones que se realizan durante la etapa constructiva, tales como oxicorte y soldadura. No deberán desprender humos o vapores tóxicos en los casos citados.

Tres tipos son los más usuales: los shop-primers a base de polvo de cinc ("zinc-rich primers"), los primers con pigmentos inhibidores (con cromatos básicos de cinc o con minio) y los primers sin pigmentos inhibidores, que contienen sólo óxido férrico. Los silicatos orgánicos de cinc constituyen una variante de los primeros.

Los espesores de película que proporcionan estos productos varían, generalmente, entre 20 y 25 μm .

PROTECCION POR MEDIO DE PINTURAS

¿Qué es una pintura y cómo actúa protegiendo la superficie sobre la cuál ha sido aplicada?

El presente capítulo procurará dar respuesta a esta pregunta.

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 (resina, 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 (por dispersión del pigmento en el vehículo) y posteriormente facilitar su aplicación, al permitir la obtención de un producto de adecuada viscosidad final. Si éste no está pigmentado recibe la denominación de barniz. Las pinturas dan una película opaca, mientras que los segundos proporcionan una cubierta transparente.

Las pinturas se aplican en capas de espesor variable, que pueden ser de 20, 50, 100 o más micrometros según su tipo y la agresividad del medio contra el cual deben proteger al sustrato. Por secado proporcionan una película elástica, adherente y de buenas características mecánicas. Esta capa tiene tanto una función decorativa, ocultando o disimulando los defectos del sustrato, como protectora, al interponerse entre éste y el medio.

Como consecuencia de lo expuesto precedentemente se deduce que resulta de suma importancia realizar una adecuada selección de los materiales a utilizar, para lograr resultados satisfactorios durante lapsos prolongados. Esto es válido no sólo para el pintado inicial en una construcción nueva sino también para los repintados de mantenimiento.

Dentro de una clasificación relacionada con su función protectora, pueden considerarse dos tipos fundamentales de pinturas:

a) Los productos de base, generalmente de bajo brillo o mates, que se aplican directamente sobre la superficie a proteger; la película tiene una textura que facilita la aplicación de las capas subsiguientes. Cuando estas pinturas son empleadas en el pintado del acero deben estar formuladas con pigmentos anticorrosivos, requisito que no es necesario en los fondos para madera.

b) Los productos de terminación, que recubren a los anteriores, y que deben ser resistentes a la acción de la luz y de los agentes agresivos, condición que pueden no cumplir los primeros. La película es brillante o muy brillante, y debe tener buenas características de retención de brillo y color.

Ambos tipos de pinturas se complementan, constituyendo lo que se denomina un sistema de pinturas o un esquema de pintado.

Cuando se hace referencia a un sistema de pinturas, se tiene en cuenta fundamentalmente la naturaleza química de la sustancia formadora de película (pinturas oleorresinosas, alquídicas, fenólicas, vinílicas, etc.) y ello permite establecer "a priori" si

esas pinturas secarán por oxidación al aire, por reacción química de ciertos componentes entre sí o por simple evaporación de los disolventes que contiene. Se hace abstracción de las restantes materias primas de la formulación, del número de capas, espesor de cada una y espesor total. Se tienen los diversos sistemas cuyas ventajas y desventajas se indican en la Tabla II.

TABLA II

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.
ALQUIDICO	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.
FENOLICO	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.	Bajo espesor de película seca por mano, difícil aplicación a rodillo y a veces a pincel, baja resistencia a disolventes.
VINILICO	Similares a las del caucho clorado.	Las del caucho clorado y además exigen una muy buena preparación de superficie por arenado o granallado y el empleo obligatorio de un "wash-primer".
ACRILICO	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. Buena adhesividad.	No poseen desventajas importantes.
EPOXIDICO Y EPOXIBITUMINOSO	Fácil aplicación, corto tiempo de curado. Excelente adhesión, resistencia al impacto, al agua, reactivos químicos y disolventes. Existen productos desarrollados para tener buena durabilidad al exterior.	Necesidad de preparar la mezcla de pintura y agente de curado y vida limitada de la mezcla.
POLIURETANO	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.

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 total y eventualmente la forma en que es necesario preparar la superficie y si se deben emplear o no productos de pretratamiento.

MECANISMOS DE FORMACION DE LA PELICULA DE PINTURA

El proceso por el cual se forma la película de pintura está relacionado con el tipo de material polimérico empleado en la elaboración del ligante.

El secado es el pasaje de la pintura, líquida, a una capa sólida, denominada película o "film". Esto puede involucrar un mero proceso físico, como ocurre en todos aquellos casos en que tiene lugar la simple evaporación del disolvente (caso de los barnices al alcohol, lacas nitrocelulósicas, pinturas vinílicas, pinturas de caucho clorado), o dar lugar a un proceso combinado, en el cual hay una primera etapa que corresponde a la evaporación de la mezcla solvente (similar al caso anterior), para luego producirse reacciones químicas de diversa complejidad con elementos del medio ambiente (oxígeno del aire) o con productos que en un determinado momento se incorporan a la formulación (agentes de curado). Las mencionadas reacciones pueden ocurrir a temperatura normal o necesitar 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 primero de los tipos mencionados estamos en presencia de una película no convertible, que se caracteriza porque se redisuelve si es puesta nuevamente en contacto con el disolvente de la pintura. Las características mecánicas, físicas y químicas del "film" obtenido dependen fundamentalmente del componente resinoso empleado en la formulación. Estos materiales se caracterizan por tener un rápido secado (transcurre en minutos) y el espesor final de la película tiene una relación directa con el volumen total de sólidos de la pintura.

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

El tipo más corriente corresponde a la conversión por acción del oxígeno del aire, para lo cual el ligante debe tener un cierto carácter no saturado y la reacción ser catalizada por la incorporación de aditivos denominados secantes (naftenatos u octoatos de plomo, cobalto o manganeso). La rapidez del secado depende de que se incorporen las cantidades correctas de estos aditivos.

En la conversión por acción del calor, el material resinoso deberá contener grupos potencialmente reactivos: la energía térmica suministrada los activa, dando lugar a una unión química y a la formación de un compuesto de mayor peso molecular que el inicial, estable y en algunos casos de buena inercia química.

Finalmente se tiene la conversión química, variante que se adapta al caso de las pinturas destinadas a ser empleadas en la protección de grandes estructuras: el agente de curado se incorpora en el momento de la utilización del material y la reacción ocurre a temperatura ambiente.

Las variaciones de composición de una pintura inciden sobre sus propiedades. Seleccionando pigmentos adecuados se logra buena resistencia a la intemperie en las pinturas de terminación o buena acción inhibidora en las pinturas de fondo. Eligiendo cuidadosamente los ligantes y con una adecuada concentración de pigmento se pueden obtener productos altamente resistentes para diferentes condiciones de exposición. Todo ello se describirá más adelante, particularmente para el caso de las pinturas anticorrosivas.

LA FUNCION DE LA PINTURA ANTICORROSIVA

La cubierta orgánica debe proteger al sustrato contra la acción del agua, oxígeno, sales, agentes agresivos diversos, etc. En gran parte esa protección está dada por un efecto barrera (en relación fundamentalmente con el espesor de película), pero es necesario complementarlo con una acción anticorrosiva, que debe ser ejercida por el pigmento de la pintura de base, asociado a un ligante de características adecuadas.

Un muy importante desarrollo se ha alcanzado en los últimos años en todos los aspectos relacionados con la protección anticorrosiva por medio de cubiertas orgánicas, tanto por la aparición y uso de nuevos pigmentos como por el empleo de resinas no conocidas anteriormente. Se emplean así el cromato y el tetroxicromato de cinc, desplazando a las antiguas pinturas al aceite a base de minio, ya que permiten la utilización de vehículos de cierta acidez; el empleo de polvo de cinc en la formulación de primers para usos especiales configura una situación novedosa, ya que aparece la posi-

bilidad de obtener protección catódica por medio de una película de pintura, sin el empleo de ánodos de sacrificio o equipos especiales por corriente impresa.

Se tratará a continuación de resumir el panorama actual relativo a los distintos tipos de pigmentos y ligantes para fines anticorrosivos.

Considerando que es el caso más corriente, se tomará en consideración el problema de la protección del acero y con restricción a las condiciones más usuales, que son las relacionadas con un medio neutro o ligeramente apartado de la neutralidad.

Los pigmentos anticorrosivos, para poder actuar inhibiendo las reacciones de corrosión, deben tener una característica fundamental: un cierto grado de solubilidad. Los ligantes, a su vez, deben ser ligeramente permeables y permitir, en consecuencia, que los pigmentos solubilizados se pongan en contacto con el sustrato metálico a proteger. Las mejores condiciones en tal sentido se alcanzan cuando el contenido de pigmento en la formulación anticorrosiva está cercano al PVC (concentración de pigmento en volumen) crítico, tal como ha quedado demostrado en los trabajos de Asbeck y van Loo.

Se trata de conseguir una alterabilidad controlada de la película de pintura, que dependerá de sus propiedades intrínsecas y de las correspondientes al medio agresivo. Sólo una muy pequeña cantidad de agua, conteniendo el pigmento solubilizado, debe llegar a la interfase metal/película; en caso contrario tendrá lugar una rápida pérdida de adhesión por parte de la película, que puede llegar hasta el desprendimiento de la misma (delaminación). Si esta delaminación tiene lugar, el metal, expuesto a la acción del medio agresivo, se corroerá rápidamente.

Complementando lo anterior debe mencionarse que una clasificación de los pigmentos anticorrosivos involucra un grado de complejidad bastante mayor, por cuanto pueden considerarse los siguientes tipos:

a) Pigmentos ligeramente solubles. Afectan la actividad de las zonas anódicas y catódicas, y dentro de este grupo se incluye al minio, que reacciona con ligantes con acidez libre y los jabones formados o sus productos de degradación actúan como inhibidores; puede producirse también una reacción química entre el metal y el pigmento, con formación de un compuesto de características pasivantes, denominado plumboferrita, tal como ha quedado demostrado en un trabajo de Vetere y Romagnoli realizado en el CIDEPINT.

b) Pigmentos solubles. Son los que liberan iones pasivantes; también afectan la actividad de las zonas anódicas y catódicas, oxidan el metal a compuestos estables y de esa manera lo pasivan. El exponente típico de este grupo 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 (reacción anódica, $\text{Fe}^0 \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^-$), 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. Pigmentos correspondientes a este grupo son los molibdatos de cinc y de calcio.

d) Pigmentos básicos. Son los que aumentan la concentración de iones hidroxilo en el agua que permea a través de la película, como ocurre con el ortoplumbato de calcio. Aunque el pH registrado no excede el valor 8, se crean sin embargo las condiciones favorables para obtener la máxima eficiencia de las sustancias inhibitoras generadas por reacciones pigmento-vehículo. El minio, los cromatos básicos de cinc y el óxido de cinc estarían incluidos en este grupo.

e) Pigmentos metálicos. Proporcionan protección catódica a la superficie metálica, aunque sólo el cinc y el plomo tienen significación práctica desde el punto de vista de su aplicación industrial.

f) Compuestos orgánicos inhibidores de la corrosión, como algunos cromatos orgánicos, tema éste que todavía no ha sido estudiado en profundidad.

Por razones obvias no consideraremos en este artículo ninguno de los inhibidores de corrosión que se presentan en estado líquido.

Como complemento de lo expuesto precedentemente debe mencionarse también la capacidad de ciertos pigmentos cubrientes y aún de algunos extendedores (p. ej. 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 son usados siempre asociados al ligante en el cual han sido dispersados. Teniendo en cuenta este aspecto pueden considerarse tres grupos:

a) Pigmentos con efecto protector de naturaleza física. Son inertes, y su efecto está asociado a la propiedad de retardar la difusión de agua, oxígeno e iones (que favorecen los procesos de corrosión cuando se ponen en contacto con el metal) a través de la película; el ligante en este caso debe ser químicamente inerte o muy poco reactivo. Ejemplos de este tipo de pigmentos son el aluminio (de tipo laminar), el óxido de hierro micáceo, la mica, el talco, etc.

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 y necesitan un pigmento de cierta reactividad, pues simultáneamente ocurren reacciones pigmento-vehículo que actúan 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). Los liqantes en este caso pueden ser de características muy diversas.

Para finalizar con este aspecto del problema, una última clasificación a considerar, complementaria de las anteriores, es aquella que considera la naturaleza química de la sustancia utilizada, mencionándose así pigmentos de plomo, de cinc, polvos metálicos, cromatos, molibdatos, fosfatos, etc. Todos estos pigmentos de una u otra manera han sido incluidos en las clasificaciones anteriormente citadas.

Para tener una idea de las proporciones en que se usan los diferentes pigmentos, a nivel mundial, a continuación se mencionan los más corrientes y la producción mundial anual estimada:

Polvo de cinc.....	70.000 t/año
Minio.....	50.000 t/año
Cromatos de cinc.....	22.000 t/año
Fosfato de cinc.....	5.000 t/año
Silicocromato de plomo...	5.000 t/año
Ortoplumbato de calcio...	3.000 t/año
Cromato de estroncio.....	3.000 t/año
Polvo de plomo.....	1.000 t/año

MECANISMOS DE ACCION DE LAS PINTURAS ANTICORROSIVAS

En contraste con los metales, las cubiertas orgánicas no tienen conductividad electrónica y sólo algo de conductividad iónica. Las reacciones anódicas y catódicas que tienen lugar en la corrosión del hierro, teóricamente no deberían ocurrir en superficies recubiertas con una película de propiedades adecuadas. Sin embargo ellas tienen lugar en mayor o menor medida en la interfase metal/película. La adhesión de ésta al metal, tema que se considerará más adelante es función de una reacción química con el mismo, de la polaridad de la película o simplemente es de carácter mecánico, depende de la resistencia de la cubierta al medio agresivo y tiene un efecto decisivo sobre la magnitud de las reacciones que se desarrollan debajo de la mis-

ma.

La corrosión de una superficie recubierta con una película orgánica se inicia en zonas localizadas, donde el electrolito penetra a través de la cubierta, tomando contacto con el metal.

Allí ocurre la reacción anódica de disolución del hierro, ya mencionada anteriormente. En las zonas adyacentes a los ánodos aparecen zonas catódicas, donde ocurre la reducción del oxígeno y la formación de iones hidroxilo ($2 e^- + H_2O + \frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons 2 OH^-$). La generación de álcali produce una acción de degradación de la película orgánica, tanto más significativa cuanto más sensible sea ésta a las sustancias alcalinas (caso de los productos de tipo oleorresinoso).

Teóricamente, el control de la corrosión podría realizarse por inhibición de la reacción catódica, por inhibición de la reacción anódica o por efecto barrera.

Se analizarán a continuación las diferentes posibilidades indicadas.

INHIBICION DE LA REACCION CATODICA

Es bien conocido, a través de los estudios de Mayne y colaboradores, el carácter permeable de las cubiertas orgánicas, lo que sumado a los defectos que pueden aparecer durante la construcción de la película, lleva a la conclusión de que no puede evitarse la corrosión por supresión de la reacción catódica.

Sin embargo, mediante pinturas de satisfactorias propiedades y construyendo correctamente el esquema protector (adecuado espesor de película) se retarda significativamente esta reacción. Es por ello que para condiciones de alta agresividad es necesario seleccionar productos de la mayor inercia química, detectar la presencia de poros y medir la posibilidad de acceso de agua y oxígeno mediante el equipamiento existente en el laboratorio de control.

INHIBICION DE LA REACCION ANODICA

Esta reacción consiste esencialmente en el pasaje de iones metálicos (Fe^{2+}) a la solución, con liberación de electrones, los que a su vez intervienen en la reacción catódica. Las películas no pigmentadas o aquéllas que no contienen pigmentos anticorrosivos no afectan esta reacción.

La reacción anódica sólo puede ser modificada con el empleo de los pigmentos que ya se han mencionado con anterioridad, y cuya acción está vinculada con la pasivación de la superficie metálica (por formación de óxidos metálicos, impermeables a los iones, como en el caso de los cromatos), con reacciones pigmento-ligante (caso del minio) o con la formación de compuestos complejos que actúan como inhibidores de la corrosión (caso de los molibdatos). En las

cubiertas que contiene cinc en polvo, tiene lugar una acción de sacrificio de este metal, que se destruye, protegiendo así al acero catódicamente.

EFEECTO BARRERA Y ADHESION

Uno de los objetivos más importantes actualmente en el campo de la investigación y desarrollo de cubiertas orgánicas protectoras es la optimización de los parámetros que gobiernan el efecto barrera, a fin de lograr modelos aptos para las diferentes condiciones de servicio que se pueden presentar.

El aumento del efecto barrera requiere fundamentalmente reducir la permeabilidad al agua y al oxígeno de la película, manteniendo buena adhesión al sustrato, aún en condiciones de contacto prolongado con diferentes medios agresivos.

La permeabilidad al agua y al oxígeno puede reducirse por la aplicación de cubiertas de alto espesor ("high-build systems") asociadas al empleo de adecuados esquemas de pintado.

Para lograr lo expuesto deben converger tres aspectos: el empleo de ligantes poco sensibles al agua o a agentes diversos (alta inercia química), el uso de pigmentos que acentúen el efecto barrera y, eventualmente, lograr interacciones pigmento-vehículo que aumenten la resistencia de la cubierta al agua y al oxígeno, y película-metal, que incrementen la adhesión.

Ligantes poco sensibles a los electrolitos se formulan con resinas vinílicas, caucho clorado, resinas epoxídicas o poliuretanos. Su empleo en revestimientos para uso industrial permite resolver la mayoría de los problemas que se presentan frente a medios altamente agresivos, como es el caso de la carena de embarcaciones, estructuras fijas en el mar o expuestas a ambiente marino e industrial, cañerías enterradas, etc.).

En un trabajo reciente, Funke pone particular énfasis en asociar las propiedades de protección anticorrosiva con la adhesión de la película al sustrato metálico. Considera la adhesión un factor clave para la efectividad de las cubiertas protectoras aplicadas sobre superficies metálicas.

Existen dos tipos de adhesión: la generada por uniones químicas y la que corresponde a uniones polares, por un lado, y la adhesión mecánica por otro. El que predomine uno u otro tipo depende tanto de la pintura aplicada como de la naturaleza del sustrato.

La adhesión generada por unión química es, indudablemente, la más efectiva y es la que se produce cuando la cubierta y la superficie reaccionan entre sí. Unión química se genera entre el hierro y ciertos silicatos orgánicos de cinc (unión de un átomo de oxígeno del silicato con uno de hierro del metal) y también con compuestos conteniendo ácido fosfórico, como los "wash-primers" (formación de

fosfatos complejos con el hierro). Esta unión química es una unión de valencia primaria. Algunas resinas epoxídicas pueden también producir este tipo de unión.

La unión de tipo químico, sin embargo, está restringida a los muy pocos casos citados precedentemente. En la práctica, la adhesión de la mayor parte de las cubiertas orgánicas aplicadas sobre superficies de hierro es debida a fenómenos de naturaleza polar, es decir generada por fuerzas de valencia secundarias. Este tipo de adhesión está vinculado en primer término con la polaridad del material polimérico, que genera uniones de hidrógeno con el metal. Si el agua penetra en la interfase metal/cubierta, estas uniones de hidrógeno se debilitan y el efecto que se observa puede variar desde un ampollado de diferente grado hasta el desprendimiento total de la cubierta en casos extremos, en función de la cantidad de agua que se acumule en la interfase mencionada. Este desprendimiento o delaminación aparece especialmente en el caso de exposiciones prolongadas y a temperaturas superiores a la ambiente.

Finalmente citaremos la adhesión de tipo mecánico, es decir aquella asociada a la rugosidad de la superficie del metal base, que gobierna el anclaje de la película al sustrato y que también, al aumentar el área superficial, genera la posibilidad de incrementar la unión polar.

El grado de complejidad del problema aumenta si se tiene en cuenta que además deben considerarse las fuerzas de adhesión entre las diferentes capas aplicadas, y los problemas que se pueden generar por falta de compatibilidad entre las mismas. Por ello, en general, en el diseño de especificaciones se prefiere proponer el uso de sistemas homogéneos (capas con ligantes de igual naturaleza química), dejando los sistemas heterogéneos para situaciones especiales (primer de cinc-silicato de etilo recubierto por una pintura epoxídica sin solvente, por ejemplo).

Un ensayo que se incorpora habitualmente en las especificaciones modernas de fondos anticorrosivos y que permite detectar sus características de adhesión, consiste en fijar a la película un cilindro metálico y aplicar luego una tensión sobre él, hasta lograr separar la película de la base. Este ensayo da una muy buena medida del grado de adhesión, discriminando entre aquella que se ejerce entre capas y la que se genera entre la cubierta de base y el sustrato.

Es importante resaltar que si bien muchas cubiertas orgánicas fallan en relación con su falta de adhesión, no se debe dejar de mencionar que también aparecen fallas por defecto de las fuerzas de cohesión internas de la película (a este tipo corresponden el cuarteado y el agrietado) y que están vinculadas fundamentalmente a una inadecuada formulación o elaboración del producto.

En la práctica debe existir un correcto balance entre las fuerzas de adhesión al sustrato, aquellas que se generan entre las

diferentes capas y las de cohesión interna de la película, para lograr simultáneamente buen efecto protector y adecuada durabilidad.

Todo ello deberá complementarse con una correcta construcción de la cubierta protectora, evitando o reduciendo los poros y otros defectos que contribuyen a que el ataque corrosivo se produzca en lapsos menores. El empleo de sistemas multicapa tiende a reducir la importancia de esta variable.

BIBLIOGRAFIA

- Asbeck, W. K., van Loo, M.- Critical pigment volume relationships. *Ind. Eng. Chem.*, 41 (7), 1470, 1949.
- BISRA Rust Standard.- British Standards Code of Practice, C. P. 2008, London, 1966.
- Caprari, J. J., Morcillo, M., Feliú, S.- El estado de la superficie metálica, factor clave en el comportamiento del revestimiento de pintura. *Rev. Iberoam. de Corrosión y Protección*, 10 (3), 45, 1979.
- Caprari, J. J.- Manual ECOMAR de preparación y pretratamiento de superficies metálicas para pintar. SENID, Buenos Aires, 1982.
- Caprari, J. J.- Manual ECOMAR de aplicación de pinturas. SENID, Buenos Aires, 1983.
- Evans, U. R.- *Metallic corrosion, passivity and protection*. E. Arnold, London, 1946.
- Evans, U. R.- *The corrosion and oxidation of metals*. E. Arnold, London, 1960.
- Fancutt, F., Hudson, J. C.- *Protective painting of structural steel*. Chapman and Hall, London, 1957.
- Fancutt, F. et al.- *Protección por pinturas de estructuras metálicas*. Ed. Blume, Madrid, 1971.
- Federation Series on Coating Technology.- *Corrosion and the preparation of surface to painting*. Unit 26, 1978.
- F.S.T.P. Rust Standards.- *Federation of Paint and Varnish Production Clubs*. N. Y., 1939.
- Funke, W.- Towards environmentally acceptable corrosion protection by organic coatings. *J. Coat. Technol.*, 55 (705), 31, 1983.
- Giúdice, C. A.- *Corrosión: cómo evitarla con pinturas*. Vivienda, 259, febrero 194.

- Haagen, H.- Anticorrosive function of primers. *J. Coat. Technol.*, 56 (709), 21, 1984.
- Hess, M.- Defectos de las capas de pintura. Ed. Blume, Madrid, 1978.
- Hudson, J. C.- The corrosion of iron and steel. Chapman and Hall, London, 1940.
- Lowrey, E. J.- Practical application of modern permeability theory in the paint industry. *J. Paint Technol.*, 38 (495), 227, 1966.
- Mayne, J. E. O.- The mechanism of the inhibition of the corrosion of iron and steel by means of paint. *Off. Digest*, 24 (325), 1470, 1949.
- Murphy, J. A., Ed.- Surface preparation and finishes for metals. McGraw Hill Book Co., N. Y., 1971.
- Munger, C. G.- Surfaces, adhesion, coatings. *Materials performance (NACE)*, 22 (7), 33, 1983.
- Myers, R. R., Long, J. S.- Film forming compositions. M. Dekker, N. Y., 1972.
- NACE.- Industrial maintenance painting. 4th. Ed., Texas, EE.UU., 1976.
- NACE.- Visual Standard Surfaces of New Steel Airblast Cleaned with Sand Abrasive. TM-01-70, Texas, EE.UU., 1970.
- Norma Sueca SIS 05-59-00, 1967.- Grado de herrumbre de superficies de acero y grados de preparación de estas superficies para la aplicación de pinturas anticorrosivas.
- Payne, H. F.- Organic Coatings Technology. J. Wiley & Sons, London, 1954.
- Podestá, J. J.- Manual ECOMAR de la corrosión metálica en la etapa de diseño. SENID, Buenos Aires, 1983.
- Rascio, V. et al.- Estudio sobre corrosión metálica. SENID, Buenos Aires, 1981.
- Rascio, V. et al.- Protección de Superficies Metálicas. Manuales Científicos LEMIT, Serie III, La Plata, 1977.
- Rascio, V. et al.- Manual ECOMAR de Corrosión y Protección. SENID, Buenos Aires, 1981.
- Rascio, V. y Caprari, J. J.- Pinturas: Propiedades y Puesta en Obra. *Vivienda*, 256, Noviembre 1983.
- Sato, K.- The internal stress of coating films. *Progr. in Organic Coatings*, 8, 143, 1980.
- Sato, Y.- Mechanism of evaluation of protective properties of paints. *Progr. in Organic Coatings*, 9, 85, 1981.

Shreir, L. L.- Corrosion, Vol. 2. Corrosion Control. Newes-Butterworth, London, 1976.

Spring, S.- Preparation of metals for painting. Reinhold Publish. Co., N. Y., 1965.

Steel Structures Painting Council.- Steel Structures Painting Manual, Vol. 1, Good Painting Practice, EE.UU., 1966.

Vetere, V., Romagnoli, R.- Estudio de la reacción heterogénea hierro-óxidos de plomo. CIDEPINT-Anales, 79, 1984.

EVALUACION ELECTROQUIMICA DE BARNICES SANITARIOS
MEDIANTE CORRIENTE ALTERNA

E. E. SCHWIDERKE (*), A. R. DI SARLI (**), Y J. J. PODESTA (***)

* Becario de iniciación del CONICET en el INIFTA.

** CIDEPINT, Areas Planta Piloto y Estudios Electroquímicos.

*** Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA) y Miembro de la Carrera del Investigador Científico del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET).

SUMMARY*

Corrosion processes on metallic packing in contact with foods can be reduced significantly by the use of organic coatings (sanitary varnishes) applied to the metal. Improvement of the internal aspect of the container was also obtained by this method.

At present there was developed an increased tendency to the use of this type of coatings, except in the case of some foods which can undergo taste changes or when consumption is rapid. The varnish protective effectiveness can be influenced not only by the electrolyte and metal nature but also by the physicochemical properties of the coating and application conditions.

In this study two different varnishes industrially employed were compared by means of qualitative and quantitative analysis of some variables, as drying conditions, pH of the medium and immersion time, employing the impedance technique.

Either a polyvinyl butiral-phenolic and a epoxy-phenolic varnish were used as tinplate coatings. They were compared samples with air drying, baked at 50, 100 or 150°C and treated with UV irradiation for 5, 15, 20 or 30 minutes. At the same time, original industrial processed tinplates coated with the same type of varnishes were used as reference samples. Electrolytic medium was a 0.1 M trisodium citrate solution at either 3.5 or 8.2 pH values.

The measurements of organic films permeability were made by means of a technique that analyzes its dielectric capacitance variations as a function of time to a fixed frequency, for a period less than 30 minutes, in order to avoid errors that could be introduced by the interfacial water accumulation.

Then, corrosion potential (E_{corr}) and impedance measurements were accomplished on the same samples for 40 days. AC tests were carried out with a Hewlett Packard Impedance Meter between 5 to $5 \cdot 10^5$ Hz, while corrosion potentials were measured with a high digital input multimeter.

Curves of corrosion potential, ionic resistance and dielectric capacitance as a function of immersion time were outlined for each sample.

Diffusion, solubility and permeability coefficients to water show that at either 3.5 or 8.2 pH values, the epoxy-phenolic varnish shows a higher barrier effect. Moreover, referring to this type of varnish, lesser diffusion was observed when irradiation time increases. Also lesser solubility for higher baking temperature was determined.

Ionic resistance, dielectric capacitance and corrosion po-

tential results show that not only at the start but during all the test period the protective efficiency of the epoxy-phenolic varnish was greater than polyvinyl butyral-phenolic sample for both pH values and for the different drying conditions.

The analysis of the results obtained for the epoxy-phenolic varnish shows that at short immersion times (only a few days), irradiated film exhibited better protective properties than air dried or baked ones; at longer times, the different degradation rate of the coatings promote changes and in this case, baked samples show the best protective properties.

* Schwiderke, E. E., Di Sarli, A. R. & Podestá, J. J.- AC electrochemical evaluation of sanitary varnishes. CIDEPINT-Anales, 27, 1986.

INTRODUCCION

En los envases metálicos conteniendo productos comestibles se desarrollan fenómenos de corrosión de naturaleza electroquímica, equivalentes a los que suceden en toda superficie metálica expuesta a la acción de un medio electrolítico.

Desde el punto de vista práctico, los fenómenos de corrosión comportan una limitación de la vida útil del producto envasado, con el consiguiente perjuicio económico, además de la salud del consumidor. Con el objeto de evitar los problemas expuestos, existe actualmente una marcada tendencia (del orden del 60 por ciento) al empleo de envases con un revestimiento interno de barnices sanitarios ⁽¹⁾, quedando exceptuados los casos donde los alimentos pueden sufrir modificaciones organolépticas o cuando el producto es de consumo rápido.

El barnizado del metal (hojalata, aluminio, chapa cromada, etc.) no garantiza por si mismo la completa eliminación de los problemas de corrosión ⁽²⁾.

La permeabilidad al agua, oxígeno e iones del revestimiento juega un papel importante en la corrosión de metales recubiertos con películas poliméricas y es mayor cuando aumenta la porosidad intrínseca del material, cuando existen espacios intermoleculares o cuando crece la concentración de defectos superficiales ^(3, 4).

La absorción de agua en revestimientos orgánicos ha sido estudiada por métodos de cambio de peso y por medidas de capacidad dieléctrica ⁽⁵⁻¹¹⁾. La cantidad de agua absorbida por la película ha sido asociada con la presión osmótica de la solución, concluyéndose que dicha absorción es mayor cuanto más diluidas son las soluciones, debido a su menor presión osmótica o mayor presión de vapor de agua. La fuerza de atracción que actúa sobre el agua en el interior del recubrimiento es considerable. Según Wormwell y Brasher ⁽⁶⁾, desde una solución al 20 por ciento de cloruro de sodio, el agua es inducida hacia el interior de una película por un gradiente de presión osmótica cercano a 20 atmósferas.

Existe concordancia entre diferentes investigadores acerca de que, en la mayoría de los casos, el agua difunde a través de cualquier recubrimiento orgánico de espesor razonable con una velocidad suficientemente elevada como para no constituir la etapa controlante de la acción de corrosión ⁽¹¹⁻¹⁴⁾, excepto en condiciones de baja humedad ⁽¹²⁻¹⁵⁾. Por consiguiente, la reacción catódica de reducción del oxígeno, que es compleja y depende marcadamente del metal ⁽¹⁶⁾, está generalmente controlada por la velocidad de difusión de aquella especie, desde la solución acuosa a la superficie del metal, cuando el medio es neutro o alcalino satura-

do con aire. El proceso catódico también implica un aumento del pH de la interfase, que puede cambiar las propiedades de las películas orgánicas protectoras. Esto ocurre, por ejemplo, neutralizando los grupos funcionales ácidos en algunos polímeros, haciendo menos efectiva la adhesión de la película y favoreciendo la formación de ampollas sobre el metal (¹⁶).

El movimiento de especies ionizadas hacia y en el interior de películas orgánicas es complicado, por el hecho que los iones están eléctricamente cargados y su movimiento constituye un flujo de corriente eléctrica. Esta fluye a través de soluciones electrolíticas y membranas orgánicas en virtud del transporte de iones bajo un gradiente de potencial eléctrico (¹⁷).

La difusión de iones tendrá lugar bajo un gradiente de concentración, pero es necesario mantener un balance eléctrico. Por lo tanto, si los aniones son transportados más fácilmente que los cationes o viceversa a través de la membrana polimérica, se establecerá un potencial de membrana.

Kumins, y Kumins y London, han estudiado la electroquímica de membranas poliméricas y recubrimientos protectores (¹⁸, ¹⁹). Las propiedades de permselectividad son impartidas a las membranas por grupos fijos de carga (grupos de intercambio iónico) tales como -COO^- ó -SO_3^- dando una selectividad catiónica ó $\text{-N(CH}_3)_2\text{H}^+$ dando selectividad aniónica a la película orgánica. Esta selectividad está relacionada con la concentración del electrolito, perdiéndose a medida que esa concentración aumenta y permite la neutralización de los grupos fijos de carga en la estructura del polímero.

Como regla general puede establecerse que la permselectividad existirá sólo si la concentración de los grupos de carga fijados a la estructura del polímero es mayor que la concentración de iones en solución capaces de atravesar la membrana, lo que es función del tamaño, atracción electrostática y movilidad.

En este trabajo se compara el comportamiento de dos barnices, uno a base de resina de polivinil butiral-fenólica y otro de resina epoxi-fenólica, empleados industrialmente para este fin, y se analiza la influencia de diferentes condiciones de secado, pH del medio y tiempo de inmersión, utilizando a tal efecto la técnica de impedancia.

PARTE EXPERIMENTAL

Como sustrato metálico se emplearon chapas de hojalata recubiertas en el laboratorio con los barnices mencionados precedentemente, para lo cual se empleó un extendedor de acero. Las

TABLA I

1. MEDIO ELECTROLITICO: Citrato trisódico 0,1 M, pH 8,2

Resina de polivinil butiral-fenólica				Resina epoxi-fenólica			
Muestra n°	Condiciones de secado	Espesor de película (µm)	Muestra n°	Condiciones de secado	Espesor de película (µm)	Muestra n°	Condiciones de secado
1	Al aire	25	2	Al aire	11	2	Al aire
3	Horneado - 50°C	13	4	Horneado - 50°C	10	4	Horneado - 50°C
5	Horneado - 100°C	11	6	Horneado - 100°C	10	6	Horneado - 100°C
7	Horneado - 150°C	20	8	Horneado - 150°C	10	8	Horneado - 150°C
9	Irradiación - 5 m	17	10	Irradiación - 5 m	10	10	Irradiación - 5 m
11	Irradiación - 15 m	18	12	Irradiación - 15 m	12	12	Irradiación - 15 m
13	Irradiación - 20 m	20	14	Irradiación - 20 m	11	14	Irradiación - 20 m
15	Irradiación - 30 m	12	16	Irradiación - 30 m	11	16	Irradiación - 30 m
17	Referencia	0,9	18	Referencia	0,9	18	Referencia

2. MEDIO ELECTROLITICO: Citrato trisódico 0,1 M, pH 3,5

Resina de polivinil butiral-fenólica				Resina epoxi-fenólica			
Muestra n°	Condiciones de secado	Espesor de película (µm)	Muestra n°	Condiciones de secado	Espesor de película (µm)	Muestra n°	Condiciones de secado
19	Al aire	23	20	Al aire	12	20	Al aire
21	Horneado - 50°C	12	22	Horneado - 50°C	12	22	Horneado - 50°C
23	Horneado - 100°C	13	24	Horneado - 100°C	14	24	Horneado - 100°C
25	Horneado - 150°C	12	26	Horneado - 150°C	15	26	Horneado - 150°C
27	Irradiación - 5 m	25	28	Irradiación - 5 m	12	28	Irradiación - 5 m
29	Irradiación - 15 m	25	30	Irradiación - 15 m	12	30	Irradiación - 15 m
31	Irradiación - 20 m	15	32	Irradiación - 20 m	15	32	Irradiación - 20 m
33	Irradiación - 30 m	10	34	Irradiación - 30 m	16	34	Irradiación - 30 m
35	Referencia	0,9	36	Referencia	0,9	36	Referencia

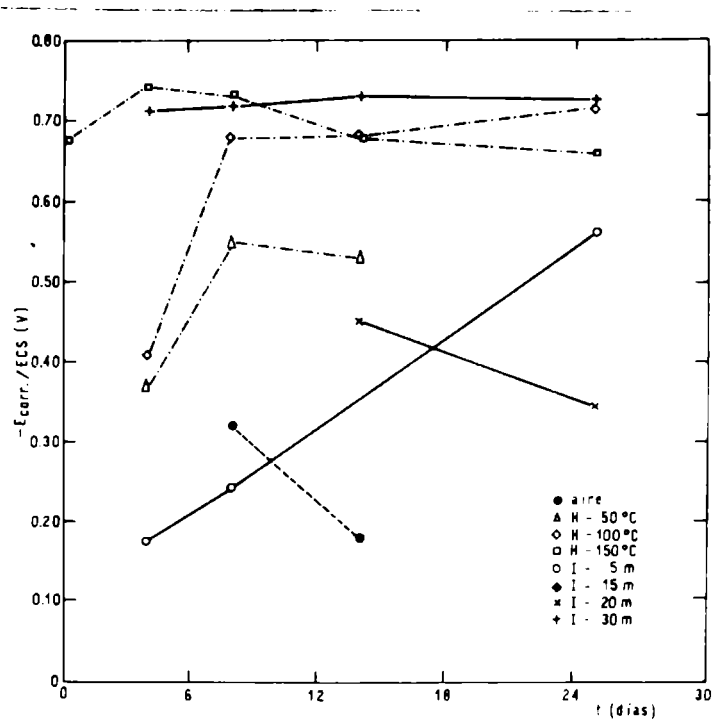


Fig. 1.- Potencial de corrosión vs tiempo de inmersión para chapas de hojalata recubiertas (resina de polivinil-butiral-fenólica, pH 8,2)

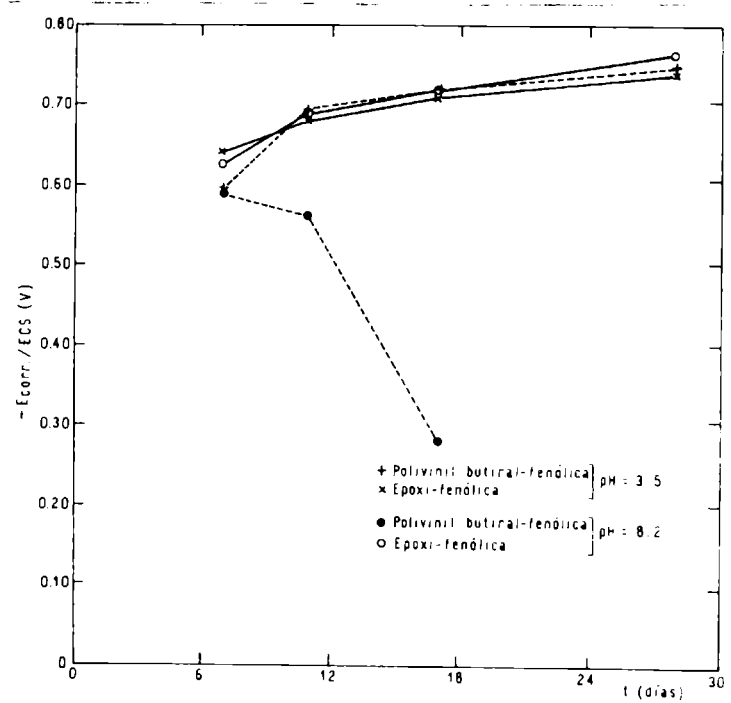


Fig. 2.- Potencial de corrosión vs tiempo de inmersión para chapas de hojalata recubiertas, originales del proceso industrial

condiciones de secado fueron las siguientes: a temperatura ambiente, con horneado a 50, 100 ó 150°C durante 2 horas o bien con irradiación ultravioleta (lámpara de 300 W colocada a 40 cm de distancia) durante 5, 10, 20 ó 30 minutos.

Simultáneamente se ensayaron chapas barnizadas originales del proceso industrial, las que se tomaron como sistemas de referencia. En la Tabla I se especifican las características de los medios empleados, condiciones de secado y espesor de película para los dos revestimientos estudiados.

Las celdas de ensayo se construyeron con tubos cilíndricos de acrílico de 9 cm de longitud y 4,2 cm de diámetro interno, los cuales se fijaron a los sustratos barnizados empleando una resina epoxídica como adhesivo. El área geométrica de los electrodos de trabajo fue ca. 14 cm².

Se utilizaron como electrodos auxiliar y de referencia, un cilindro de grafito grado espectroscópico de área geométrica ca. 20 cm² y uno de calomel saturado (ECS), respectivamente.

Como medio electrolítico se emplearon soluciones 0,1 M de citrato trisódico, de pH 3,5 y 8,2.

El módulo del vector de impedancia ($|Z|$) y el ángulo de fase (ϕ) del electrodo de trabajo (muestra barnizada) fueron medidos en el potencial de corrosión (E_{corr}) y a temperatura ambiente, en el intervalo de frecuencias 5 a $5 \cdot 10^5$ Hz, con un instrumento Hewlett Packard Modelo 4800 A.

La permeabilidad al agua de las cubiertas se calculó a partir de las medidas de capacidad dieléctrica (Cm), a una frecuencia de $2 \cdot 10^4$ Hz, con un potencial efectivo de 0,0027 V.

Los datos de cada experiencia, obtenidos en forma manual, fueron posteriormente almacenados y analizados en un microcomputador Olivetti P 6060, mediante los sistemas MEDIMP y PERMEA, desarrollados en el laboratorio para este fin.

RESULTADOS

1. EXPERIENCIAS A pH 8,2

1.1 Revestimiento de resina de polivinil butiral-fenólica (muestras 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15, 17)

Diagrama E_{corr} vs t

Los valores de E_{corr} en función del tiempo de inmersión pa-

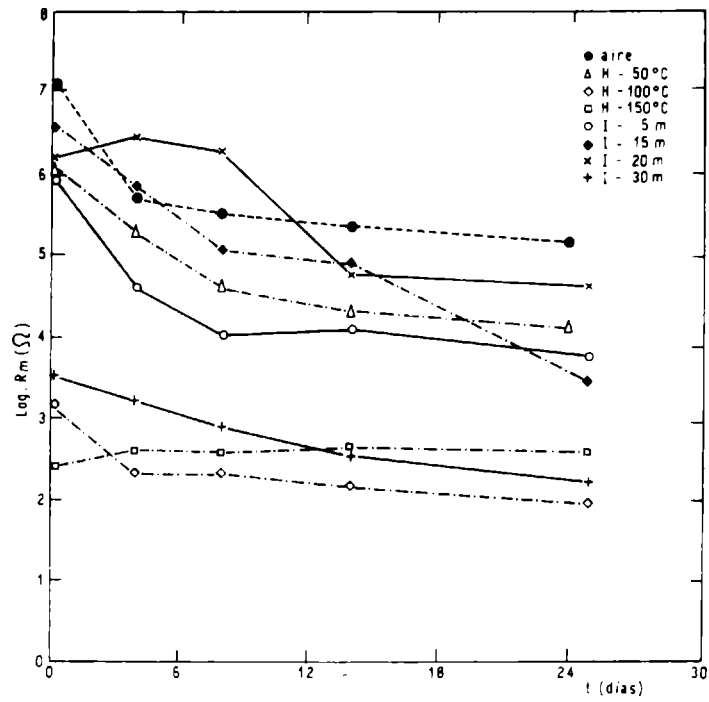


Fig. 3.- Logaritmo de la resistencia iónica (R_m) vs tiempo de inmersión para chapas de hojalata recubiertas (resina de polivinil butiral-fenólica, pH 8,2)

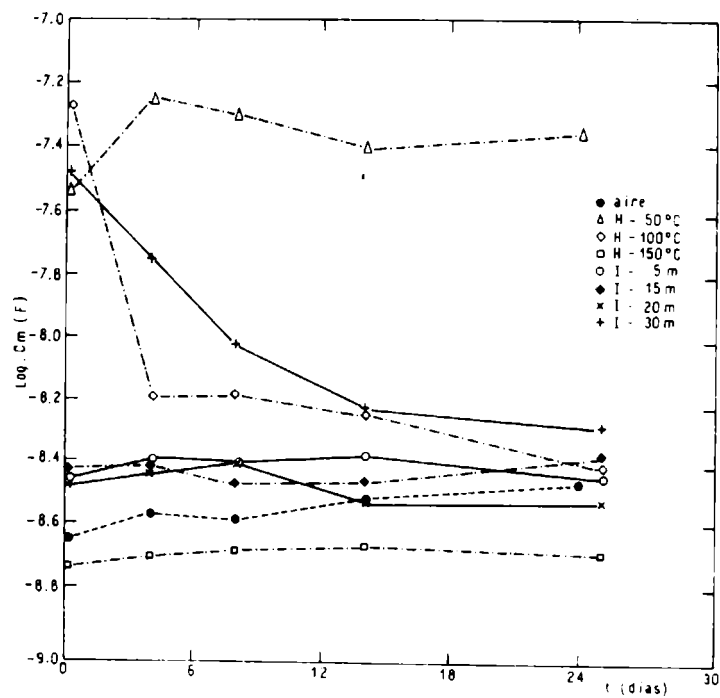


Fig. 4.- Logaritmo de la capacidad dieléctrica (C_m) vs tiempo de inmersión para chapas de hojalata recubiertas (resina de polivinil butiral-fenólica, pH 8,2)

ra las chapas barnizadas en el laboratorio y para aquéllas originales del proceso industrial de fabricación están dados, respectivamente, en las Fig. 1 y 2.

A tiempos de inmersión entre 0 y 3 días (Fig. 1) y 0 y 6 días (fig. 2) fue imposible determinar los E_{corr} de la mayoría de las muestras, debido a su inestabilidad. La única excepción fue la muestra 7, cuyo $E_{corr} = -0,68$ V/ECS fue establecido a los pocos minutos de inmersión.

A valores de t iguales o mayores de 3 días, el comportamiento de este parámetro siguió siendo bastante inestable. Por este motivo, sólo los E_{corr} correspondientes a las muestras 5, 7 y 15 (Fig. 1) pudieron ser medidos en cada ensayo y alcanzaron una rápida estabilización. En cambio, para las muestras 1, 3, 9, 11 y 13 (Fig. 1) y 17 (Fig. 2) tal medida pudo hacerse sólo en ciertas ocasiones, mostrando sus valores un rápido desplazamiento en sentido negativo hasta los 8 primeros días de inmersión, seguido por un comportamiento probablemente estable (muestra 3) o inestable (muestras 1, 9, 11, 13 y 17), aunque es muy poca la información obtenida como para definir con certeza una tendencia.

Diagrama resistencia iónica (R_m) vs t

La Fig. 3 resume los valores de la resistencia iónica en función del tiempo de inmersión. Se observa que para las muestras 1, 3, 9 y 11 existe una disminución continua de R_m entre uno y dos órdenes de magnitud hasta los 8 días de inmersión, manteniéndose en adelante prácticamente constante hasta los 25 días.

La muestra 13, que durante el primer período (8 días) no varía mayormente, luego decae en más de dos órdenes de magnitud.

Un segundo grupo de muestras (5, 7 y 15) exhibe inicialmente valores de R_m mucho más bajos que los anteriores, pero que se mantienen casi invariables durante todo el ensayo.

Diagrama capacidad dieléctrica (C_m) vs t

En la Fig. 4 se representa la relación entre la capacidad dieléctrica del recubrimiento y el tiempo de inmersión. La máxima variación es experimentada por las muestras 5 y 15, con una significativa disminución de C_m en aproximadamente un orden de magnitud. El valor más elevado se obtuvo para la muestra 3 ($C_m = 2,8 \cdot 10^{-8}$ a $5 \cdot 10^{-8}$ F).

Las muestras 1, 7, 9, 11 y 13 se mantuvieron con muy poca variación dentro del intervalo $3,5 \cdot 10^{-9}$ a $1,86 \cdot 10^{-9}$ F.

1.2 Revestimiento de resina epoxi-fenólica (muestras 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16 y 18).

Diagrama E_{corr} vs t

Al igual que en el recubrimiento anterior fue imposible determinar valores de E_{corr} durante los primeros días de inmersión,

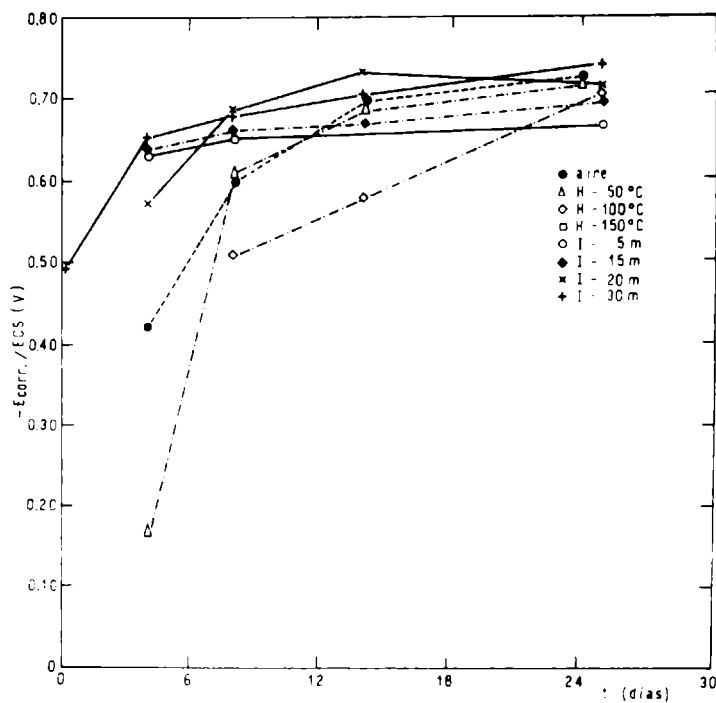


Fig. 5.- Potencial de corrosión vs tiempo de inmersión para chapas de hojalata recubiertas (resina epoxi-fenólica, pH 8,2)

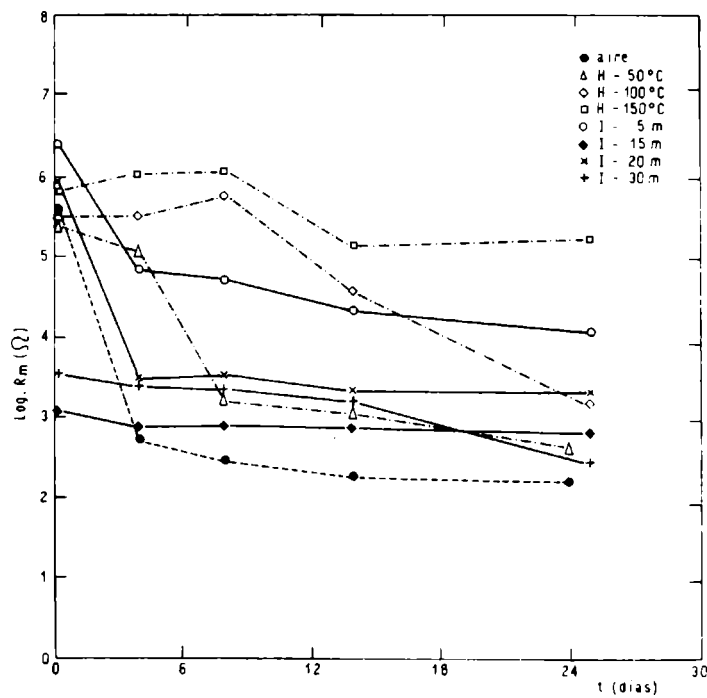


Fig. 6.- Logaritmo de la resistencia iónica (Rm) vs tiempo de inmersión para chapas de hojalata recubiertas (resina epoxi-fenólica, pH 8,2)

como consecuencia de su carácter oscilatorio. Para esta resina, la excepción fue la muestra 16 (Fig. 5, cuyo $E_{\text{corr}} = - 0,49 \text{ V/ECS}$).

A tiempos iguales o mayores a 3 días, los potenciales se mantuvieron estables durante un lapso suficiente como para posibilitar su medida, hecho que se prolongó hasta la finalización de los ensayos. En todo este período la única excepción fue la muestra 6, que alcanzó la estabilidad relativa a los 7 días (Fig. 2 y 5).

La evolución de los E_{corr} correspondientes a estas muestras exhibe un corrimiento continuo hacia valores más negativos. Este corrimiento tiene lugar, inicialmente, con pendientes más o menos elevadas, según las características de las muestras (2, 4, 14 y 16) pero luego dichas pendientes se van atenuando hasta alcanzar valores similarmente bajos en la mayoría de las muestras luego de 8 días de inmersión. En adelante, y hasta la finalización de los ensayos, todos los E_{corr} se encuentran comprendidos entre $- 0,7 \pm 0,050 \text{ V/ECS}$.

Diagrama R_m vs t

La Fig. 6 corresponde a los resultados obtenidos del espectro de impedancias para este recubrimiento.

Aquí las muestras 2, 4, 6, 8, 10 y 14 muestran valores iniciales de R_m muy semejantes (dentro de un orden de magnitud). Posteriormente, las muestras 2, 4, 10 y 16 tienden a disminuir sus R_m en forma permanente hasta la finalización del ensayo. Para las muestras 6 y 8, los valores de R_m aumentan levemente al principio pero luego decrecen hasta dos órdenes de magnitud (muestra 6) y menos de un orden (muestra 8).

Las muestras 12 y 16 poseen inicialmente valores de R_m hasta dos órdenes de magnitud inferiores a los anteriores, pero a diferencia de éstos, no se modifican a tiempos crecientes. A los 25 días de inmersión, con excepción de las muestras 8 ($R_m > 10^5 \Omega$) y 10 ($R_m > 10^4 \Omega$), el resto mantiene sus valores de R_m entre 10^2 y $10^3 \Omega$.

La Fig. 7 muestra la relación R_m vs t para las muestras utilizadas como referencia. En la muestra 17 (resina de polivinil butiral-fenólica), los valores de R_m permanecen dentro del intervalo 10^2 a $10^3 \Omega$ durante todo el ensayo.

Por su parte la muestra 18 (epoxi-fenólica), desde los 3 hasta los 10 días de inmersión exhibe valores de R_m en el intervalo 10^3 a $10^4 \Omega$, para luego decrecer rápidamente hasta aproximadamente $1,8 \cdot 10^1 \Omega$ a los 28 días.

Diagrama C_m vs t

La Fig. 8 muestra que excepto la muestra 2, cuyo valor de C_m disminuye en forma permanente a lo largo de los 25 días de ensayo, las capacidades correspondientes a las restantes (muestras 4, 6, 8, 10, 12, 14 y 16) no varían en ese tiempo, manteniéndose

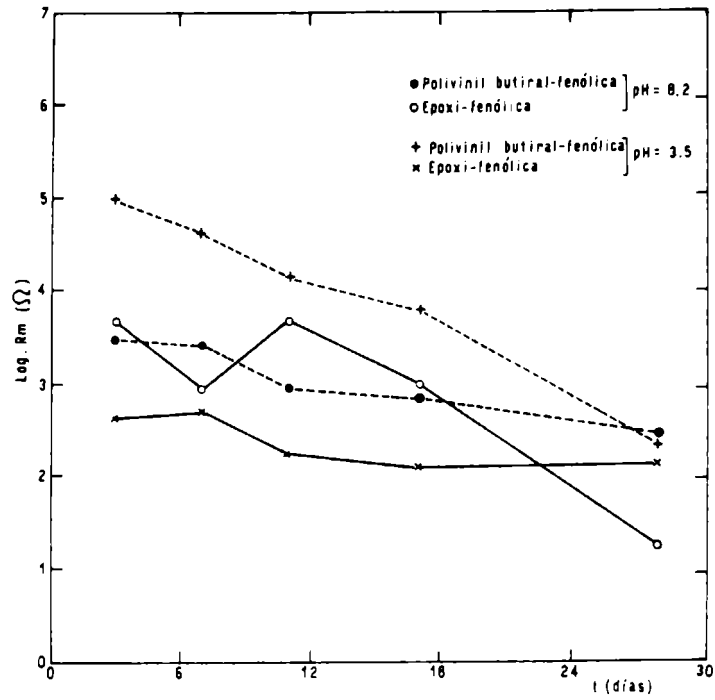


Fig. 7.- Logaritmo de la resistencia iónica (Rm) vs tiempo de inmersión para chapas de hojalata recubiertas, originales del proceso industrial

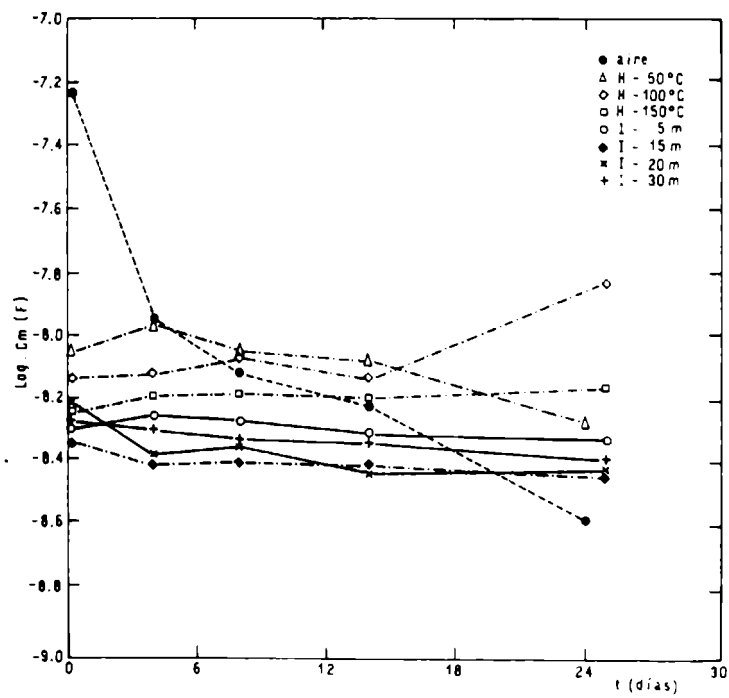


Fig. 8.- Logaritmo de la capacidad dieléctrica (Cm) vs tiempo de inmersión para chapas de hojalata recubiertas (resina epoxi-fenólica, pH 8,2)

el conjunto dentro del intervalo $8,91 \cdot 10^{-9}$ a $3,98 \cdot 10^{-9}$ F.

Para las muestras de referencia, la Fig. 9 establece que la muestra 17 posee altos valores de $C_m = 1 \cdot 10^{-7}$ F desde el comienzo de la experiencia; luego de 10 días aumentan hasta $C_m = 31,1 \cdot 10^{-6}$ F, estabilizándose en ese valor.

La muestra 18 modifica sustancialmente sus valores de C_m , con una fluctuación de hasta tres órdenes, dentro de los primeros 18 días de inmersión, estabilizándose luego en los mismos valores que la muestra 17.

2. EXPERIENCIAS A pH 3,5

2.1 Revestimiento de resina de polivinil butiral-fenólica (muestras 19, 21, 23, 25, 27, 29, 31, 33 y 35)

Diagrama E_{corr} vs t

Los valores de E_{corr} en función del tiempo de inmersión para las chapas pintadas en el laboratorio y las tomadas como referencia se muestran, respectivamente, en las figuras 10 y 2.

Si bien a este valor de pH el comportamiento de todas las muestras fue mucho más estable en lo referente a la posibilidad de medir los E_{corr} a distintos tiempos, se dio nuevamente el caso de que algunos valores no pudieron ser determinados. En ambos gráficos los E_{corr} se desplazan con distinta pendiente hacia valores más negativos, estabilizándose la mayoría de ellos en $-0,72 \pm 0,050$ V/ECS a partir de los 20 días de inmersión. La excepción está dada por la muestra 29 (Fig. 10), con $E_{corr} = -0,48$ V/ECS.

La muestra 25 no pudo ser medida por su inestabilidad a cualquier tiempo.

Diagrama R_m vs t

La Fig. 11 es la representación de la resistencia iónica (R_m) en función del tiempo de inmersión. Se observa que inicialmente todas las muestras poseen valores de R_m semejantes, del orden de $10^7 \Omega$, decreciendo en forma continua y/o con leves oscilaciones en el tiempo, siendo este decrecimiento máximo para la muestra 35 y mínimo para la 25;

Diagrama C_m vs t

La Fig. 12 muestra la relación entre la capacidad dieléctrica de las membranas (C_m) y el tiempo de inmersión. Excepto para la muestra 33, cuya capacidad es algo menor, el resto de las membranas posee valores de C_m que se mantienen relativamente invariantes (leve decrecimiento) entre $7,94 \cdot 10^{-9}$ y $1,99 \cdot 10^{-9}$ F, desde el momento de la inmersión hasta los 41 días que se prolongó la expe-

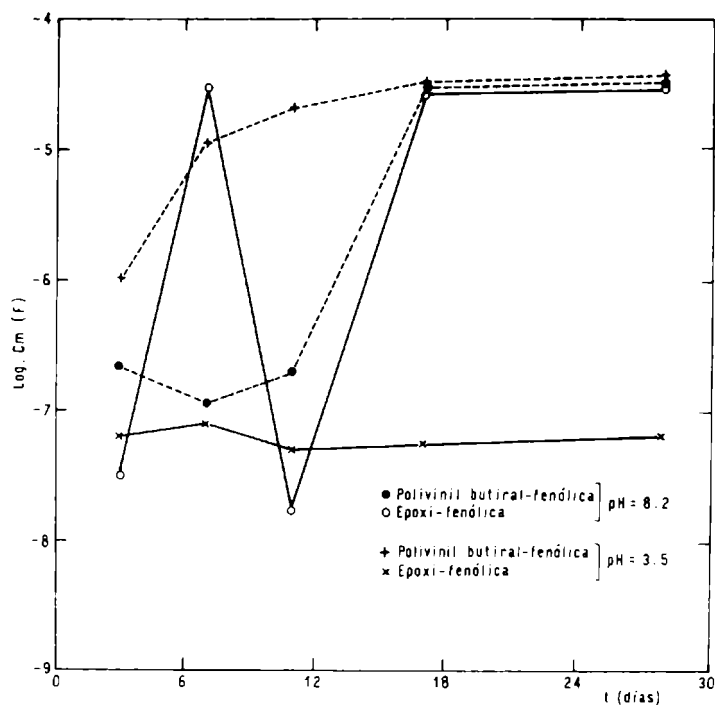


Fig. 9.- Logaritmo de la capacidad dieléctrica (Cm) vs tiempo de inmersión para chapas de hojalata recubiertas, originales del proceso industrial

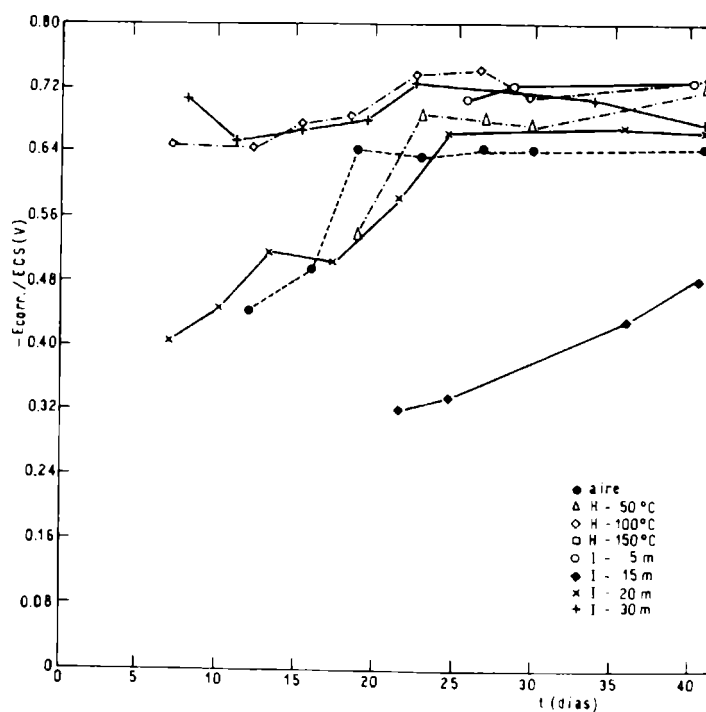


Fig. 10.- Potencial de corrosión vs tiempo de inmersión para chapas de hojalata recubiertas (resina de polivinil butiral-fenólica, pH 3,5)

riencia.

2.2 Resina epoxi-fenólica (muestras 20, 22, 24, 26, 28, 30, 32, 34 y 36)

Diagrama E_{corr} vs t

Las Fig. 13 y 2 permiten observar que con las películas obtenidas en base a la resina epoxi-fenólica, los sustratos metálicos lograron alcanzar un estado suficientemente estacionario como para poder medir el potencial de corrosión. La estabilización de este parámetro se produce en torno a $-0,7 \pm 0,050$ V/ECS a partir de los 20 días de inmersión, excepto en el caso de las muestras 24 ($E_{corr} = -0,55$ V/ECS) y 26 ($E_{corr} = -0,46$ V/ECS) (Fig. 13).

Diagrama R_m vs t

En la Fig. 14 se ve que excepto para la muestra 34 ($R_m = 5 \cdot 10^6 \Omega$), el resto posee inicialmente valores de R_m iguales o mayores que $10^7 \Omega$, los que luego disminuyen de la misma manera que en la Fig. 11 hasta la terminación del ensayo. Para este recubrimiento epoxi-fenólico, la máxima disminución fue la experimentada por la muestra 22 ($R_m = 5 \cdot 10^2 \Omega$) y la mínima la correspondiente a la muestra 26 ($R_m = 7 \cdot 10^5 \Omega$) a los 40 días.

Las muestras de referencia (Fig. 7), que a lo largo de toda la experiencia exhiben valores de R_m inferiores que las preparadas en el laboratorio, ven decrecer la magnitud de este parámetro eléctrico en más de dos órdenes (muestra 35) y menos de un orden (muestra 36).

Diagrama C_m vs t

Para este grupo de probetas ensayadas, en la Fig. 15 se observa una disminución de los valores de C_m desde $1 \cdot 10^{-8}$ hasta $1,99 \cdot 10^{-9}$ F, aproximadamente, mientras duró el ensayo. La excepción fue la muestra 32, que después de 7 días experimentó un brusco crecimiento de C_m , de $1,78 \cdot 10^{-9}$ a $6,3 \cdot 10^{-7}$ F.

En los sistemas indicados (Fig. 9) el valor de C_m de la muestra 35 presenta un crecimiento continuo, acercándose a los valores normales de la capacidad de la doble capa eléctrica, mientras que para la muestra 36 se mantiene, con muy poca variación, a un valor de $6,3 \cdot 10^{-8}$ F.

3. DETERMINACION DE LOS COEFICIENTES DE DIFUSION (D), SOLUBILIDAD (S) Y PERMEABILIDAD (P) DEL AGUA EN LAS MEMBRANAS

Estos coeficientes fueron calculados utilizando la ecuación de Carpenter (²², ²³), para lo cual se hicieron medidas de la capacidad dieléctrica del recubrimiento en función del tiempo

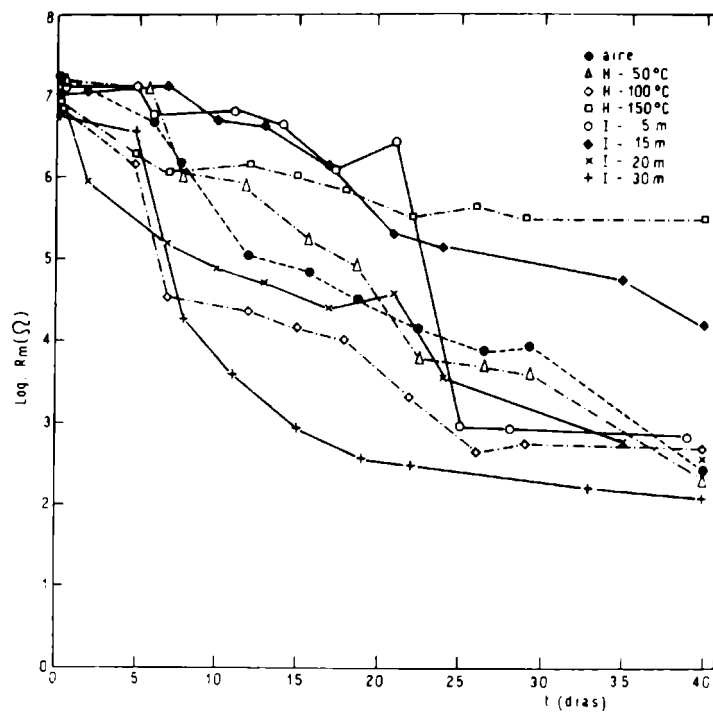


Fig. 11.- Logaritmo de la resistencia iónica (R_m) vs tiempo de inmersión, para chapas de hojalata recubiertas (resina de polivinil butiral-fenólica, pH 3,5

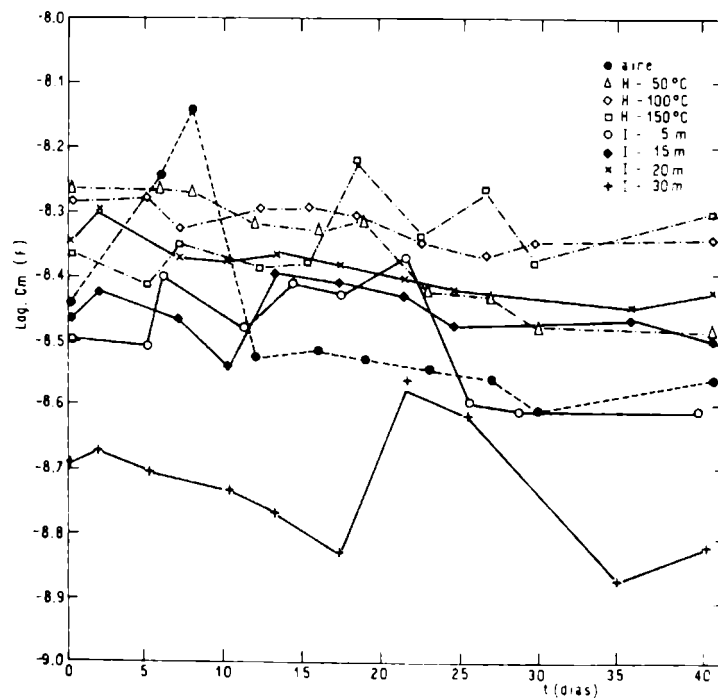


Fig. 12.- Logaritmo de la capacidad dieléctrica (C_m) vs tiempo de inmersión, para chapas de hojalata recubiertas (resina de polivinil butiral-fenólica, pH 3,5

de inmersión (⁹), durante un período de 30 a 60 minutos.

Las figuras 16, 17 y 18 representan, respectivamente, las relaciones $\log D$ (cm^2s^{-1}), S (adimensional) y $\log P$ (cm^2s^{-1}) vs condiciones de secado, para todas las muestras ensayadas a valores de pH 3,5 y 8,2. En ellas se demuestra que la capacidad de transporte de agua es mínima para las muestras de referencia (valores inferiores del $\log P$), mientras que la capacidad de absorber agua (valores de S) es mínima para las películas formadas en el laboratorio, cuando las mismas han sido sometidas a la mayor temperatura de horneado.

DISCUSION Y CONCLUSIONES

Los procesos de corrosión de la hojalata en distintos medios están básicamente modificados por la aplicación de cubiertas internas en los envases ya que la extensa área de estaño que confiere protección anódica no está en contacto directo con el contenido. Las cuplas galvánicas potenciales se forman en las fallas, generalmente poros, de las películas de barniz y de estaño (²¹). La cantidad de poros depende del espesor de estas películas y en los mismos pueden ocurrir los dos procesos electroquímicos que se señalan a continuación:

a) Si en el poro se halla expuesta la cupla estaño-acero, el estaño se vuelve anódico y su disolución tiene lugar por debajo de la película de barniz, la que pierde adherencia y puede ser removida parcialmente. Este típico fenómeno aparece en forma de puntos o rayas alrededor de los daños originales de la película de barniz, revelando la capa negra de la aleación interfacial FeSn_2 . Maercks explica este proceso suponiendo que el estaño dentro del poro es más negativo cuando existen complejantes del medio que reducen la concentración efectiva de ion estannoso.

b) Si el potencial de la superficie de acero expuesto en el poro se hace más negativo que el potencial del área cubierta por el estaño puede ocurrir la perforación del envase (²²).

La inspección visual de todas las muestras durante y a la finalización del período de inmersión demostró la exactitud de lo postulado en a), ya que eran claramente visibles los puntos y/o rayas mencionados, así como también evidente la pérdida de adherencia del barniz por socavamiento, debido a la disolución selectiva del estaño a partir del defecto. Este proceso es estimulado por reacciones de reducción que tienen lugar por debajo del recubrimiento orgánico, en los sitios catódicos disponibles. La delaminación se atribuye fundamentalmente al socavamiento, ya que

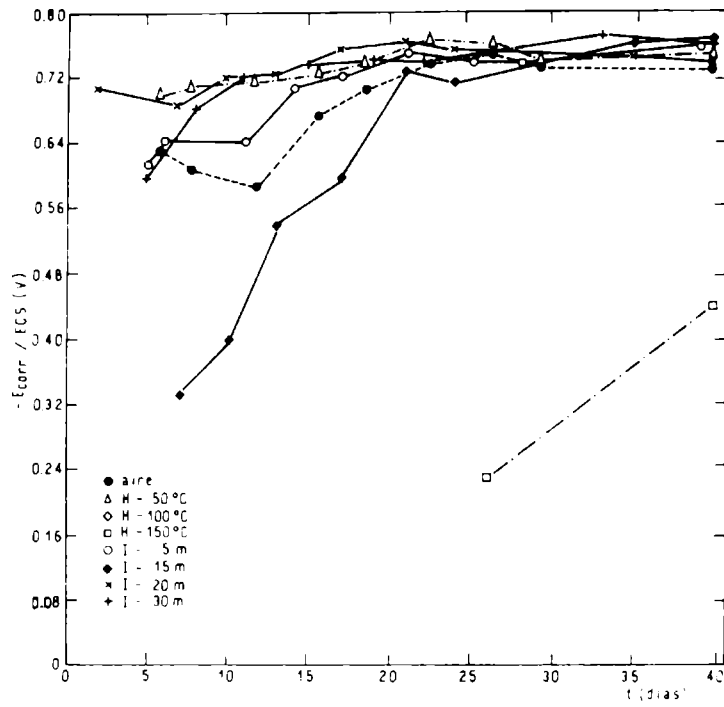


Fig. 13.- Potencial de corrosión vs tiempo de inmersión para chapas de hojalata recubiertas (resina epoxi-fenólica, pH 3,5)

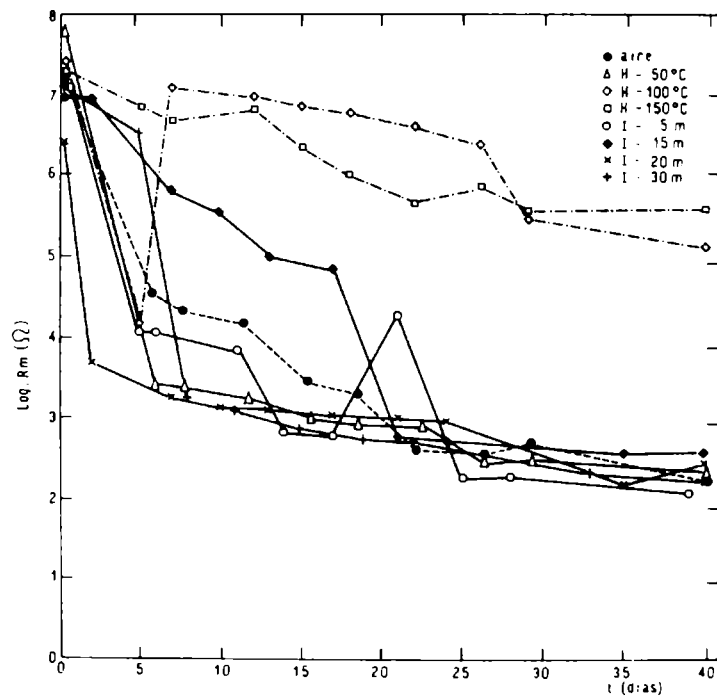


Fig. 14.- Logaritmo de la resistencia iónica (R_m) vs tiempo de inmersión para chapas de hojalata recubiertas (resina epoxi-fenólica, pH 3,5)

como consecuencia de la alta funcionalidad de las resinas consideradas, se produce un elevado entrecruzamiento entre sus cadenas carbonadas, efecto que les confiere no sólo gran inercia química frente a agentes agresivos ácidos y alcalinos, sino también una muy buena adherencia y flexibilidad, que influyen en la duración efectiva de la cubierta.

Asimismo, los valores a los cuales se estabilizó el potencial de corrosión ($-0,7 \pm 0,050$ V/ECS) en la mayoría de las muestras, concuerdan con los obtenidos en este medio (citrato trisódico 0,1 M) cuando se utilizaron chapas de hojalata desnudas como ánodos de sacrificio en celdas galvánicas para determinar, en ensayos aún no completados, el comportamiento de chapas similares cubiertas con estos barnices sanitarios, cuando son sometidas a un flujo de corriente eléctrica impuesto externamente.

Las excepciones con respecto al valor de este parámetro termodinámico (muestras 9, $-0,57$ V/ECS y 13, $-0,32$ V/ECS, Fig. 1; muestra 29 ($-0,49$ V/ECS, Fig. 10); muestras 24 ($-0,57$ V/ECS) y 26 ($-0,44$ V/ECS), Fig. 13, son típicos del efecto parcial de bloqueo de la superficie metálica por los productos de corrosión en las pequeñas áreas atacadas que se han encontrado, que disminuyen la relación áreas anódicas/áreas catódicas y desplazan los potenciales en sentido positivo (²⁵).

Los espectros de impedancia obtenidos a distintos tiempos de inmersión, permitieron cuantificar la evolución de los parámetros eléctricos (R_m y C_m) correspondientes al recubrimiento orgánico aplicado sobre el sustrato metálico, en las condiciones especificadas en la Tabla I.

El análisis de los distintos diagramas de $\log R_m$ vs tiempo de inmersión, para las distintas condiciones de secado de las muestras y pH de la solución demuestra, como se esperaba, un decrecimiento de los valores de R_m como consecuencia de las interacciones membrana/electrolito y membrana/productos de corrosión. Con algunas excepciones, las figuras 3, 6, 7, 11 y 14 permiten observar que la resistencia iónica de las membranas para un mismo tipo de resina y valor de pH es muy similar (dentro de un orden de magnitud), a tiempos cortos (pocas horas), independientemente de las condiciones de secado. Esto se atribuye a que si bien la membrana ya está saturada de agua, como lo demuestran las medidas de capacidad dieléctrica, aún no ha comenzado su degradación (que depende de las constantes de tiempo de los distintos procesos de relajación en que interviene el polímero).

A tiempos mayores de un día, ya se visualiza una diferenciación en los valores de R_m , con pendientes de decrecimiento que varían marcadamente según la muestra ensayada. En general esas pendientes son elevadas al comienzo, marcando el rápido flujo de iones a través de los poros desde la solución hasta la superficie metálica, pero luego se van atenuando debido al bloqueo parcial de

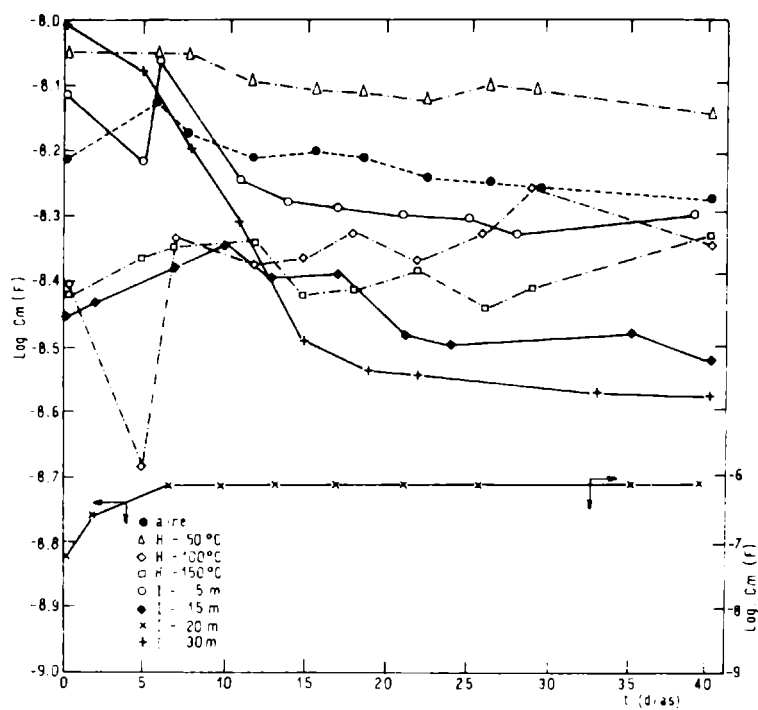


Fig. 15.- Logaritmo de la capacidad dieléctrica (Cm) vs tiempo de inmersión, para chapas de hojalata recubiertas (resina epoxi-fenólica, pH 3,5)

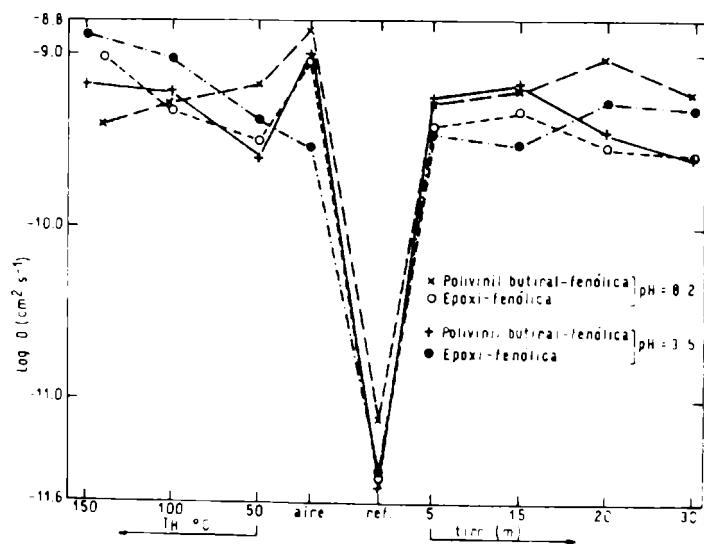


Fig. 16.- Logaritmo del coeficiente de difusión de agua (D) a través de los recubrimientos orgánicos aplicados sobre chapas de hojalata vs condiciones de secado

esos poros por los productos de corrosión. Las fluctuaciones de R_m se deben, según Callow y colaboradores (²⁶), a que en un determinado momento los productos de corrosión obturan totalmente el poro, pero simultáneamente aparecen otros en las zonas de menor resistencia de la película orgánica; en los mismos comienza la corrosión, repitiéndose el ciclo. Los distintos períodos de estabilidad en la magnitud de los valores de R_m son demostrativos de que la cinética de degradación del polímero en cada muestra se ve afectada no sólo por el tipo de resina empleada sino también por otras variables, tales como el espesor de película, las condiciones de secado y, fundamentalmente por el pH del medio electrolítico.

Desde el punto de vista cualitativo, los valores finales de R_m para todas las muestras empleadas concuerdan satisfactoriamente con los resultados obtenidos de la inspección visual del sustrato metálico. Es decir, para $R_m > 10^5 \Omega$ no son visibles signos de corrosión, mientras que cuanto más por debajo se está de ese valor, mayor es el deterioro del metal, llegándose en muchos casos a detectar el color negro de la interfase $FeSn_2$.

En los gráficos de C_m vs t se observa que, salvo en el caso de las muestras de referencia (Fig. 9) y la número 3 (Fig. 4) durante toda la experiencia, como también las identificadas con los números 5 y 15 (Fig. 4), 11 (Fig. 8), 22 y 34 (Fig. 15) en los primeros días de inmersión, el resto se mantuvo aproximadamente constante. Las leves oscilaciones son más bien atribuibles a errores propios del método de obtención y ajuste de datos que a variaciones de la parte intacta de la membrana. Los valores de C_m entre $1,59 \cdot 10^{-9}$ y $1 \cdot 10^{-8}$ F son concordantes con los que aparecen en la literatura y demuestran, una vez más, que la membrana se satura con agua al cabo de un período muy corto (menor de un día) y que luego no se detectan mayores modificaciones.

Las magnitudes anormalmente altas de C_m a partir de los pocos días de inmersión para las muestras de referencia, son indicativas del escaso poder protector de los recubrimientos orgánicos de bajo espesor ($= 0,9 \mu m$), permitiendo el rápido desarrollo del proceso de corrosión sobre el sustrato metálico. En el caso de la hojalata, su disolución produce socavamiento alrededor de las fallas de la película orgánica, contribuyendo a su rápida delaminación y, en consecuencia, al incremento de las áreas anódicas, con lo que en muy poco tiempo, perdida la adherencia, se alcanzan los valores normales de capacidad de la doble capa eléctrica. La misma explicación es válida para la muestra 3, aunque su mayor espesor ($13 \mu m$) produce un retardo en la aparición de los efectos mencionados.

Las muestras 2, 5, 15, 22 y 24 exhiben desde el principio de la experiencia valores más altos de C_m , que luego decaen y se mantienen entre $1 \cdot 10^{-8}$ y $1,59 \cdot 10^{-9}$ F. La única explicación posible es que en este período, esos esquemas no responden al modelo simplificado de circuito equivalente en base al cual se realizó

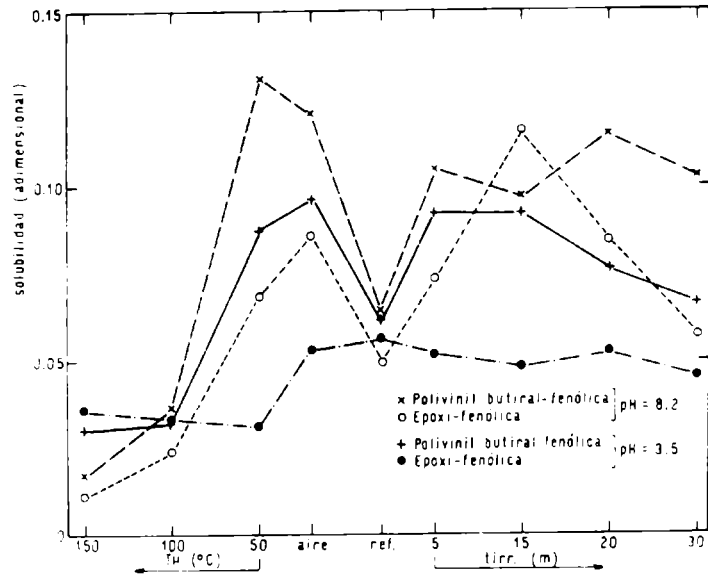


Fig. 17.- Solubilidad en agua vs condiciones de secado, para recubrimientos aplicados sobre chapas de hojalata

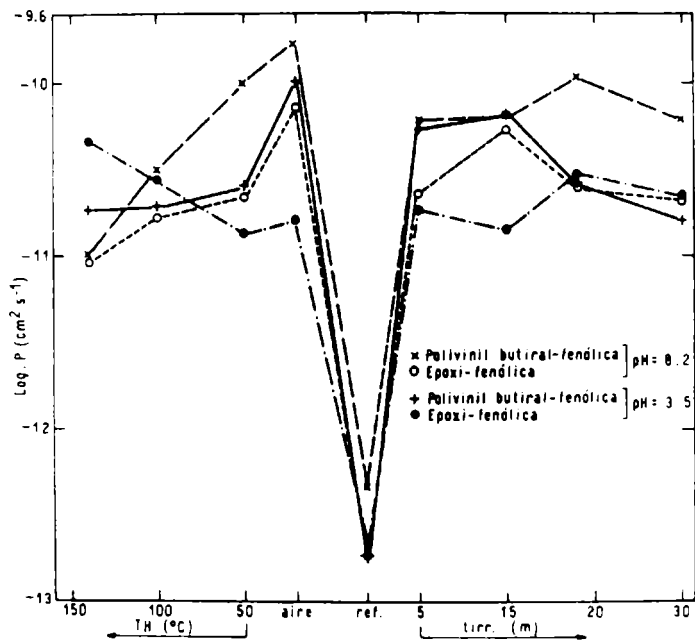


Fig. 18.- Logaritmo de la permeabilidad al agua (P) vs condiciones de secado, para recubrimientos orgánicos aplicados sobre chapas de hojalata

el ajuste de datos.

Los resultados de la relación entre el coeficiente de difusión del agua a través de las películas orgánicas y las condiciones de curado de las mismas se muestran en la Fig. 16. Como puede observarse, el transporte de agua es mínimo en las muestras originales del proceso industrial usadas como referencia (Ref). Esto se atribuye a que el proceso de termocurado de los recubrimientos a base de resina de polivinil butiral-fenólica y epoxi-fenólica de bajo espesor, permite una eliminación homogénea de los disolventes, lográndose un elevado grado de entrecruzamiento entre las cadenas poliméricas. Este efecto facilita la obtención de una estructura rígida que, al menos para tiempos cortos de inmersión (pocos minutos) ofrece alta resistencia a la difusión de agua. En cambio las condiciones de secado (horneado o irradiación) aplicadas en el laboratorio a esquemas con mayor espesor de película, no produjeron diferencias apreciables entre los valores de los coeficientes de difusión calculados para esas muestras, pero sí con respecto a las de referencia. El valor de aquéllas, al menos dos órdenes superiores, indican que si bien el agua difunde más rápidamente, es muy probable que lo haga a través de sitios preferenciales (poros, capilares) creados durante el curado, siendo su efecto sobre la magnitud de la capacidad dieléctrica mucho más importante que si difundiera en forma de una capa paralela a la membrana (²⁷), como sucede cuando esta presenta una gran homogeneidad en la distribución de fallas.

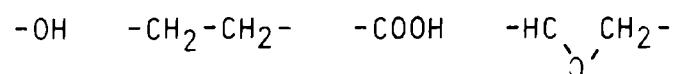
La Fig. 17 demuestra que, en general, la mínima absorción de agua hasta la saturación corresponde a las muestras preparadas en el laboratorio y horneadas a 100 ó 150°C, con valores de solubilidad inferiores a 4 por ciento. Esto concuerda con el hecho de que las elevadas temperaturas aplicadas durante 2 horas otorgan a la película una elevada rigidez estructural, impidiendo el ingreso de una mayor cantidad de agua que la necesaria para ocupar los espacios vacíos de la misma durante el tiempo suficiente para que, al actuar como plastificante, disminuya las fuerzas de cohesión intermoleculares y facilite nuevos ingresos, tiempo que se supone está por encima del que corresponde a la realización de la medida (10-15 minutos).

Para las restantes condiciones de curado, las variaciones en el coeficiente de solubilidad se explican también en función del concepto de rigidez estructural y volumen de espacios vacíos existentes en las películas, según el tipo de curado a que fueron sometidas.

Finalmente, la Fig. 18 muestra la relación $\log P$ vs condiciones de curado. Este parámetro P , que también es una propiedad de transporte, es una medida de la velocidad con que el agua puede atravesar la película y está, por definición, asociado con los coeficientes de difusión y solubilidad. Esto implica que todos los factores anteriormente mencionados también influirán sobre la per-

meabilidad, explicando de esta manera su similitud con la Fig. 16 (log D vs condiciones de secado).

Como conclusión de todos los resultados obtenidos, se deduce que el recubrimiento a base de resina epoxi-fenólica exhibe, en general, un mejor comportamiento protector, debido a la alta funcionalidad aportada por los grupos presentes:



Los mismos posibilitan la formación de mallas o redes tridimensionales, proporcionan muy buena adherencia a través de los grupos epoxídicos y también elevada inercia química. En particular, el mejor comportamiento se logró con la resina epoxi-fenólica horneada a 150°C.

BIBLIOGRAFIA

- (¹) Warwick, M. E.- Brit. Corr. J., 12, 247, 1977.
- (²) Catalá, R., Cabañas, J. M., López, O. B.- Rev. Iberoam. de Corrosión y Protección, 14, 70, 1983.
- (³) Koehler, E. L.- Localized corrosion. Williamsburg-Virginia, NACE N° 3, 1974.
- (⁴) Cherry, B. M., Mayne, J. E. O.- First Int. Congress on Metallic Corrosion. Butterworths, London, 1961.
- (⁵) Brasher, D. M., Kingsbury, A. H.- J. Appl. Chem., 4, 62, 1954.
- (⁶) Wormwell, F., Brasher, D. M.- Commission n° 4, I.A.B.E.M., Brussels, 1954.
- (⁷) Brasher, D. M.- Electroplating and Metal Finishing, 9, 1956.
- (⁸) Brasher, D. M., Nurse, T. J.- J. Appl. Chem., 9, 96, 1959.
- (⁹) Kittelberger, W. W., Elm, A. C.- Ind. Eng. Chem., 38, 695, 1946.
- (¹⁰) Holtzman, K. A.- J. Paint Technol., 43, 47, 1971.
- (¹¹) Di Sarli, A. R., Toneguzzo, N. G., Podestá, J. J.- A publicar.
- (¹²) Maitland, C. C., Mayne, J. E. O.- Official Digest, 34, 972, 1962.
- (¹³) McSweeney, E. E.- Official Digest, 37, 626, 1965.

- (¹⁴) Guruviah, S.- J. Oil Col. Chem. Assoc., 53, 669, 1970.
- (¹⁵) Serafimovich, V. B., Mikhailovskii, Yu. N.- Zashita Metallov, 1, 698, 1965.
- (¹⁶) Hoare, J. P.- The Electrochemistry of Oxygen. Interscience, N. Y., 1968.
- (¹⁷) Munger, C. G., Robinson, R. C.- Materials Performance, 20, 46, 1981.
- (¹⁸) Kumins, C. A.- Official Digest, 34 (451), 843, 1962.
- (¹⁹) Kumins, C. A., London, A.- J. Polymer Science, 46, 395, 1960.
- (²⁰) Brick, R. M., Daly, J. J., Koheler, E. L., Skibbe, A. G.- Metals Handbook, 1, 1133, 8th Ed. ASM, 1961.
- (²¹) Koheler, E. L.- 4th. Int. Congress on Metallic Corrosion. Werkstoffe und Korrosion, 21, 554, 1970.
- (²²) Nehring, L.- Corrosion Problems of Metallic Food Cans. Inst. Fur Konserventechnologia, Braunschweig Symposium International, Liege, 1971 A.S.B.L.; INACOL, Vol. 1, 22.
- (²³) Carpenter, A. S.- Trans. Faraday Soc., 43, 529, 1947.
- (²⁴) Kittleberger, W. W., Elm, A. C.- Ind. Eng. Chem., 39, 7, 1947.
- (²⁵) Wolstenholme, J.- Corrosion Sci., 13, 521, 1973.
- (²⁶) Callow, L. M., Scantlebyry, J. D.- J. Oil Col. Chem. Assoc., 64, 119, 1981.
- (²⁷) Gentles, J. K.- J. Oil Col. Chem. Assoc., 46, 850, 1963.

ANALISIS DE DATOS EN MEDIDAS DE IMPEDANCIA
APLICADAS AL ESTUDIO DE RECUBRIMIENTOS ORGANICOS

E. E. SCHWIDERKE (*) Y A. R. DI SARLI (**)

* Becario de iniciación del CONICET en el INIFTA.

** CIDEPIINT, Areas Planta Piloto y Estudios Electroquímicos.

SUMMARY*

On the basis of an equivalent circuit for an electrical substrate/organic coating/electrolyte system, it is analyzed the importance of each parameter in the electrochemical evaluation of protective coatings by means of impedance methods.

It is emphasized that the classical semicircle in the complex diagram, which describes the response of a parallel R-C circuit, is not real axis centered. This fact makes necessary to consider the membrane and double layer capacitance as pseudocapacitances which depend on a fractional power of the frequency.

Starting from the mathematical relationships over the total impedance, algorithms to fit the experimental data are proposed. These are based on least square methods, that require less processing time than iterative techniques presented by other authors.

For comparative studies of immersed coated metals, it is described the experimental methodology used in the laboratory, based on the analysis of variation in time of the corrosion potential, pores resistance and membrane capacitance.

* Schwiderke, E. E. & Di Sarli, A. R.- Data analysis in impedance measurements applied to the study of organic coatings on metal substrates. CIDEPIINT-Anales, 57, 1986.

INTRODUCCION

Los recubrimientos orgánicos juegan un papel muy importante como agentes anticorrosivos, al establecer un efecto barrera frente a las especies que pueden atacar al sustrato metálico. Sin embargo, con el transcurso del tiempo y como consecuencia de fenómenos de degradación y envejecimiento, las propiedades protectoras de estas cubiertas se van modificando, especialmente en el caso de estructuras sumergidas, enterradas o expuestas a condiciones de alta agresividad atmosférica. Es en estos casos donde el contacto continuo entre la película y el medio favorece la difusión del agua, oxígeno y especies iónicas hacia la interfase metal/recubrimiento, dando lugar a interacciones físicas, químicas y/o electroquímicas que limitan la vida útil de la cubierta orgánica, fundamentalmente cuando la formulación empleada o el esquema de pintado elegido no han sido los adecuados.

Una revisión de la literatura muestra sustanciales progresos en la evaluación de recubrimientos orgánicos por técnicas electroquímicas a partir de la recopilación de Wolstenholme (¹). Leidheiser (²) reporta una extensa discusión de los resultados obtenidos mediante técnicas eléctricas y electroquímicas (capacidad dieléctrica, potencial de corrosión, curvas de polarización) y menciona los espectros de impedancia obtenidos por Monges y Schneider (³) para aceros recubiertos sumergidos en ácido nítrico, y por Kendig y Leidheiser (⁴) para estos sistemas en soluciones de cloruro de sodio. En dichos espectros se muestra, para tiempos de inmersión crecientes, un evidente aumento de la capacidad dieléctrica del recubrimiento, desarrollo de poros y en algunos casos fenómenos de corrosión en la interfase metal/recubrimiento.

La técnica de impedancia consiste en aplicar al sistema una señal de corriente alterna y medir los valores del módulo y fase del vector impedancia a distintas frecuencias de excitación. Dicha señal debe ser de pequeña amplitud, de manera que las respuestas sean lineales y que no alteren la evolución natural del sistema (⁵).

Un análisis de los trabajos publicados por diversos autores (⁶⁻¹²) demuestra que la mayoría de los espectros de impedancia pueden ser interpretados mediante el modelo general de circuito eléctrico equivalente de la Fig. 1, donde R_s es la resistencia óhmica de la solución; C_m es la capacidad de la película intacta; R_m es la resistencia de los poros a la migración iónica; C_d la capacidad de la doble capa electroquímica en la interfase metal/solución; R_t es la resistencia a la transferencia de cargas del proceso faradaico en la interfase metal/solución y Z_w es la impedancia War-

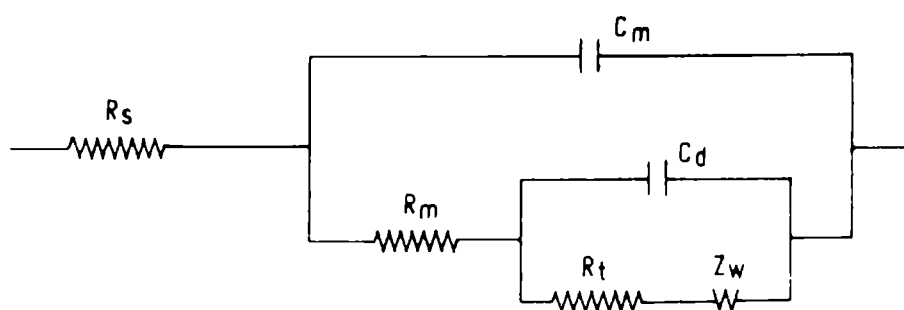


Fig. 1.- Modelo eléctrico equivalente para un sistema electrolito/recubrimiento/metal

burg o impedancia difusional.

La capacidad C_m representa una medida de la constante dieléctrica de la película. Su valor suele incrementarse con el tiempo debido a la absorción de agua y de iones presentes en el electrolito.

La resistencia R_m se asocia a la relativa facilidad con que las especies iónicas pueden atravesar la membrana y alcanzar el metal, siguiendo "caminos" o "poros" resultantes de imperfecciones, ya sea intrínsecas o producidas por daños mecánicos o de cualquier otra naturaleza. Su valor depende de la concentración, carga y movilidad de los iones presentes en el interior del poro, como también de las dimensiones y número de poros por unidad de área electrodo. Su magnitud decrece con el tiempo debido al progresivo deterioro de la película.

La resistencia de transferencia R_t , ligada a la activación de los procesos de óxido reducción, es el único parámetro electroquímico que está directamente vinculado con la velocidad de corrosión del soporte metálico (¹³).

La impedancia difusional Z_w se introduce en el modelo desde que se sabe que el transporte de materia puede tener una considerable influencia sobre la cinética de los electrodos metálicos desnudos (¹⁴, ¹⁵). Esta influencia es probablemente mayor en los casos en los que el electrolito atraviesa el recubrimiento orgánico.

Para conocer los parámetros asociados con cada elemento del modelo de la Fig. 1, es necesario medir el vector impedancia dentro de un amplio intervalo de frecuencias, como por ejemplo de 10^{-2} a 10^5 Hz. Así, si se aplica una señal de baja frecuencia, la resistencia total es $R_s + R_m + R_t + R_d$, donde R_d es la fracción de resistencia difusional correspondiente a tal frecuencia. Si en cambio la frecuencia es suficientemente alta como para desprestigiar la impedancia de C_m frente a su circuito en paralelo, la resistencia total será R_s . Siguiendo el mismo razonamiento, es posible encontrar las resistencias $R_s + R_m$ y $R_s + R_m + R_t$ a determinadas frecuencias intermedias, siempre que las constantes de tiempo $C_m.R_m$ y $C_d.R_t$ difieran

en un factor no menor de 10 ⁽¹⁶⁾.

Las capacidades C_m y C_d se pueden determinar a partir del modelo matemático, una vez conocido el valor de R_m y R_t , respectivamente. Se comprueba entonces que tanto C_m como C_d no son constantes, sino que dependen de la frecuencia de la señal aplicada. El fenómeno de dispersión de la capacidad en electrodos desnudos ha sido abordado por diversos autores ^(17, 18). Scheider ⁽¹⁹⁾, haciendo estudios sobre oro en distintos electrolitos atribuye tal conducta a heterogeneidades en la topografía del electrodo, que originarían líneas de corriente paralelas a la superficie del mismo. Sugiere por ello reemplazar el capacitor por un circuito R-C ramificado. No existen estudios similares realizados sobre electrodos cubiertos, pero se infiere una interpretación análoga a la anterior para explicar la dispersión de C_m , ya que en la membrana existen numerosas heterogeneidades que pueden dar origen a líneas de corriente tangenciales a la superficie.

El potencial de corrosión (E_{corr}) medido sobre metales con cobertura plástica es un dato termodinámico que sólo indica la tendencia del metal a corroerse ⁽²⁰⁾. No obstante, Wolstenholme ⁽¹⁾ interpretó que un desplazamiento del potencial de corrosión a valores positivos indica un aumento en la relación área catódica/área anódica por efecto de la difusión de oxígeno y agua en la interfase metal/recubrimiento. Por otro lado, el desplazamiento en sentido inverso está vinculado a un aumento de la relación área anódica/área catódica, con un aumento significativo de la velocidad de corrosión ⁽²¹⁾. Por este motivo también se lo incluye dentro de los parámetros a tener en cuenta.

Para hacer estudios comparativos entre distintos sistemas recubiertos, se analiza la variación de la capacidad de la membrana, la resistencia de los poros y el potencial de corrosión de cada uno de ellos a lo largo del tiempo.

La metodología descrita en este trabajo es la que se emplea actualmente en ensayos de pinturas y barnices a través de medidas de impedancia, en el CIDEPINT ⁽²²⁻²⁴⁾.

CORRELACIONES MATEMATICAS

Para obtener los parámetros descritos es necesario simplificar el circuito correspondiente al modelo general. Dentro de un determinado intervalo de frecuencias suficientemente altas, la impedancia que aporta C_d es pequeña, y el circuito se reduce al de la Fig. 2 (a). En cambio, en un intervalo de menores frecuencias, la

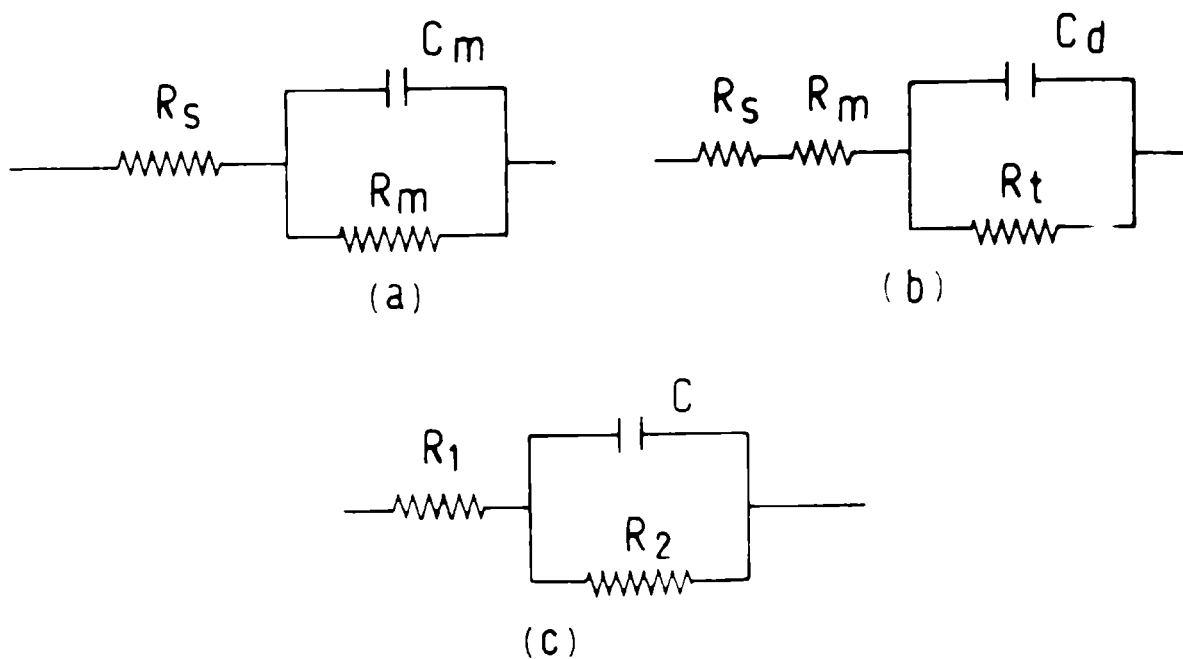


Fig. 2.- Circuitos simplificados: (a) cuando la impedancia C_d es pequeña; (b) cuando la impedancia C_m es elevada; (c) modelo utilizado en el análisis

impedancia en C_m es elevada y obtenemos el caso de la Fig. 2 (b). Para hacer el análisis matemático del problema nos referiremos al modelo general de la Fig. 2 (c).

La impedancia total del circuito de la Fig. 2 (c), expresada como número, complejo, es:

$$Z = R_1 + \frac{1}{\frac{1}{R_2} + i\omega C} = R_1 + \frac{R_2}{1 + i\omega\tau} \quad (1)$$

donde ω es la frecuencia angular (igual a $2\pi f$, con f expresada en Hz), $y = \sqrt{-1}$ y $\tau = R_2 \cdot C$.

Esta ecuación también puede escribirse en función de la componente real e imaginaria de la impedancia:

$$z = x - iy \quad (2)$$

donde:

$$x = R_1 + \frac{R_2}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

$$y = \frac{R_2 \tau \omega}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

Haciendo un reordenamiento algebraico, se obtiene:

$$\left\{ x - \left(R_1 + \frac{R_2}{2} \right) \right\}^2 + y^2 = \left(\frac{R_2}{2} \right)^2 \quad (3)$$

Esta es una ecuación similar a la de un círculo $(x - x_0)^2 + y_0^2 = r^2$, con su centro ubicado en $x_0 = R_1 + R_2/2$ e $y_0 = 0$, intersectando al eje real en R_1 y $R_1 + R_2$, como puede verse en la Fig. 3.

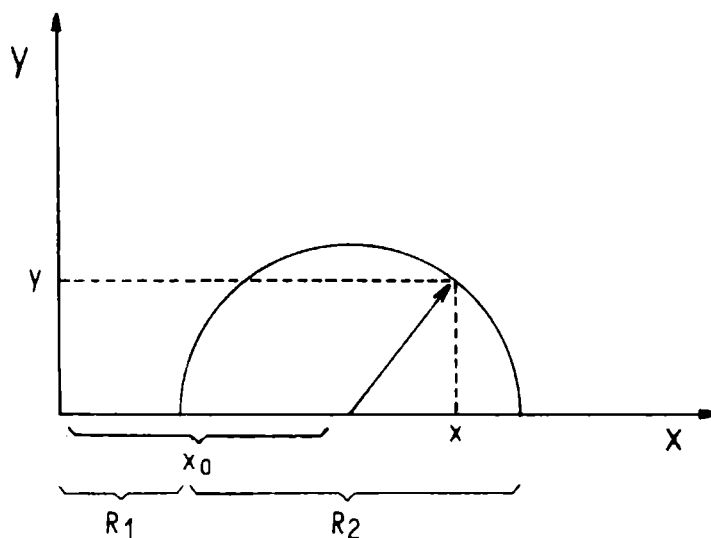


Fig. 3.- Diagrama complejo de impedancia según la ecuación (3): x , componente real de z ; y , componente imaginaria de z

Experimentalmente se comprueba, sin embargo, que el centro del semicírculo no se halla sobre el eje real. Si se sigue manteniendo la convención de que las intersecciones con el eje real valgan R_1 y $R_1 + R_2$, debe atribuirse la dispersión a la impedancia capacitiva, debiéndose modificar la ecuación (1) para obtener un arco de círculo con $y_0 \neq 0$, y obteniendo así ⁽²⁵⁾:

$$Z = R_1 + \frac{R_2}{1 + (i\omega\tau)^\beta} \quad (4)$$

donde β es un coeficiente comprendido entre 0,5 y 1. Scheider ⁽¹⁸⁾ anteriormente había llegado a la siguiente relación empírica para describir la capacidad en función de ω :

$$C = \text{cte.} \cdot \omega^{-\alpha} \quad (5)$$

donde α es una constante que toma un valor entre 0 y 0,5. Si hace-

mos $\beta = 1 - \alpha$, aplicando las transformaciones de Kramer y Kronig para sistemas electroquímicos ⁽²⁶⁾ sobre la ecuación (5), obtenemos un resultado similar al de la ecuación (4).

Es importante destacar que la constante de tiempo τ de la ecuación (4) no es la misma que en la ecuación (1), pero para asignarle un significado físico hemos mantenido el concepto del producto $R_2.C$, lo que parece estar en buena concordancia con los resultados experimentales, fundamentalmente cuando se trata de la constante $R_m.C_m$ de la membrana, con β cercano a 1, caso en que se centra el interés del presente trabajo.

Las componentes real e imaginaria de la ecuación (4) son:

$$x = R_1 + \frac{R_2 \{ 1 + (\tau\omega)^\beta \cos(\beta\pi/2) \}}{\{ 1 + (\tau\omega)^\beta \cos(\beta\pi/2) \}^2 + \{ (\tau\omega)^\beta \sin(\beta\pi/2) \}^2} \quad (6a)$$

$$y = \frac{R_2 \{ (\tau\omega)^\beta \sin(\beta\pi/2) \}}{\{ 1 + (\tau\omega)^\beta \cos(\beta\pi/2) \}^2 + \{ (\tau\omega)^\beta \sin(\beta\pi/2) \}^2} \quad (6b)$$

Reordenando se tiene la siguiente expresión:

$$\left\{ x - \left(R_1 + \frac{R_2}{2} \right) \right\}^2 + \left\{ y + \frac{R_2}{2} \frac{\cos(\beta\pi/2)}{\sin(\beta\pi/2)} \right\}^2 = \left\{ \frac{r}{2 \sin(\beta\pi/2)} \right\}^2 \quad (7)$$

En este caso los parámetros del círculo son:

$$x_0 = R_1 + R_2/2 \quad (8)$$

$$y_0 = - R_2/2 \cotg(\beta\pi/2) \quad (9)$$

$$r = \frac{R_2}{2 \sin(\beta\pi/2)}$$

La intersección inferior de esta curva con el eje real es R_1 y la superior $R_1 + R_2$. En la Fig. 4 se esquematiza esta curva.

Una vez obtenido el valor de R_2 y β , se puede calcular la capacidad C , conociendo los valores de x e y para un dado valor de

$$C = \left\{ \frac{y}{x \sin(\beta\pi/2) - y \cos(\beta\pi/2)} \right\} \cdot \frac{1/\tau}{R_2} \quad (11)$$

La expresión matemática de la impedancia difusional Z_w está

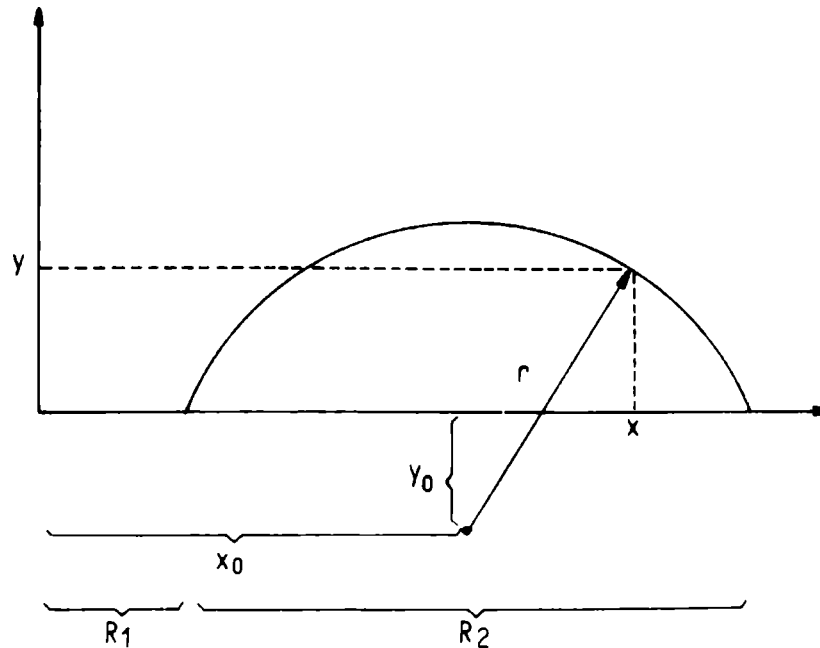


Fig. 4.- Diagrama complejo de impedancia según ecuación (7)

dada por ⁽¹⁶⁾ :

$$Z_w = \sigma \omega^{-1/2} (1 - i) \operatorname{Tgh} \left(\delta \sqrt{i \omega / \bar{D}} \right) \quad (12)$$

donde:

σ = coeficiente de Warburg ⁽¹⁷⁾.

$i = \sqrt{-1}$.

δ = espesor de la capa difusional de Nernst.

\bar{D} = valor promedio de los coeficientes de difusión de las especies que difunden.

Cuando ω es suficientemente elevado, el término que contiene la tangente hiperbólica tiende a 1, y la ecuación (12) se reduce a:

$$Z_w = \sigma \omega^{-1/2} - i \sigma \omega^{-1/2} \quad (13)$$

La ecuación (13) representa el caso comunmente observado en nuestras experiencias.

Haciendo $x' = \sigma \omega^{-1/2}$ e $y' = -\sigma \omega^{-1/2}$, que son las componentes real e imaginaria luego de haber descontado a la impedancia total los aportes correspondientes a las demás componentes del circuito, se puede determinar el coeficiente de Warburg σ por:

$$\sigma = \frac{x' + y'}{2} \omega^{1/2} \quad (14)$$

La Fig. 5 muestra un típico diagrama de impedancia complejo, cuando se tiene en cuenta el aporte de todos los elementos que conforman el modelo.

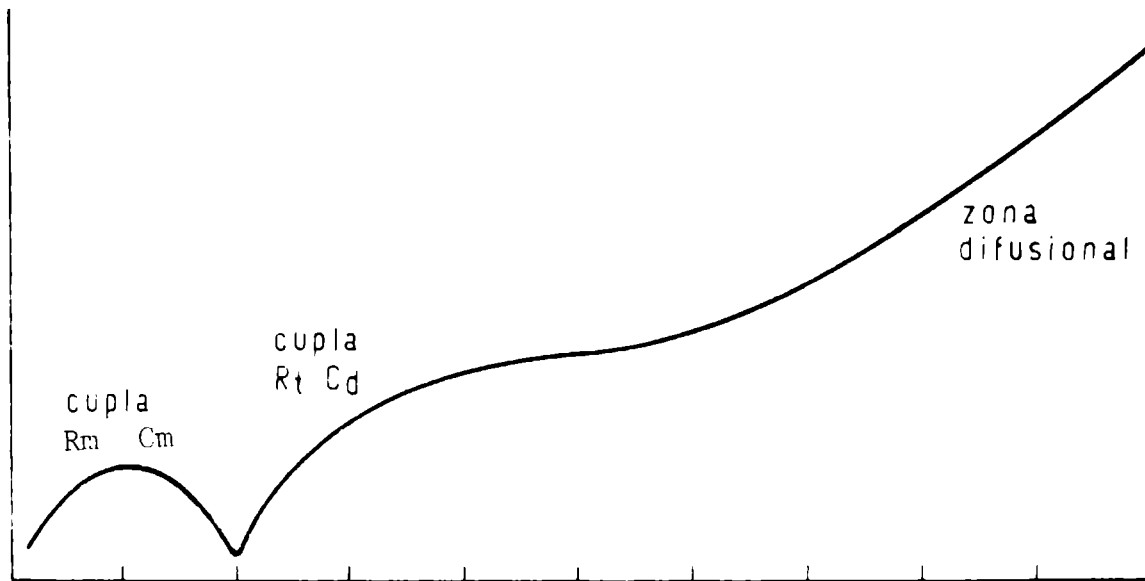


Fig. 5.- Diagrama complejo de la impedancia sobre todo el circuito de la Fig. 1

TRATAMIENTOS NUMERICOS

El dispositivo experimental permite obtener el módulo de impedancia $|Z|$ y el desfase ϕ en función de la frecuencia f de la señal aplicada. En primera instancia, es necesario transformar estos datos para asimilarlos a las variables x , y y ω .

$$X_i = |Z|_i \cos \phi_i$$

$$Y_i = |Z|_i \sin \phi_i$$

$$\omega_i = 2\pi f_i$$

Así, a partir de un ensayo sobre el sistema empleado en este

estudio, se tendrán M ternas de valores X_i, Y_i, W_i . De ellas se seleccionan aquellas N que forman parte de la cupla R-C que se desea evaluar (membrana o proceso de corrosión). Como se vio anteriormente, dicha cupla sigue la ecuación de un círculo:

$$(X_i - x_0)^2 + (Y_i - y_0)^2 = r^2$$

Para efectuar el ajuste de datos es conveniente reordenar esta expresión, de manera que sea posible aplicar el método de los cuadrados mínimos:

$$Y_i^2 + X_i^2 = (r^2 - y_0^2 - x_0^2) + (2x_0)X_i + (2y_0)Y_i$$

que también puede escribirse como:

$$U_i = a + bX_i + cY_i \quad (15)$$

donde:

$$U_i = X_i^2 + Y_i^2 \quad (16a)$$

$$a = r^2 - x_0^2 - y_0^2 \quad (16b)$$

$$b = 2x_0 \quad (16c)$$

$$c = 2y_0 \quad (16d)$$

Los coeficientes a, b y c, se obtienen minimizando la sumatoria:

$$\sum_1^N (U_i - a - bX_i - cY_i)^2$$

El error que se comete al medir el módulo de impedancia $|Z|$ es proporcional a su magnitud. Como los puntos más alejados del centro de coordenadas (es decir que tienen mayor $X_i^2 + Y_i^2$) introducen mayor error absoluto y además tienen mayor peso en la sumatoria, resulta conveniente ponderar el ajuste multiplicando cada término por un factor igual a $1/U_i$. Entonces debemos hacer:

$$\sum_1^N (1 - a/U_i - bX_i/U_i - cY_i/U_i) = \text{mínimo}$$

Finalmente, derivando esta sumatoria respecto de a, b y c e igualando cada expresión a cero, se obtiene el siguiente sistema de ecuaciones lineales:

$$a \sum 1/U_i + b \sum X_i/U_i + c \sum Y_i/U_i = N \quad (17a)$$

$$a \sum X_i/U_i + b \sum X_i^2/U_i + c \sum X_i Y_i/U_i = \sum X_i \quad (17b)$$

$$a \sum Y_i/U_i + b \sum X_i Y_i/U_i + c \sum Y_i^2/U_i = \sum Y_i \quad (17c)$$

Resolviendo el sistema y reemplazando los valores de a, b y c en (16b), (16c) y (16d), se obtiene:

$$y_0 = c/2$$

$$x_0 = b/2$$

$$r = a + x_0^2 + y_0^2$$

Como se dijo anteriormente, R_1 y $R_1 + R_2$ son, respectivamente, la intersección inferior y superior del círculo con el eje real, de donde:

$$R_1 = x_0 - \sqrt{r^2 - y_0^2} \quad (18)$$

$$R_2 = 2r - \sqrt{r^2 - y_0^2} \quad (19)$$

El valor de β se obtiene reemplazando r y R_2 en la ecuación (10):

$$\beta = \frac{2}{\pi} \text{arc sen} (R_2/2r) \quad (20)$$

Para encontrar el valor de la capacidad C se reemplazan R_2 y β en la ecuación (11) y se promedian los valores sobre los N puntos experimentales seleccionados:

$$C = \frac{1}{N} \left\{ \frac{Y_i}{X_i \text{ sen}(\beta\pi/2) - Y_i \text{ cos}(\beta\pi/2)} \right\}^{1/\beta} \cdot \frac{1}{W_i \cdot R_2} \quad (21)$$

En algunos casos no es fácil individualizar, a partir de la curva total, la contribución de cada elemento por separado. Si se conoce la impedancia de alguno de los componentes, resulta útil hacer una deconvolución de la curva para obtener la impedancia sobre los demás elementos.

Así, siendo Z_t la impedancia total en todo el circuito, Z_c la impedancia de algún elemento conocido y Z_r la impedancia del resto del circuito (es decir que no incluye a Z_c), tendremos dos casos típicos:

a) Deconvolución de circuito serie: $Z_r = Z_t - Z_c$

b) Deconvolución de circuito paralelo: $1/(1/Z_t - 1/Z_c)$

De esta manera, el circuito de la Fig. 1 se puede descomponer de acuerdo con la siguiente secuencia:

- 1) Determinación de R_s , R_m y C_m por ajuste de datos a la primera porción circular del diagrama y vs x .
- 2) Deconvolución tipo a, eliminando R_s .
- 3) Deconvolución tipo b, eliminando C_m .
- 4) Deconvolución tipo a, eliminando R_m .
- 5) Determinación de R_t y C_d por ajuste de datos a la siguiente porción circular del diagrama y vs x .
- 6) Deconvolución tipo b, eliminando C_d .
- 7) Deconvolución tipo a, eliminando R_t .

Luego de esta secuencia, es posible calcular el coeficiente de Warburg σ , usando la ecuación (14), promediando los valores sobre los P puntos seleccionados:

$$\sigma = \frac{1}{P} \sum_{i=1}^P \frac{X_i + Y_i}{2} W_i^{1/2} \quad (22)$$

METODOLOGIA DE TRABAJO

El sistema a ensayar consiste en una superficie metálica con un acabado determinado, recubierta con una membrana polimérica (barniz), sobre la que se pega un recipiente cilíndrico de material plástico capaz de contener el medio electrolítico con el que se desea realizar el ensayo. El electrodo de trabajo lo constituye aquella parte de la superficie metálica recubierta que está en contacto con el electrolito. Como contraelectrodo se utiliza un cilindro de grafito. Ambos electrodos van conectados al equipo de medida del vector impedancia, Modelo HP 4800 A. Todas las medidas se efectúan en el potencial de corrosión del sistema, que se mide usando como referencia un electrodo de calomel saturado, a través de un multímetro de alta impedancia. En la Fig. 6 se muestra el esquema del dispositivo experimental (27).

El instrumento permite obtener el módulo de impedancia $|Z|$ y el desfase ϕ variando manualmente la frecuencia f . A partir de la inmersión del electrolito en la muestra, se efectúan ensayos durante aproximadamente 60 días. Para cada ensayo se mide el potencial de corrosión (E_{CORR}) y se toman unos 20 ó 30 valores de $|Z|$, ϕ y f .

Posteriormente, los valores experimentales se ingresan en forma manual al sistema de procesamiento de datos (MEDIMP), desarrollado por los autores. A tal efecto se usa una computadora Olivetti P 6060, almacenando la información en archivos permanentes sobre discos flexibles.

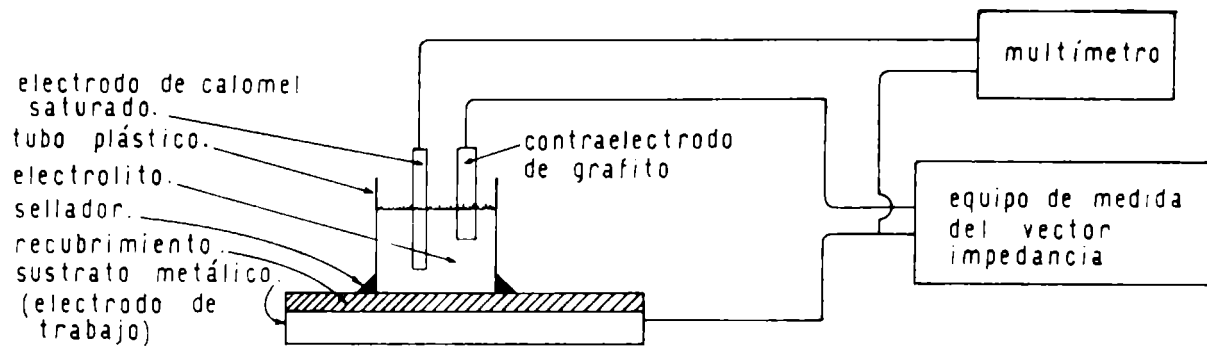


Fig. 6.- Esquema del dispositivo experimental

Para cada ensayo, efectuado en un determinado tiempo de inmersión, se hace un diagrama de Nyquist (y vs x) y eventualmente, para mayor claridad en el análisis, los diagramas de Bode ($|Z|$ vs $\log \omega$) y de fases (ϕ vs $\log \omega$). En las figuras 7 y 8 se muestran dos ejemplos de lo expuesto.

Luego se hace el ajuste de datos sobre el primer lazo del diagrama complejo, para encontrar R_s , R_m y C_m y el coeficiente β de la membrana. También es posible calcular los demás parámetros de acuerdo al procedimiento descrito en la sección anterior, cuando los procesos de corrosión y/o difusional tengan un aporte significativo y sean detectables en el ensayo.

Una forma de verificar la bondad del ajuste es superponer el gráfico experimental con la curva simulada, de acuerdo a los parámetros de ajuste, como se ve en las Fig. 9 y 10.

Es necesario aclarar que todos los ejemplos (Fig. 7 a 10) corresponden a sistemas con algún grado de deterioro, pero que sirven para ilustrar el efecto de las distintas contribuciones en la respuesta total, la que a tiempos cortos no puede ser detectada (se observa únicamente una porción del lazo correspondiente a la membrana), debido a las limitaciones que planteó el instrumental empleado.

Para analizar la evolución de la membrana en el tiempo, se grafica el potencial de corrosión (E_{corr}), la resistencia de los poros (R_m) y la capacidad de la membrana (C_m), en función del tiempo de inmersión t . En las Fig. 11, 12 y 13 se muestra como se incrementa el valor del potencial de corrosión, disminuye el valor de R_m y se mantiene prácticamente constante el valor de C_m , lo cual es un comportamiento representativo de la mayoría de los sistemas estudiados, y está en concordancia con los conceptos expresados en la primera parte de este trabajo.

NUMERO DE EXPERIMENTOS 9
 NUMERO DE MUESTRA 110
 TIEMPO DE INMERSION 12 dias
 Exp: 9 Muestra: 110 T. Im: 12 dias

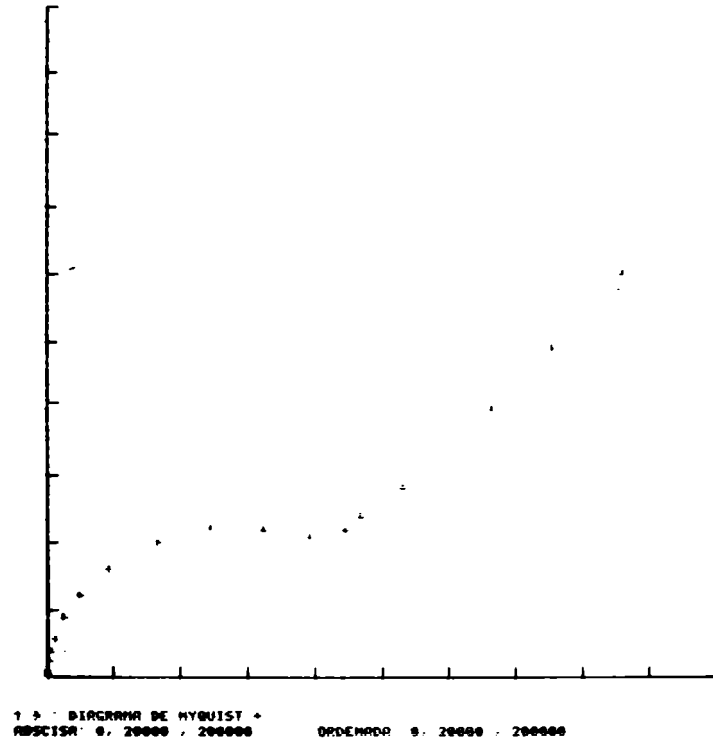


Fig. 7.- Diagrama complejo o de Nyquist para un ensayo experimental

NUMERO DE EXPERIMENTOS 9
 NUMERO DE MUESTRA 110
 TIEMPO DE INMERSION 12 dias
 Exp: 9 Muestra: 110 T. Im: 12 dias

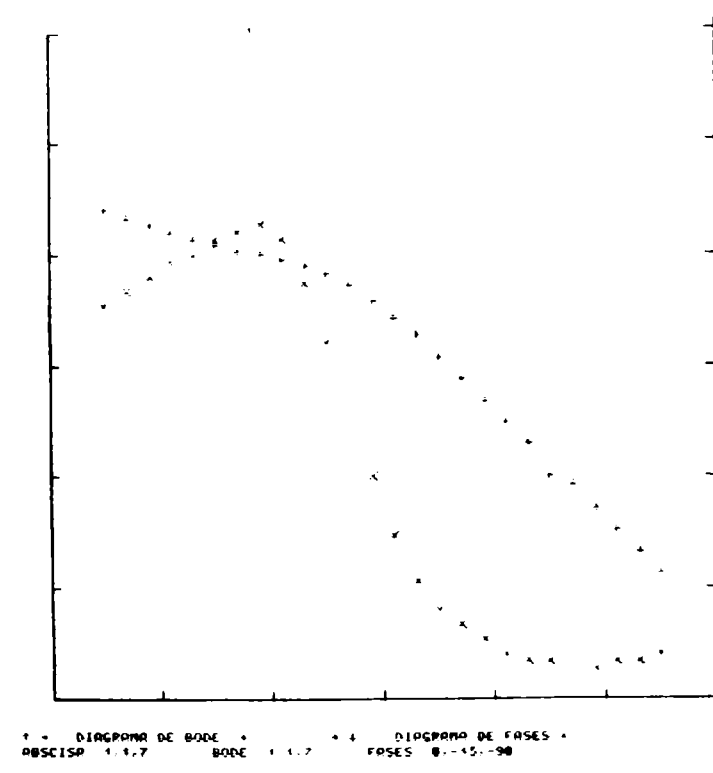
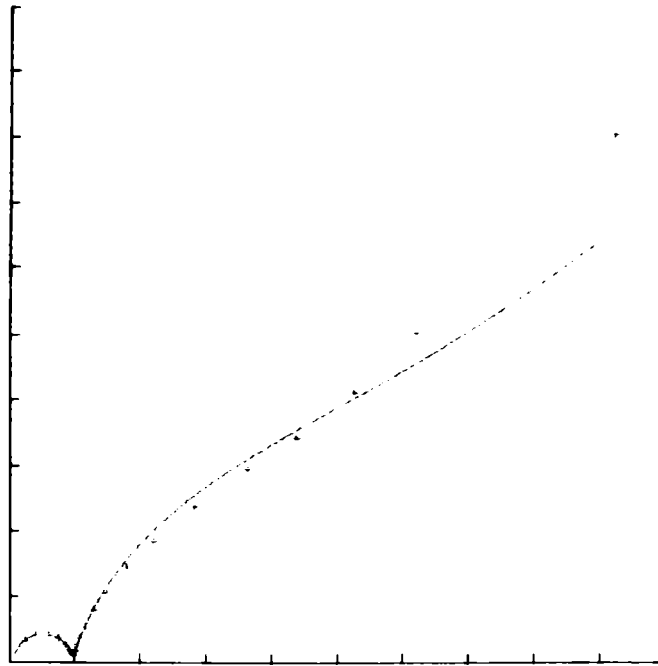


Fig. 8.- Diagrama de Bode y de fases para un ensayo experimental

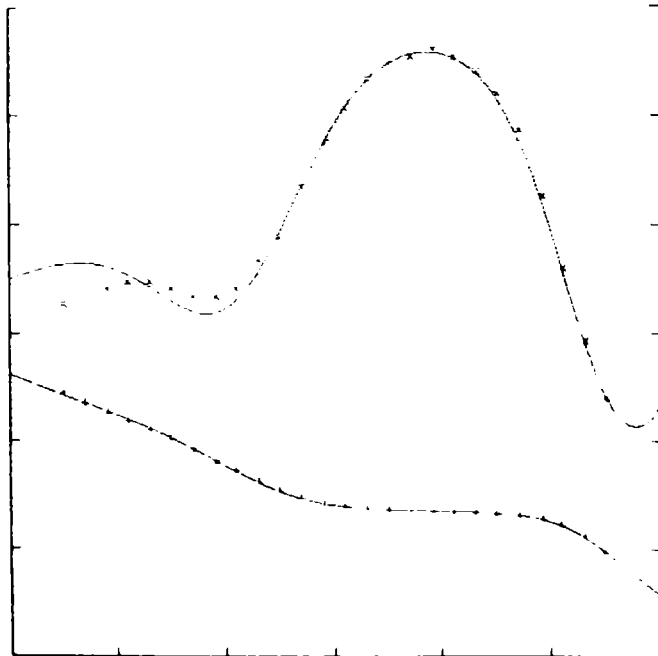
Exp: 9 Muestra: 34 T. Inv: 45 días
 R= 1.472E+01 P= 2.867E+02 P1= 1.268E+03 B= 0.960
 C= 3.367E-09 Cd= 2.281E-06 M= 7.027E+03 Bd= 0.050



1 A DIAGRAMA DE NYQUIST *
 OBSCISA 0. 225 2250 ORDENADO 0. 225 2250

Fig. 9.- Diagrama de Nyquist con superposición de puntos experimentales y curva simulada

Exp: 9 Muestra: 34 T. Inv: 45 días
 R= 1.472E+01 P= 2.867E+02 P1= 1.268E+03 B= 0.960
 C= 3.367E-09 Cd= 2.281E-06 M= 7.027E+03 Bd= 0.050



1 A DIAGRAMA DE BODE * 1 A DIAGRAMA DE FASES *
 OBSCISA 1 1 2 BODE 1 1 2 FASES 0 -15 -90

Fig. 10.- Diagrama de Bode y de fases con superposición de puntos experimentales y curva simulada

Número de Experimento 9
 Número de Muestra 31
 Eje vs tiempo
 OBSISA Min: 0 Max: 41 ORDENADO Min: 0 Max: 727
 TIPO DE GRAFICA Lineal - Lineal
 OBSISA X1: 0 X4: 45 INCL: 5
 ORDENADO Y1: 0 Y4: 900 INCL: 100

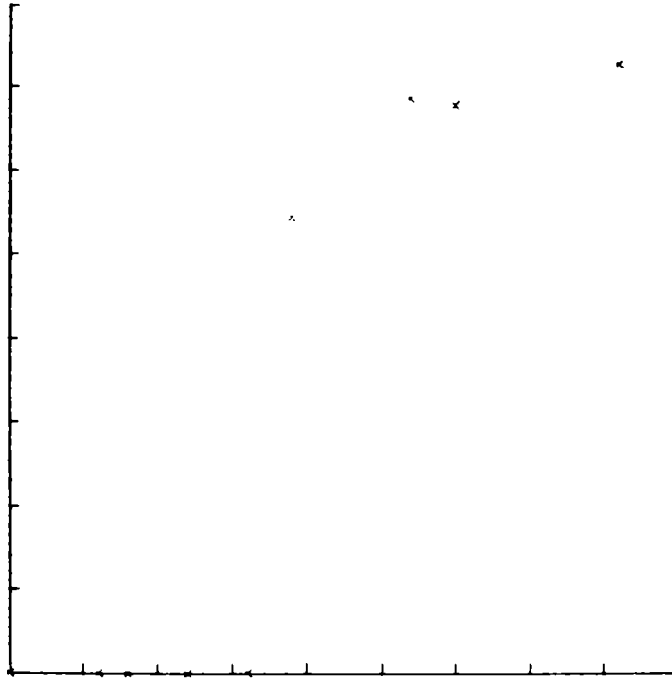


Fig. 11.- E_{corr} vs tiempo de inmersión

Número de Experimento 9
 Número de Muestra 31
 Eje vs tiempo
 OBSISA Min: 0 Max: 41 ORDENADO Min: 2.31973 Max: 7.06966
 TIPO DE GRAFICA Lineal - Log
 OBSISA X1: 0 X4: 45 INCL: 5
 ORDENADO Y1: 2 Y4: 7.5 INCL: 1.5

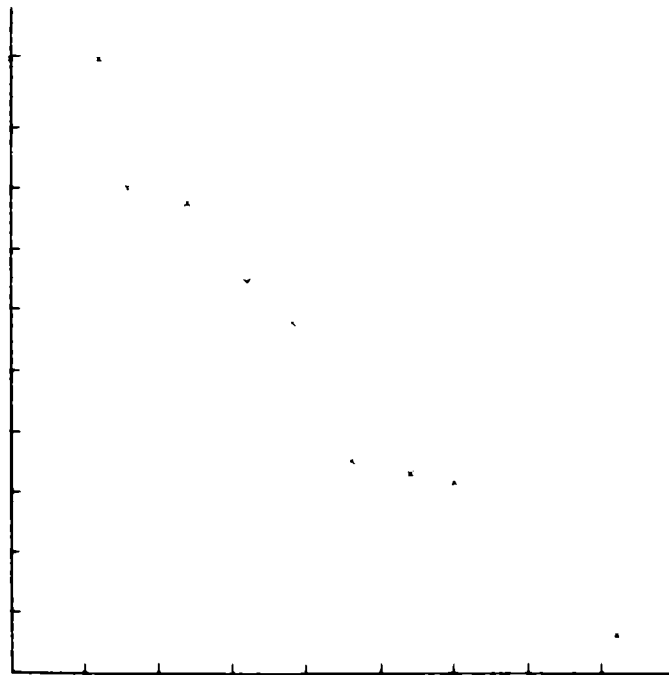


Fig. 12.- $\log R_m$ vs tiempo de inmersión

Número de Experimento 3
 Número de muestra 34
 Coeficiente de difusión $D = 10^{-6}$ cm²/seg
 OBSERVA: $R_{ms} = 0$ $R_{ms} = 44$ $R_{ms} = 44$ $R_{ms} = 44$ $R_{ms} = 44$ $R_{ms} = 44$ $R_{ms} = 44$ $R_{ms} = 44$ $R_{ms} = 44$ $R_{ms} = 44$
 TIPO DE CORROSIÓN Lineal - Log
 OBSERVA: $V_{10} = 0$ $V_{10} = 45$ $V_{10} = 45$ $V_{10} = 45$ $V_{10} = 45$ $V_{10} = 45$ $V_{10} = 45$ $V_{10} = 45$ $V_{10} = 45$ $V_{10} = 45$
 OBSERVA: $V_{10} = 0$ $V_{10} = 45$ $V_{10} = 45$ $V_{10} = 45$ $V_{10} = 45$ $V_{10} = 45$ $V_{10} = 45$ $V_{10} = 45$ $V_{10} = 45$ $V_{10} = 45$

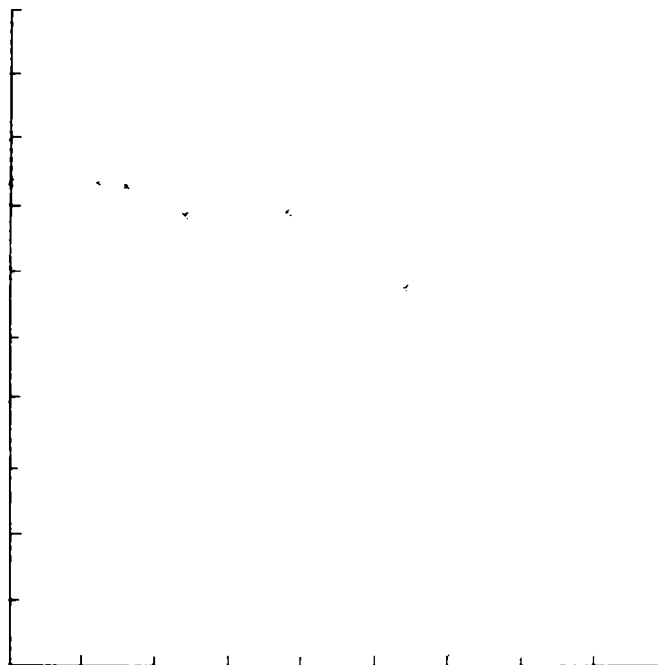


Fig. 13.- $\log C_m$ vs tiempo de inmersión

CONCLUSIONES

Se ha mencionado la importancia de estudiar el potencial de corrosión (E_{corr}), la capacidad de la membrana (C_m) y la resistencia de los poros (R_m) como parámetros representativos para la evaluación electroquímica en el tiempo de sistemas metal/recubrimiento, inmersos en una solución.

El modelo general sobre el que se basan los cálculos para conocer C_m y R_m demuestra ser suficientemente representativo, si bien la no constancia de la capacidad requiere tomar como referencia modelos que tengan en cuenta efectos disipativos que no sean atribuibles a la resistencia en paralelo.

El coeficiente β introducido en la ecuación (4) no tiene un significado físico preciso, pero, como fue demostrado en el caso de electrodos desnudos, sugiere el reemplazo de la capacidad por una red ramificada de elementos R-C. Su utilidad, por el momento queda restringida a mantener el concepto primitivo que se atribuye a la

capacidad y resistencia en paralelo.

El algoritmo de ajuste presentado, basado en el método de los cuadrados mínimos, requiere menor tiempo de ejecución que las técnicas iterativas que aparecen publicadas por otros autores. Este es un argumento especialmente válido cuando el número de ajustes a realizar es elevado y se tenga que trabajar con un procesador relativamente lento.

BIBLIOGRAFIA

- (¹) Wolstenholme, J.- *Corrosion Sci.*, 13, 521, 1973.
- (²) Leidheiser, H., Jr.- *Corrosion Control by Coatings*. Science Press, Princeton, 143, 1979.
- (³) Menges, G., Schneider, W.- *Kunststofftechnik*. 12, 265, 316, 1973.
- (⁴) Kendig, M. W., Leidheiser, H., Jr.- *J. Electrochem. Soc.*, 123, 982, 1976.
- (⁵) Macdonald, A. A., Mc Kubre, M. C. H.- *Electrochemical Impedance Techniques in Corrosion Science, Electrochemical Corrosion Testing*. ASTM STP 727, Florian Mansfeld and Ugo Bertocci Ed., American Society for Testing and Materials, 110, 1981.
- (⁶) Beaunier, L., Epelboim, I., Lestrade, J. C., Takenouti, H.- *Surf. Techn.*, 4, 237, 1976.
- (⁷) Szauner, J.- *Progr. Org. Coat.*, 10, 171, 1982.
- (⁸) Reinhardt, G., Scheller, O., Hahn, K.- *Plaste und Kautschuk*, 22, 56, 1975.
- (⁹) Scantlebury, J. D., Ho, K. N.- *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, 62, 89, 1979.
- (¹⁰) Potente, H., Braches, E.- *Adhesion*, 11, 34, 1979.
- (¹¹) Piens, M., Verbist, R.- *Corrosion Control by Organic Coatings*, NACE, 32, 1981.
- (¹²) Mansfeld, F., Kendig, M. W., Tsai, S.- *Corrosion*, 38, 478, 1982.
- (¹³) Caprani, A., Epelboim, I., Morel, Ph., Takenouti, H.- *4th. Europ. Symposium on Corrosion Inhibitors*, Ferrara, 1975.
- (¹⁴) Agar, J. N.- *Discussions Faraday Soc.*, 1, 26, 1947.
- (¹⁵) Erdey-Gruz, T.- *Kinetics of Electrode Processes*. Adam Hilger, London, 97, 1972.
- (¹⁶) Walter, G. W.- *J. Electroanal. Chem.*, 118, 259, 1981.

- (¹⁷) Cole, K. S., Cole, R.- J. Chem. Phys., 9, 341, 1941.
- (¹⁸) De Levie, R.- Electrochemical response of porous and rough surfaces. En: Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering. P. Delahay Ed., 6, 329, 1967.
- (¹⁹) Scheider, W.- J. Phys. Chem., 79, 127, 1975.
- (²⁰) Leidheiser, H., Jr.- Corrosion, 39, 189, 1983.
- (²¹) Tomashov, M. D., Mikhailovskii, Y. M., Leonov, V. V.- Corrosion, 20, 218t, 1964.
- (²²) Di Sarli, A. R., Schwiderke, E. E., Podestá, J. J.- CIDEPINT-Anales, 233, 1984.
- (²³) Di Sarli, A. R., Toneguzzo, N. G., Podestá, J. J.- Proc. 6th. Int. Congress on Marine Corrosion and Fouling, Athens, Greece, I, Marine Corrosion, 115, 1984.
- (²⁴) Schwiderke, E. E., Di Sarli, A. R., Podestá, J. J.- Evaluación electroquímica de barnices sanitarios mediante corriente alterna. II Jornadas de Corrosión, Rosario, Setiembre 1984.
- (²⁵) Kendig, M., Meyer, E., Lindberg, G., Mansfeld, F.- Corrosion Sci., 23, 1007, 1983.
- (²⁶) Van Meirhaeghe, R., Dutoit, E., Cardon, F., Gomes, W.- Electrochim. Acta, 20, 995, 1975.
- (²⁷) Di Sarli, A. R., Podestá, J. J.- Rev. Iberoam. de Corrosión y Protección, 13 (4), 15, 1982.

PINTURAS ANTIINCRUSTANTES A BASE DE RESINA
COLOFONIA Y CAUCHO CLORADO

I. INFLUENCIA DE LA COMPOSICION Y CONTENIDO DE LIGANTE

B. DEL AMO (*), C. A. GIUDICE (**), V. RASCIO (***) Y O. SINDONI

- * Miembro de la Carrera del Investigador Científico del CONICET.
- ** Responsable del Area Planta Piloto del CIDEPINT y Miembro de la Carrera del Investigador Científico del CONICET.
- *** 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, de la Society for Underwater Technology y del Comité Argentino de Ingeniería de los Recursos Oceánicos.

SUMMARY*

The objective of this paper is to establish the raft trial behaviour of different antifouling paints based on WW rosin and chlorinated rubber R-20.

The influence of WW rosin/chlorinated rubber ratio, binder percentage in the composition and also dry film thickness were studied.

The experimental results of acid value and dissolution specific rate of binders extracted from paints (V_f), multiplied by the respective binders fractions (L), showed a direct proportionality with the rosin content in the formulation, both considering binders of the same WW rosin/chlorinated rubber ratio or equal binder fraction in the composition.

The values of antifouling efficiency were statistically treated according to the factorial design $5 \times 6 \times 2$.

However, due to the significant influence showed by film thickness on paints bioactivity (E_2 better than E_1) for 18 months immersion, an individual analysis for each thickness was made.

Sample of greatest efficiency applied with the thickness E_1 (55-60 μm) and for 18 months immersion was elaborated with 25.9 % of binder and with the WW rosin/chlorinated rubber ratio 1/1, by weight.

The test of samples applied with the thickness E_2 (100 - 120 μm), for the same immersion period, permitted to establish that the best sample was that elaborated with 40.7 % of binder and also that the WW rosin/chlorinated rubber 2/1 ratio was the most satisfactory one.

It is important to mention the great significance that acquire the value $V_f \cdot L$ since it presented, during the useful life of the paints, a significative correlation with the bioactivity.

In raft trial, during 18 months, samples elaborated with binders of low dissolution rate ($V_f \cdot L$ lesser than $2.5 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$) and applied with both dry film thicknesses, exhibited a poor toxic efficiency (fixation greater than 1), attributable to a low toxicant lixiviation, due to a poor matrix dissolution.

Laboratory test made on dry films of samples exposed on the raft showed a high cuprous oxide concentration. The reduced leaching rate permitted the intense fouling fixation.

By the other hand, and also for 18 months immersion, the binders of 2.5 and 3.5 $\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$ dissolution rate provided paints with satisfactory biocidal characteristics (fixation 1 or lesser than 1), for the two thicknesses employed.

However, the experimental results showed different behaviour of the paints elaborated with binders of high dissolution rate (greater than $3.5 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$). For 18 months immersion, the samples with 100 - 120 μm thickness fulfilled the test requirement above mentioned, while in those with 55-60 μm thickness, an abundant fouling fixation was registered. It is important to remark that in these paints was observed a quick waste of the film, which conduced, in the case of panels with lower thickness of antifouling paint, to an accelerated exhaustion of the film after 12 months immersion. This was corroborated by the reduced thickness of the residual film and for the very low content of toxicant remaining.

* Del Amo, B., Giúdice, C. A., Rascio, V. & Sindoni, O.- Antifouling paints based on WW rosin and chlorinated rubber. Influence of binder composition and content. CIDEPINT-Annals, 77, 1986.

INTRODUCCION

La superficie de las estructuras fijas o móviles sumergidas en agua de mar es fuertemente colonizada por organismos vegetales y animales ("fouling" o incrustaciones biológicas), lo que puede contribuir al deterioro por corrosión, producir una pérdida de eficiencia, aumentar el consumo de combustible en el caso de embarcaciones, etc.

Los métodos que se utilizan para la prevención de estas incrustaciones se basan fundamentalmente en el empleo de pinturas antiincrustantes o antifouling. Estos productos liberan tóxicos con una velocidad determinada, formándose una capa laminar sobre la superficie pintada y actuando sobre los organismos animales y vegetales citados en su estado larval. Cualquiera que sea la condición que se presente en servicio, estas pinturas deberán tener permanentemente características de bioactividad adecuadas.

En una pintura antiincrustante de tipo matriz soluble se disuelven simultáneamente tóxico y ligante; esto permite que nuevas partículas de material biocida, que inicialmente se encontraban en el interior de la película, queden en contacto con el agua de mar. La velocidad de liberación del tóxico, aspecto éste que influye directamente sobre la bioactividad de la pintura antiincrustante, depende de su contenido en la película y también de la solubilización de la matriz. Las pinturas eficaces deben proporcionar una concentración adecuada de tóxico en la interfase película/agua de mar, para impedir la fijación del "fouling".

El objetivo de este trabajo es establecer el comportamiento en ensayos en balsa de diferentes formulaciones antiincrustantes preparadas con ligantes a base de resina colofonia (rosin WW) y caucho clorado (R-20).

COMPOSICION DE LAS MUESTRAS

Teniendo en cuenta experiencias realizadas previamente (1, 2, 3, 4) se seleccionó el óxido cuproso como tóxico fundamental, empleando un único contenido porcentual en volumen en todas las formulaciones; se utilizó óxido de cinc como tóxico de refuerzo, en una proporción del 10 por ciento en peso con respecto al anterior y carbonato de calcio como extendedor. El contenido de este último fue función de la cantidad de ligante utilizado.

COMPOSICION DE LAS PINTURAS ANTINCORUSTANTES (g/100 g) Y FIJACION DE "FOULING" •
 TABLA I

Pintura	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Oxido cuproso	28,0	29,3	31,0	32,4	33,8	34,9	28,0	29,3	31,0	32,4	33,8	34,9	28,0	29,3	31,0
Oxido de cinc	2,8	2,9	3,1	3,2	3,4	3,5	2,8	2,9	3,1	3,2	3,4	3,5	2,8	2,9	3,1
Carbonato de calcio	51,7	45,3	37,7	30,8	23,9	18,3	51,7	45,3	37,7	30,8	23,9	18,3	51,7	45,3	37,7
Resina colofonia	8,8	11,6	14,8	17,8	20,8	23,2	7,7	10,1	12,9	15,5	18,1	20,3	6,1	8,1	10,3
Caucho clorado R-20	4,4	5,8	7,4	8,9	10,4	11,6	5,2	6,8	8,6	10,4	12,2	13,6	6,1	8,1	10,3
Parafina clorada 42 %	2,2	2,9	3,7	4,5	5,2	5,9	2,5	3,4	4,4	5,3	6,1	6,8	3,2	4,1	5,3
Aditivos	2,1	2,2	2,3	2,4	2,5	2,6	2,1	2,2	2,3	2,4	2,5	2,6	2,1	2,2	2,3

Fijación de "fouling"	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
7 meses	0	0	0	0	0-1	1	0-1	0	0	0	0-1	1	0-1	0	0
12 meses	0-1	0	1	1	2	3	1-2	0-1	0	1	2	2-3	1-2	1	0
18 meses	1-2	0-1	0-1	2-3	3-4	5	3	1-2	0	1-2	3-4	4-5	3-4	2	0-1

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

La composición de las muestras diseñadas se indica en las Tablas I y I (cont.).

VARIABLES ESTUDIADAS

Se estudiaron las que se detallan a continuación.

1. INFLUENCIA DE LA RELACION RESINA COLOFONIA/CAUCHO CLORADO

La resina colofonia en el ligante ejerce una importante contribución a la acidez del mismo, por el alto contenido de materiales saponificables que posee. A fin de obtener ligantes de diferente velocidad de disolución en agua de mar, se consideraron composiciones con contenido creciente de caucho clorado (R-20). En este trabajo se utilizaron las siguientes relaciones resina colofonia/caucho clorado: 2/1; 1,5/1; 1/1; 1/1,5; 1/2, en peso. La acidez y la velocidad de disolución disminuyen a medida que se reduce el contenido de resina colofonia en la formulación.

2. CONTENIDO DE LIGANTE EN LA PINTURA

A fin de evaluar la influencia de esta variable para cada relación resina colofonia/caucho clorado mencionada, se seleccionaron seis contenidos porcentuales de ligante en la composición: 15,4; 20,3; 25,9; 31,2; 36,4 y 40,7, calculados en peso sobre los sólidos totales de la misma.

Estas distintas fracciones en la pintura permiten definir dos coeficientes experimentales, dados respectivamente por el producto de las mencionadas fracciones y el índice de acidez del ligante en un caso, y la velocidad específica de disolución del ligante en el otro. Estos coeficientes adquieren significativa importancia pues permiten evaluar la influencia de esta variable sobre la bioactividad de la pintura.

3. ESPESOR DE PELICULA SECA

La diferente velocidad de disolución de la película de las distintas muestras preparadas, atribuible a la diversa composición y contenido de ligante, origina durante el empleo de las pinturas en servicio una variable reducción de espesor de la película aplicada.

En virtud de lo expuesto precedentemente se prepararon paneles con espesores de 55-60 μm y con 100-120 μm de película seca, a fin de poder comparar sus características.

TABLA I (cont.)
 COMPOSICIÓN DE LAS PINTURAS ANTIINCRUSTANTES (g/100 g) Y FIJACIÓN DE "FOULING" *

Pintura	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Oxido cuproso	32,4	33,8	34,9	28,0	29,3	31,0	32,4	33,8	34,9	28,0	29,3	31,0	32,4	33,8	34,9
Oxido de cinc	3,2	3,4	3,5	2,8	2,9	3,1	3,2	3,4	3,5	2,8	2,9	3,1	3,2	3,4	3,5
Carbonato de calcio	30,8	23,9	18,3	51,7	45,3	37,7	30,8	23,9	18,3	51,7	45,3	37,7	30,8	23,9	18,3
Resina colofonia	12,4	14,5	16,2	4,7	6,2	8,0	9,6	11,2	12,5	3,8	5,1	6,4	7,7	9,0	10,1
Caucho clorado R-20	12,4	14,5	16,2	7,1	9,4	12,0	14,4	16,8	18,8	7,6	10,2	12,9	15,4	18,0	20,2
Parafina clorada 42 %	6,4	7,4	8,3	3,6	4,7	5,9	7,2	8,4	9,4	4,0	5,0	6,6	8,1	9,4	10,4
Aditivos	2,4	2,5	2,6	2,1	2,2	2,3	2,4	2,5	2,6	2,1	2,2	2,3	2,4	2,5	2,6

Fijación de "fouling"	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
7 meses	0	0	0-1	1	0	0	0	0-1	0	0-1	0-1	0	0	0-1	0-1
12 meses	0	1-2	2	3	1-2	0-1	0	1-2	2	2-3	1-2	1	0	1-2	2
18 meses	0-1	2-3	3-4	5	2-3	1	0-1	2-3	4	5	2-3	1-2	0-1	2-3	3

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

PARTE EXPERIMENTAL

1. PREPARACION DE LAS MUESTRAS

En trabajos anteriores (⁵, ⁶) se estudiaron las variables operativas que afectan la dispersión de los pigmentos de las pinturas antiincrustantes, y se evaluó la eficiencia de dichos procesos, utilizando molinos de bolas de diferente capacidad.

En el presente estudio se han empleado equipos con ollas de 3,3 litros. La carga del molino y las condiciones operativas se indican en un trabajo previo (³).

La preparación de las muestras de pintura se efectuó incorporando al vehículo el carbonato de calcio y el óxido de cinc y realizando la dispersión durante 24 horas; finalizada esta etapa se agregó el óxido cuproso, extendiendo el tiempo de dispersión durante 3 horas más.

Finalmente corresponde señalar que cada una de las muestras fue elaborada por duplicado.

2. ENSAYOS MECANICOS

Para determinar las características de la película de las diferentes muestras, se realizaron por triplicado los siguientes ensayos sobre cada una de las muestras: elongación con mandril cónico (ASTM D-522-41), adhesión con Elcometer 106 y resistencia a la abrasión con Taber Abraser (ASTM D-1044-78, 500 vueltas, 500 g de carga y abrasivo CS 10).

En los diferentes ensayos se emplearon chapas de acero SAE 1010, arenadas a A Sa 2 ¹/₂ (especificación SIS 05 59 00/67), con una rugosidad máxima (R_m) de 40 µm. El espesor de las chapas mencionadas fue de 0,5 mm para el ensayo de elongación y de 1,8 mm para los de adhesión y resistencia a la abrasión.

Previo a la aplicación de las pinturas antiincrustantes, las probetas fueron protegidas con una pintura anticorrosiva de alta resistencia a base de tetroxicromato de cinc y con un vehículo a base de caucho clorado/barniz fenólico (relación 1/1). Se obtuvo una película seca de 20-25 µm de espesor. Luego de 24 horas de secado, se aplicaron con pincel las muestras experimentales, alcanzándose un espesor de 25-30 µm de película seca. El tiempo de secado, antes de realizar los ensayos mecánicos mencionados, fue de 24 horas.

La aplicación de las pinturas y los ensayos de laboratorio se efectuaron bajo condiciones controladas de temperatura (20 ± 2 °C) y humedad relativa (70 ± 5 %).

3. VELOCIDAD DE DISOLUCIÓN E ÍNDICE DE ACIDEZ DE LOS LIGANTES

A cada uno de los ligantes recién elaborados se le determinó por triplicado la velocidad de disolución y el índice de acidez (V_i e I_i ; respectivamente). Las mismas determinaciones fueron realizadas sobre los ligantes extraídos de las pinturas, luego de la separación de los pigmentos (V_f e I_f , respectivamente).

Las técnicas seleccionadas para las determinaciones han sido detalladas en trabajos previos (⁶, ⁷).

4. DETERMINACION DEL PODER BIOCIDIA EN ENSAYOS EN Balsa

A fin de evaluar el comportamiento tóxico de las pinturas en el medio natural, se efectuó un ensayo de 18 meses de inmersión en la balsa fondeada en la Base Naval Puerto Belgrano ($38^{\circ}54' S$; $62^{\circ}06' W$), zona de la cual se conocen las condiciones hidrológicas y biológicas por trabajos previos realizados por Bastida y colaboradores (⁸, ⁹, ¹⁰, ¹¹, ¹²).

En esta experiencia se emplearon también chapas de acero SAE 1010, pero de 20 x 30 cm y 3 mm de espesor, con una preparación de superficie similar a la utilizada para los ensayos de laboratorio. Sobre dichas chapas se aplicó la pintura anticorrosiva antes mencionada, con un espesor de 180 μm . Luego se pintaron las muestras de pintura antiincrustante alcanzándose dos espesores de película diferentes: 55-60 μm y 100-120 μm . En todos los casos la aplicación se realizó con pincel, con un intervalo de 24 horas entre manos; el tiempo de secado de la capa antiincrustante, previo a la inmersión, fue de 48 horas.

Los paneles pintados fueron dispuestos verticalmente en los bastidores de la balsa, a una profundidad entre 30 y 60 cm.

Con el objeto de establecer la bioactividad de las pinturas tóxicas se realizaron observaciones luego de 7, 12 y 18 meses de inmersión. Paralelamente se efectuaron controles fotográficos a fin de comparar la fijación con registros patrón y ajustar los diferentes valores al final de la experiencia.

RESULTADOS

1. ENSAYOS MECANICOS

Todas las muestras de pintura presentaron valores satisfactorios en los ensayos de elongación (mínimo 14,2 %; máximo, 30,2 %), adhesión (4 kg/cm²; 13 kg/cm²) y resistencia a

la abrasión (287,0 mg; 101, 6 mg), realizados sobre la película de las diferentes muestras.

Por su parte, la pintura anticorrosiva empleada en la experiencia exhibió un valor de elongación de 31,5 % y de adhesión al sustrato metálico de 14 kg/cm².

2. VELOCIDAD DE DISOLUCIÓN E ÍNDICE DE ACIDEZ

Una solución de resina colofonia en una mezcla neutralizada de aguarrás mineral/tolueno (1/1 en peso) requirió para su neutralización 150 mg de hidróxido de potasio por gramo de resina; el caucho clorado y la parafina clorada requirieron, respectivamente, 2,0 y 6,0 mg/g. Los resultados obtenidos para los ligantes recién elaborados fueron los esperados de acuerdo con la composición de cada vehículo.

El índice de acidez de los ligantes extraídos de las pinturas (I_f) presentó una significativa reducción con respecto al inicial (I_i), lo que corresponde a un menor consumo de hidróxido de potasio (Tabla II).

En lo referente a la velocidad específica de disolución de los ligantes recién elaborados (V_i), los valores experimentales indican un descenso de la misma a medida que disminuye la relación resina colofonia/caucho clorado. La velocidad específica de disolución de los ligantes extraídos de las pinturas (V_f) es también sensiblemente menor que la registrada para el ligante antes de la dispersión de los pigmentos, como se indica en la misma tabla citada en el párrafo anterior.

El mencionado descenso de los valores del índice de acidez y de la velocidad de disolución de los ligantes extraídos de las pinturas con respecto a los recién elaborados son atribuibles a la reacción de neutralización entre los ácidos resínicos de la resina colofonia y los cationes divalentes presentes, y que se produce durante la dispersión de los pigmentos (⁶, ¹³). El contenido de resina colofonia no combinada, remanente luego del proceso de elaboración, se indica en la Tabla II.

Los valores citados del índice de acidez y de la velocidad de disolución de los ligantes extraídos de las pinturas, multiplicados por las respectivas fracciones en peso de ligante ($I_f \cdot L$ y $V_f \cdot L$, respectivamente) muestran una proporcionalidad directa con el contenido de resina colofonia de la formulación, ya sea considerando ligantes de igual relación resina colofonia/caucho clorado o bien con igual fracción de ligante en la composición (Fig. 1 y 2, respectivamente).

El análisis simultáneo de las citadas figuras permite establecer que existe una directa proporcionalidad entre el índice de acidez y la velocidad de disolución de los ligantes extraídos de

TABLA II

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Pintura.....															
I_i (mg KOH/g).....	87,1	87,1	87,1	87,1	87,1	87,1	76,7	76,7	76,7	76,7	76,7	76,7	62,0	62,0	62,0
I_f (mg KOH/g).....	38,4	41,3	44,3	47,1	50,5	54,1	32,8	35,7	38,2	40,0	43,3	46,7	27,4	30,1	31,6
V_i ($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{d}\cdot\text{fa}^{-1}$).....	15,4	15,4	15,4	15,4	15,4	15,4	13,8	13,8	13,8	13,8	13,8	13,8	12,3	12,3	12,3
V_f ($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{d}\cdot\text{fa}^{-1}$).....	12,0	12,2	12,4	12,6	12,7	12,9	11,3	11,4	11,5	11,7	11,8	12,0	10,7	10,8	10,8
Colofonia* (%).....	3,8	5,4	7,4	9,5	11,9	14,3	3,2	4,6	6,2	8,0	10,1	12,1	12,6	3,8	5,1
Pintura.....															
I_i (mg KOH/g).....	62,0	62,0	62,0	48,5	48,5	48,5	48,5	48,5	48,5	39,6	39,6	39,6	39,6	39,6	39,6
I_f (mg KOH/g).....	33,8	37,0	38,9	20,8	23,0	24,9	26,4	28,7	30,4	18,1	20,2	21,0	22,2	24,0	25,4
V_i ($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{d}\cdot\text{fa}^{-1}$).....	12,3	12,3	12,3	11,0	11,0	11,0	11,0	11,0	11,0	10,4	10,4	10,4	10,4	10,4	10,4
V_f ($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{d}\cdot\text{fa}^{-1}$).....	10,9	11,0	11,0	10,0	10,1	10,2	10,3	10,3	10,4	9,7	9,8	9,9	10,0	10,1	10,1
Colofonia* (%).....	6,6	8,5	10,0	2,0	2,9	4,0	5,1	6,5	7,7	1,6	2,4	3,2	4,1	5,2	6,2

* Resina colofonia no combinada remanente después del proceso de dispersión de los pigmentos, expresada sobre sólidos de la pintura

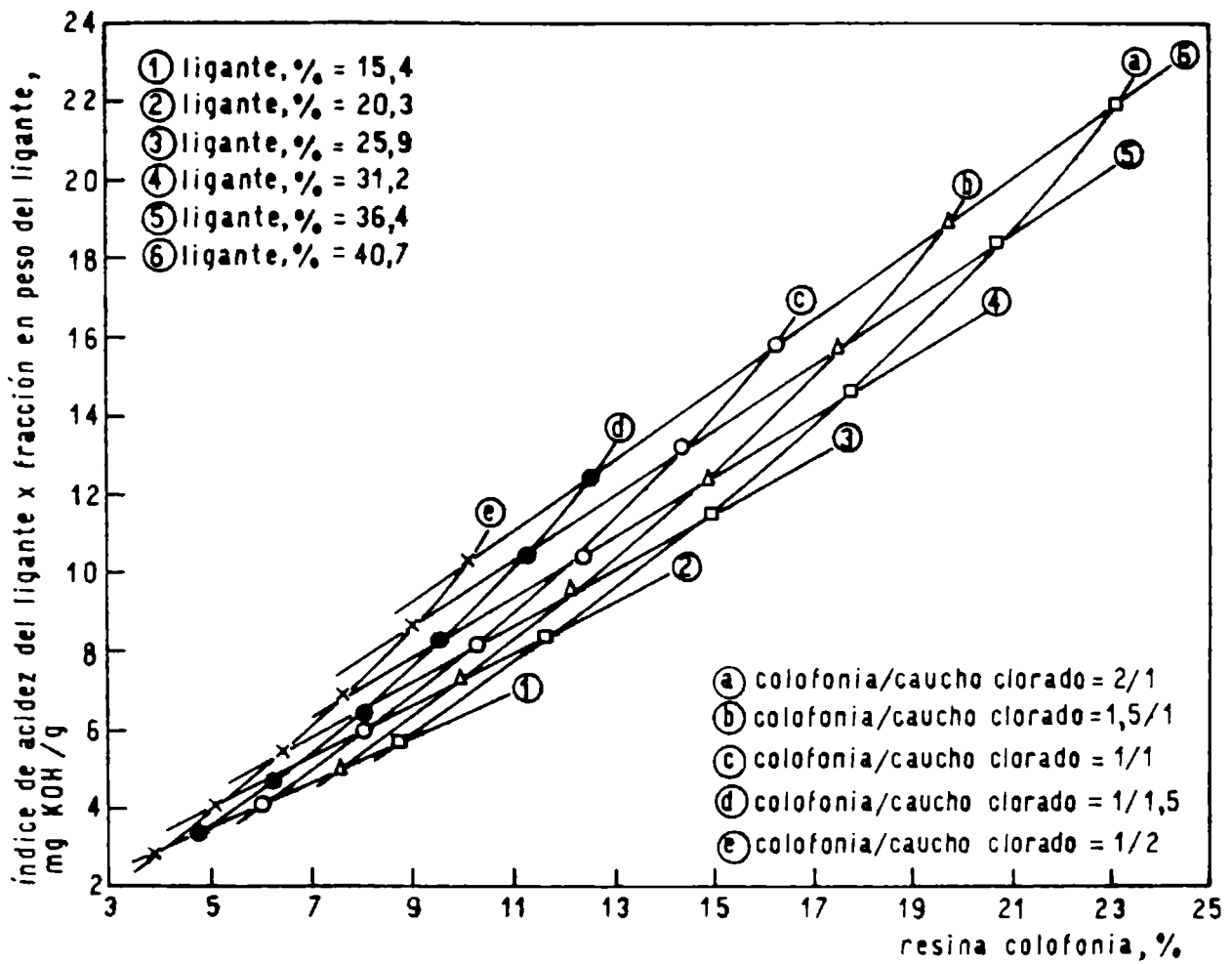


Figura 1

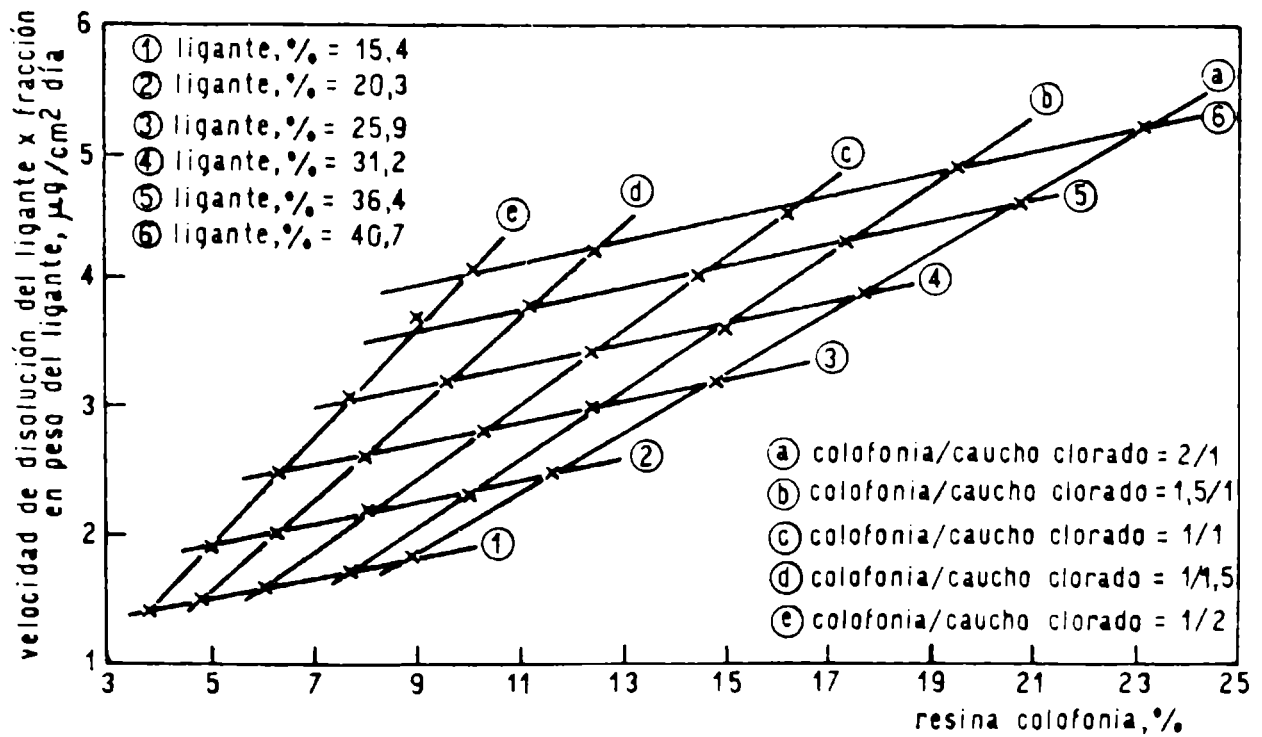


Figura 2

las pinturas; esto último está ratificado por el elevado coeficiente de correlación calculado (¹⁴), que alcanza en este caso el valor 0,93. Igualmente este tipo de vinculación se registra entre el índice de acidez y la velocidad de disolución de los ligantes recién elaborados (coeficiente de correlación 0,96).

3. PODER BIOCIDA DETERMINADO MEDIANTE ENSAYOS EN BALSA

Para el juzgamiento de los resultados, desde el punto de vista de la protección antiincrustante ejercida por las muestras durante el período de inmersión, se empleó la escala ya citada en publicaciones anteriores, que varía desde 0 (superficie no incrustada, 100 % de efectividad de la pintura) hasta 5 (panel totalmente incrustado, 0 % de eficiencia). Los resultados, luego de inspecciones realizadas a los 7, 12 y 18 meses de inmersión, se presentan en las Tablas III y IV. En ellas el valor de fijación 1 (poco o raro, 80 % de eficiencia), fue establecido como límite máximo aceptable para que una pintura antiincrustante pueda ser considerada como eficaz.

Los valores obtenidos se trataron estadísticamente según un diseño factorial del tipo 5x6x2 (30 muestras aplicadas con dos espesores distintos, es decir 60 combinaciones diferentes); cada combinación incluyó réplicas.

Para el mayor tiempo de inmersión, es decir 18 meses y con los valores de las Tablas III y IV, expresados en términos de eficiencia, y a los que se le restó 50 a cada resultado experimental (dicho valor está cerca del promedio general de efectividad), se realizó el cálculo de la suma de los cuadrados y los grados de libertad de cada efecto. Dividiendo cada suma de cuadrados por el número de grados de libertad correspondiente se obtuvo la columna "varianza estimada" (Tabla V).

Se acepta la hipótesis cero de que todos los efectos citados en la Tabla V son iguales a cero, de modo que todas las estimaciones de la varianza serían independientes y se referirían a la misma cantidad estimada por la varianza residual, es decir la magnitud del "error experimental".

Si la varianza de las fuentes citadas es tanto mayor que la basada en el error residual (experimental), la prueba de F indica que la razón de las varianzas observada es muy poco probable que haya ocurrido por azar. Si la prueba de F da un resultado positivo, la hipótesis cero cae. Se hará evidente que, en tal caso, la varianza no es simplemente proveniente del error experimental, sino de esa varianza más una variación adicional introducida por el hecho de que la modificación en el diseño fue significativa.

Se deduce que la interacción de segundo orden (ELR) da una razón de varianzas de 2,6 ($F = 124,55/48,33$) para 20 y 60 grados de libertad. La consulta de la tabla respectiva (¹⁵) prueba que es significativa, ya que la misma muestra una razón de varianzas de 2,2 al nivel 1 %.

Dado que la interacción de segundo orden es significativa, también lo son las interacciones de primer orden (EL, ER y LR) y los efectos principales (E, L, R). Las pruebas de F realizadas así lo demuestran (Tabla V).

Para interpretar los resultados experimentales es necesario considerar los efectos principales. Los valores medios son los siguientes:

L_1	L_2	L_3	L_4	L_5	L_6
- 35,5	- 1,0	31,0	30,0	14,5	6,0
R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	
9,2	8,8	10,4	5,0	4,2	
	E_1		E_2		
	- 1,7		16,7		

donde cada valor de los efectos L, R y E son el promedio de 20, 24 y 60 elementos. En consecuencia, se deduce que para alcanzar la mejor bioactividad en una experiencia en balsa durante 18 meses de inmersión, en el área elegida para este estudio, se debe seleccionar el ligante L_3 (25,9 % de ligante en peso sobre los sólidos de la pintura), la relación R_3 (resina colofonia/caucho clorado 1/1) y aplicar las pinturas con el espesor E_2 (100-120 μm de película seca).

Sin embargo, dada la significativa influencia que presentó el espesor de película E sobre la eficiencia de las muestras al cabo de 18 meses, se consideró necesario realizar un análisis separado por espesor.

En consecuencia, se calcularon nuevamente la suma de cuadrados, los grados de libertad y posteriormente la "varianza estimada" para cada uno de los efectos ya mencionados y en forma individual para cada nivel de E (Tabla VI). Previamente, y a fin de facilitar los cálculos, se le restó 40 y 60 a cada valor experimental para los niveles E_1 y E_2 , respectivamente. En la tabla citada se indica que para ambos espesores E, la interacción par RL es significativa y en consecuencia también lo son los factores R y L.

Para interpretar los resultados se consideran ahora los efectos principales, para cada nivel de efecto E. Las muestras experimentales aplicadas con un espesor de película E_1 (55-60 μm) y

TABLA III
 FIJACION DE "FOULING": MUESTRAS CON 50-60 µm DE ESPESOR DE PELICULA ANTIINCRUSTANTE

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Pintura.....															
7 meses.....	0-1	0	0	0	0-1	1	0-1	0-1	0	0	0-1	1	0-1	0-1	0
	1	0-1	0	0	1	1	1	0	0	0	1	1	1	0	0
12 meses.....	2	0-1	0	0-1	1-2	2-3	1-2	0-1	0	0-1	1-2	2-3	1-2	1	0
	1-2	1	0-1	1	2	3	2	1	0-1	1	2	3	2	1	0
18 meses.....	3-4	1-2	0-1	2-3	3-4	4-5	3-4	2	0	1-2	3-4	5	3-4	2	1
	3-4	2	1	3	4	5	3	1-2	0-1	2	4	4-5	4	2	0-1
Pintura.....	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
7 meses.....	0	0-1	0-1	1	0	0	0	0-1	0	0-1	0-1	0	0	0-1	0-1
	0	0	0-1	1	0-1	0	0	0	0-1	0-1	0	0	0	0	1
12 meses.....	0	1-2	2	2-3	1-2	0-1	0	1-2	2	2-3	1-2	1	0	1-2	2
	0-1	2	2	3	2	0-1	0	2	2-3	3	2	1-2	0-1	2	2-3
18 meses.....	0-1	2-3	4	5	2-3	1	0-1	2-3	4	4-5	2-3	1-2	0-1	2-3	3
	1	2-3	3-4	5	3	0-1	0	3	4-5	5	2-3	2	0-1	3	3-4

Clave de la tabla: 0, sin fijación (100 % de eficiencia); 0-1, muy poco (90 %); 1, poco (80 %); 2, escaso (60 %); 3, regular (40 %); 4, mucho (20 %); 5, panel totalmente incrustado (0 % de eficiencia)

E_2 (100-120 μm) presentan valores medios de:

	L_1	L_2	L_3	L_4	L_5	L_6
Nivel E_1 :	- 21,0	17,0	43,0	36,0	- 2,0	- 23,0
Nivel E_2 :	- 50,0	- 19,0	19,0	24,0	31,0	35,0
	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	
Nivel E_1 :	2,5	8,3	15,0	7,5	8,3	
Nivel E_2 :	15,8	9,2	5,8	2,5	0	

donde cada uno de los efectos L y R son el promedio de 10 y 12 elementos, respectivamente.

En consecuencia, se deduce que las muestras de mayor eficiencia, aplicadas con un espesor de película E_1 , luego de 18 meses de inmersión, se elaboraron con el ligante L_3 (25,9 % de ligante en peso sobre los sólidos de la pintura) y con la relación R_3 (resina colofonia/caucho clorado 1/1). Igual conclusión se había obtenido analizando todos los efectos simultáneamente. Considerando el efecto L, en orden de importancia a la relación L_3 , le siguieron luego L_4 , L_2 , L_5 y L_1 y, finalmente, L_6 . Con respecto al efecto R, en los niveles siguientes a R_3 , deben considerarse R_2 y R_5 (similar comportamiento), luego R_4 y posteriormente R_1 .

En lo referente al ensayo de las muestras aplicadas con el nivel E_2 (100-120 μm) para igual período de inmersión, se concluye que el mejor ligante fue el L_6 (40,7 % sobre sólidos de la pintura) y que la relación R_1 (resina colofonia/caucho clorado 2/1) fue la más satisfactoria. En orden decreciente de eficiencia, luego de L_6 se ubicaron L_5 , L_4 , L_3 , L_2 y L_1 . En el caso del efecto R, las pinturas antiincrustantes elaboradas con las relaciones R_2 , R_3 , R_4 y R_5 mostraron, en el orden mencionado, una disminución de bioactividad.

El comportamiento de la interacción RL, para cada nivel E, se presenta en las Fig. 3 y 4. Para el espesor E_1 , el valor más alto se obtuvo para R_2L_3 y R_4L_4 ; en orden de eficacia le siguieron R_5L_4 y luego R_3L_3 . Se observa aquí una discrepancia para los pares anteriormente mencionados, dado que muestran un valor máximo superior al teórico R_3L_3 , pero esa diferencia no es significativa y puede considerarse accidental. Además, corresponde mencionar que el par R_3L_3 presenta un valor similar al correspondiente al par R_3L_4 .

El estudio de la interacción RL para el espesor E_2 permite concluir que el valor más alto es el correspondiente al par R_2L_6 y que, en el nivel siguiente deben considerarse R_1L_6 , R_1L_5 , R_3L_6 y R_4L_6 , con similar eficacia.

En el último caso citado se observa una discrepancia carente de significación con la selección realizada en forma individual en el estudio de los efectos principales.

TABLA IV
 FIJACION DE FOULING: MUESTRAS CON 100-120 μm DE ESPESOR DE PELICULA ANTIINCORUSTANTE

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Pintura.....															
7 meses.....	0-1	0	0	0	0	0	0-1	0	0	0	0	0	0-1	0-1	0
	0	0	0	0	0	0	1	0-1	0	0	0	0	0-1	0-1	0-1
12 meses.....	1-2	0-1	0	0-1	0	0	2-3	1-2	0-1	0	0	0	2-3	1-2	0
	2	1	0-1	0	0	0	3	2	1	0	0	0	2	1-2	0-1
18 meses.....	3-4	1-2	0-1	0-1	0-1	0-1	4	2-3	1	0-1	0-1	0	4-5	3	0-1
	4	2	0-1	1	0	0	4-5	3	1	1	0-1	0	5	3	1
Pintura.....															
7 meses.....	0	0	0	1-2	0-1	0	0	0	0	1-2	1-2	0	0	0	0
	0	0	0	2	1	0-1	0	0	0	1	1	0-1	0	0	0
12 meses.....	0-1	0-1	0	4-5	3-4	0-1	0	0	0	2-3	2	1-2	0	0	0
	1	0	0	5	3	0-1	0-1	0	0	3	2-3	1-2	0-1	0	0
18 meses.....	1	0-1	0-1	5	4	1	0-1	0-1	0-1	4-5	3-4	2	0-1	0-1	0-1
	1	0-1	0	5	3-4	1	1	0-1	0	5	3-4	2	1	0-1	0-1

Clave: Similar a la de Tabla III

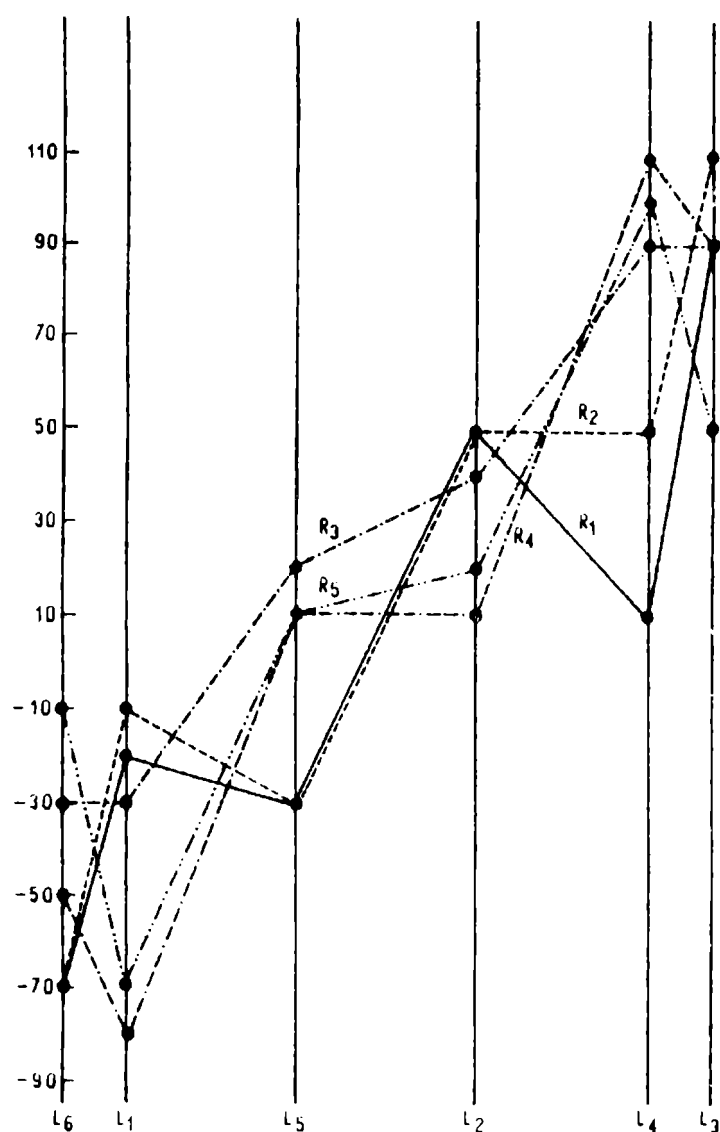


Fig. 3.- Interacción entre la relación resina colofonia/caucho clorado (efecto R) y contenido de ligante (efecto L) para el espesor de película E₁ (55-60 μm)

CONCLUSIONES

La correlación entre la bioactividad y la velocidad específica de disolución del ligante (V_f), para ambos espesores y tiempos de inmersión considerados, es de poca significación. Así por ejemplo, para el espesor de película E₁ dichos coeficientes son - 0,03 y - 0,06, y para el espesor E₂ son 0,06 y 0,19, en ambos casos, para 12 y 18 meses, respectivamente.

TABLA V
ANALISIS DE LA VARIANZA

Naturaleza del efecto	Fuente*	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Varianza estimada	Prueba de F	Tipo de influencia
Factores principales	E	10083	1	10083,00	208,6	significativa
	R	725	4	181,25	3,8	significativa
	L	60620	5	12124,00	250,8	significativa
Interacción entre pares de factores	EL	36467	5	7293,40	150,9	significativa
	ER	2059	4	514,75	10,6	significativa
	LR	8205	20	410,25	8,5	significativa
Interacción entre tres factores	ELR	2491	20	124,55	2,6	significativa
Réplicas	RESIDUAL	2900	60	48,33		
	TOTAL	123550	119			

* E, espesor de película seca; R, relación resina colofonia/caucho clorado; L, contenido por ciento de ligante sobre sólidos de la pintura

TABLA VI
ANALISIS DE LA VARIANZA SEPARADO POR ESPESOR DE PÉLICULA

Naturaleza del efecto	Fuente*	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Varianza estimada	Prueba de F	Tipo de influencia
1. ESPESOR E₁:						
Factores principales	R	950	4	237,50	5,9	significativa
	L	39913	5	7982,60	199,6	significativa
Interacción entre pares	RL	8570	20	428,50	10,7	significativa
Réplicas	RESIDUAL	1200	30	40,00		
	TOTAL	50633	59			
2. ESPESOR E₂:						
Factores principales	R	1833	4	458,25	17,2	significativa
	L	57173	5	11434,60	428,7	significativa
Interacción entre pares	RL	2127	20	106,35	4,0	significativa
Réplicas	RESIDUAL	800	30	26,67		
	TOTAL	61933	59			

* R, relación resina colofonia/caucho clorado; L, contenido porcentual de ligante sobre los sólidos de la pintura

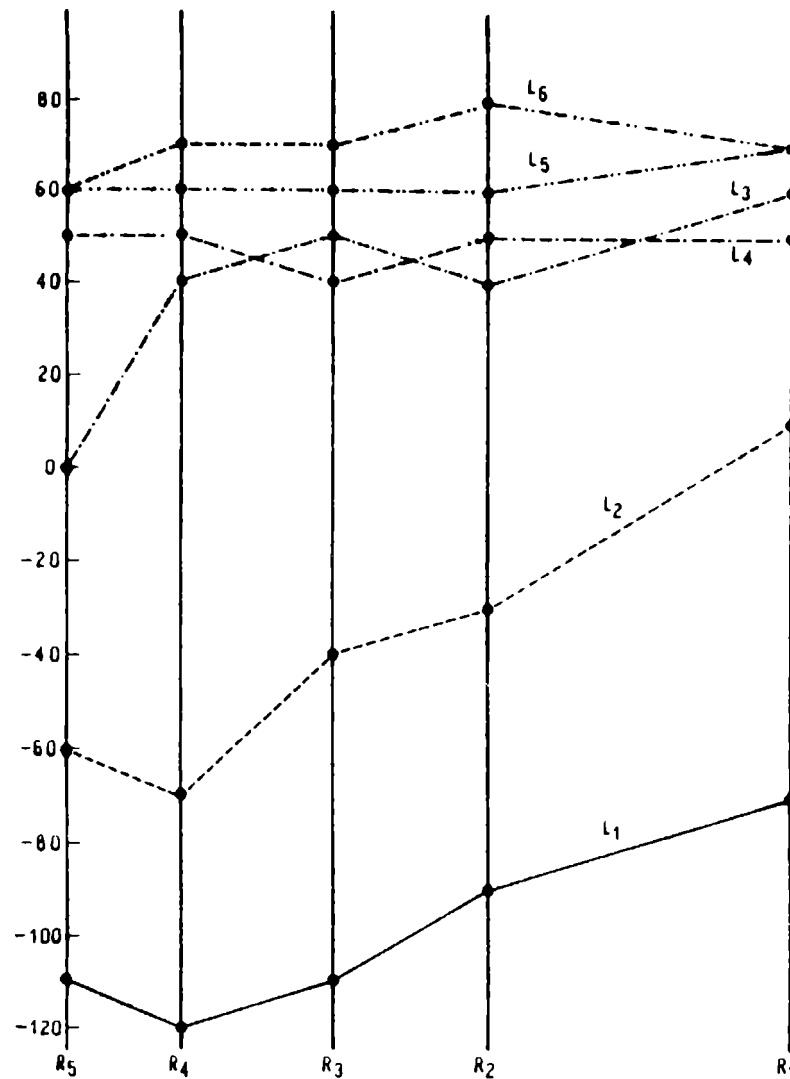


Fig. 4.- Interacción entre la resina colofonia/caucho clorado (efecto R) y contenido de ligante (efecto L), para el espesor de película E_1 (100-120 μm)

Sin embargo, corresponde mencionar la importancia que adquiere el valor de la velocidad específica de disolución del ligante por la fracción del ligante en la pintura ($V_f \cdot L$), dado que presentó durante la vida útil de las pinturas experimentales una significativa correlación con la bioactividad.

En ensayo en balsa, luego de 18 meses de inmersión, las muestras aplicadas con ambos espesores de película seca y elaboradas con los ligantes de reducida velocidad de disolución ($V_f \cdot L$ menor que $2,5 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{día}^{-1}$) presentaron una baja eficiencia tóxica (fijación superior a 1). Este último comportamiento es atribuible a la baja lixiviación del tóxico por la reducida disolución de la matriz. Ensayos de laboratorio sobre película seca de muestras expuestas en la balsa experimental, indicaron una alta concentración de óxido cuproso en la misma. El consiguiente bajo "leaching rate" permitió

la fijación de organismos incrustantes.

Por el contrario, los ligantes que mostraron una velocidad de disolución entre $2,5$ y $3,5 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{día}^{-1}$ proporcionaron pinturas de satisfactorio poder biocida (fijación 1 ó menor), para los dos espesores empleados.

Sin embargo, los resultados experimentales evidencian un disímil comportamiento de las pinturas elaboradas con ligantes de alta velocidad de disolución (mayor que $3,5 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{día}^{-1}$), según el espesor de película aplicado. A los 18 meses de inmersión ($100-120 \mu\text{m}$) las muestras cumplieron con las exigencias del ensayo, mientras que en aquéllas correspondientes al espesor menor ($55-60 \mu\text{m}$) se observó gran fijación de organismos. Corresponde mencionar que en estas pinturas se constató un rápido desgaste de película, que condujo, en el caso de los paneles de menor espesor y luego de 12 meses de inmersión, a un agotamiento acelerado de la cubierta, corroborado por el reducido espesor residual y el muy bajo contenido de óxido cuproso remanente. Esto último fundamenta la fijación registrada en la mayoría de las muestras aplicadas con $55-60 \mu\text{m}$ de espesor, luego del período de inmersión indicado.

Los coeficientes de correlación, calculados entre la bioactividad de las muestras aplicadas con el menor espesor y la velocidad de disolución $V_f \cdot L$, son $-0,15$ y $-0,13$, para 12 y 18 meses, respectivamente. Esta baja correlación es atribuible al ya mencionado rápido agotamiento de la película de pintura antiincrustante.

Para las mismas pinturas, pero aplicadas con el mayor espesor de película, los coeficientes obtenidos son $0,77$ y $0,86$, para 12 y 18 meses de inmersión, respectivamente. Estos valores corroboran lo mencionado precedentemente con referencia a la significativa influencia que ejerce la velocidad $V_f \cdot L$ sobre la bioactividad de las muestras estudiadas.

El análisis comparativo de los coeficientes de correlación calculados para ambos espesores de película confirman la significativa influencia de la variable espesor sobre la bioactividad de las muestras, demostrada anteriormente en el análisis factorial realizado.

REFERENCIAS

- (¹) Rascio, V., Giúdice, C. A., Benítez, J. C. y Presta, M.- J. Oil Col. Chem. Assoc., 61 (10), 383, 1978.
- (²) Rascio, V., Giúdice, C. A., Benítez, J. C. y Presta, M.- J. Oil Col. Chem. Assoc., 62 (8), 282, 1979.

- (³) Giúdice, C. A., Benítez, J. C. y Rascio, V.- Rev. Iberoam. de Corrosión y Protección, 14, Núm. Extraord., 290, 1983.
- (⁴) Giúdice, C. A., del Amo, B. y Rascio, V.- CIDEPINT-Anales, 187, 1984.
- (⁵) Giúdice, C. A., Benítez, J. C., Rascio, V. y Presta, M.- J. Oil Col. Chem. Assoc., 63 (3), 153, 1980.
- (⁶) Giúdice, C. A., del Amo, B., Rascio, V. y Sánchez, R.- J. Coat. Technol., 55 (697), 23, 1983.
- (⁷) del Amo, B., Giúdice, C. A. y Rascio, V.- CIDEPINT-Anales, 145, 1984.
- (⁸) Bastida, R.- Rev. Mus. Arg. Cs. Nat. B. Rivadavia, Hidrobiología, Tomo III, n° 2, 203, 1971.
- (⁹) Bastida, R.- Corrosión y Protección, 2 (1), 21, 1971.
- (¹⁰) Bastida, R. y Torti, M. R.- Corrosión y Protección, 4 (5), 11, 1973.
- (¹¹) Bastida, R., Spivak, E., L'Hoste, S. G. y Adabbo, H. E.- Corrosión y Protección, 8 (8-9), 11, 1977.
- (¹²) Bastida, R. y Lichstchein, V.- Corrosión y Protección, 10 (3-4), 7, 1979.
- (¹³) Giúdice, C. A., Benítez, J. C. y Rascio, V.- Rev. Iberoam. de Corrosión y Protección, 15 (2), 21, 1984.
- (¹⁴) Benítez, J. C., Giúdice, C. A. y Rascio, V.- CIDEPINT-Anales, 79, 1985.
- (¹⁵) Li, J. C. R.- Statistical Inference. Edwards Brothers, Michigan, EE.UU., 1964.

AGRADECIMIENTOS

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

DISEÑO FACTORIAL APLICADO A LA FORMULACION
Y ENSAYO DE PINTURAS ANTIINCRUSTANTES

C. A. GIUDICE* Y B. DEL AMO**

* Responsable del Area Planta Piloto del CIDEPINT y Miembro de la Carrera del Investigador Científico del CONICET

** Miembro de la Carrera del Investigador Científico del CONICET

SUMMARY*

In the research and development studies two basic approaches are employed. In some cases it is possible to evaluate the fundamental relationship between cause and effect and by understanding its nature to predict the cause, which under control, should produce appropriate effects.

The other method is the empirical one of measuring directly the effect of various changes in the conditions, without the knowledge of the nature of the mechanism producing the observed effects.

Experiments related to industrial processes or technological development are usually carried out by the second way, whereas in the laboratory the first approach is generally selected, starting from small quantities of different raw materials, to obtain the experimental samples.

To perform a general factorial design it is necessary the choice of a fixed number of levels of the different variables or factors involved. In this form it is possible to make the experiments considering all the testing conditions.

In a factorial design, if there are l_1 levels for the first variable, l_2 for the second and l_n for the last, the complete arrangement of experimental runs is $l_1 \times l_2 \times \dots \times l_n$.

The objective of this paper was to evaluate the toxicity of antifouling paints prepared with five different WW rosin/chlorinated rubber ratios, six possible binder contents and two selected dry thicknesses. Paint bioactivity was determined by means of immersion tests performed in the natural environment (sea water), using an experimental raft.

The mentioned conditions were disposed in $5 \times 6 \times 2 = 60$ different combinations; each of them corresponded to a sample. Besides, every combination was prepared by duplicate, thus obtaining 120 experimental paints.

All the results obtained and calculations were included in this paper and in a previous one.

* Giúdice, C. A. & del Amo, B.- Factorial design in antifouling paints formulation and testing. CIDEPINT-Anales, 101 (1986).

INTRODUCCION

En toda tarea de investigación y desarrollo es posible adoptar dos métodos de trabajo diferentes. En algunos casos se puede evaluar la relación fundamental entre causa y efecto y por conocimiento de la naturaleza de esta relación intentar predecir las causas, las que, bajo control, deberán conducir a los efectos esperados. En cambio, en otros casos, en forma empírica se pueden medir directamente las consecuencias de varios cambios producidos simultáneamente sin que necesariamente se conozca la naturaleza de los mecanismos que producen dichos efectos. De esta última manera se llevan a cabo usualmente las experiencias industriales y algunos desarrollos tecnológicos, empleando para tal fin muestras obtenidas en un proceso dado.

Todos los problemas reales poseen características particulares que deben ser apreciadas antes de decidir qué método efectivo de resolución va a ser adoptado. En consecuencia cada nuevo problema deberá ser tratado por sus propios méritos y con un cierto número de precauciones.

Los métodos estadísticos no sólo proveen una forma cierta de evaluar el significado de los resultados de las experiencias sino también permiten decidir sobre qué bases racionales deberán, de ser posible, realizarse otras determinaciones. También permiten establecer si se parte de datos relevantes y el número de experiencias que se deben implementar al comienzo de un estudio. Si esto no ocurre se deberán efectuar ensayos preliminares.

La estadística indica además las precauciones que se deben tomar en el método de obtención de datos, dado que éstos permitirán simplificar el análisis y reducir así la labor de obtención de resultados.

DISEÑO FACTORIAL EN PINTURAS ANTIINCRUSTANTES

Para llevar a cabo un diseño factorial se debe seleccionar un número fijo de niveles para cada número de variables y luego realizar las experiencias con todas las combinaciones posibles. Si hay l_1 niveles para la primera variable, l_2 para la segunda y l_n para la n ésima, el ordenamiento completo de las corridas experimentales $l_1 \times l_2 \times \dots \times l_n$ es llamado diseño factorial ($1-2$).

El objetivo fundamental es investigar, en el caso particular

de las pinturas antiincrustantes objeto de este estudio, qué relación de resina colofonia/caucho clorado, contenido de ligante en la pintura y espesor de película seca conduce a los productos de mejor comportamiento (mayor bioactividad) en un ensayo de inmersión en el medio marino natural (cuanto más alto es el registro, expresado como eficiencia por ciento, mayor es la capacidad tóxica de las muestras).

Para analizar el problema se consideraron cinco relaciones posibles resina colofonia/caucho clorado (R_1, R_2, R_3, R_4 y R_5), seis contenidos diferentes de ligante en los sólidos de la pintura (L_1, L_2, L_3, L_4, L_5 y L_6) y dos espesores posibles de película seca (E_1 y E_2).

Las condiciones seleccionadas se pueden disponer en $5 \times 6 \times 2 = 60$ combinaciones diferentes, cada una de las cuales constituye una muestra. Además se prepararon réplicas, duplicando cada combinación, alcanzándose en consecuencia un total de 120 muestras.

La composición de las pinturas y los espesores de película se indican en un trabajo previo (³).

No existió ninguna razón especial para elegir 5 niveles del efecto R, 6 del efecto L y 2 del efecto E, salvo lo aconsejado por la experiencia de los autores en el tema. En cambio, el número de réplicas (duplicado) para cada combinación surgió de las posibilidades que ofrecía la balsa experimental en lo referente a los lugares disponibles para la ejecución de ensayos.

RESULTADOS EXPERIMENTALES Y CALCULO

La bioactividad de las muestras, expresada en términos de eficiencia, se indica en el *Cuadro A-I*. El análisis factorial implicó primeramente la construcción de los cuadros A-II, B, C-I, C-II, C-III, D-I, D-II y D-III; sin embargo, la secuencia de cálculo requerida fue precisamente en orden inverso, según se indica en el número creciente de cada uno de los cuadros mencionados (cálculos I a IX).

En el cuadro A-I de la página siguiente se indica la *bioactividad de las muestras experimentales* luego de 18 meses de inmersión en la balsa experimental (dos valores para cada determinación).

La bioactividad es la propiedad de las pinturas antiincrustantes que les permite controlar la fijación de "fouling" luego de un determinado período de inmersión (en este caso 18 meses en balsa).

El juzgamiento del comportamiento de las pinturas se realizó empleando la siguiente escala de eficiencia: 100 (panel sin fijación), 80 (poca fijación), 60 (escasa), 40 (regular), 20 (abundante) y 0 por ciento (panel totalmente incrustado).

Cuadro A-1

	E ₁						E ₂					
	L ₁	L ₂	L ₃	L ₄	L ₅	L ₆	L ₁	L ₂	L ₃	L ₄	L ₅	L ₆
R ₁	30 30	70 60	90 80	50 40	30 20	0 10	30 20	70 60	90 90	90 80	100 90	90 100
R ₂	40 30	70 60	100 90	70 60	20 30	0 10	20 10	50 40	80 80	90 80	90 90	100 100
R ₃	30 20	60 60	90 80	90 80	50 50	30 20	10 0	40 40	90 80	80 80	90 90	100 90
R ₄	0 0	30 40	80 90	90 100	50 40	20 10	0 0	30 20	80 80	90 80	90 90	100 90
R ₅	0 10	50 50	70 60	90 90	50 40	40 30	10 0	30 30	60 60	90 80	90 90	90 90

El Cuadro A-II contiene los datos originales del Cuadro A-I, transformados por la sustracción de 50 a cada valor (promedio general de los valores del cuadro). Cada registro del cuadro corresponde a la bioactividad (transformada) de una muestra.

Cuadro A-II

	E ₁						E ₂					
	L ₁	L ₂	L ₃	L ₄	L ₅	L ₆	L ₁	L ₂	L ₃	L ₄	L ₅	L ₆
R ₁	- 20 - 20	20 10	40 30	- 10 0	- 20 - 30	- 40 - 50	- 30 - 20	10 20	40 40	30 40	40 50	50 40
R ₂	- 10 - 20	20 10	40 50	10 20	- 20 - 30	- 40 - 50	- 40 - 30	- 10 0	30 30	30 40	40 40	50 50
R ₃	- 20 - 30	10 10	30 40	30 40	0 0	- 30 - 20	- 50 - 40	- 10 - 10	30 40	30 30	40 40	40 50
R ₄	- 50 - 50	0 - 10	40 30	50 40	- 10 0	- 40 - 30	- 50 - 50	- 30 - 20	30 30	30 40	40 40	40 50
R ₅	- 50 - 40	0 0	10 20	40 40	- 10 0	- 20 - 10	- 50 - 40	- 20 - 20	10 10	30 40	40 40	40 40

Cálculo IX; suma de los cuadrados, grados de libertad y residuos

- Suma de los cuadrados de los 120 valores del Cuadro A-II, menos el factor de corrección; la suma total es:

$$\{ (-20)^2 + (-20)^2 + \dots + 40^2 + 40^2 \} - 6750 = 123550$$

- Grados de libertad de los 120 registros del Cuadro A-II: 119.

- Resta de la suma total de cuadrados el total de todas las sumas de cuadrados de los cálculos I a VIII. La suma de los cuadrados (residual) es:

$$123550 - (2491 + 36467 + 2059 + 8205 + 725 + 10083 + 60620) = 2900$$

- Resta del total de grados de libertad la suma de los hallados en los cálculos I a VIII (grados de libertad residuales):

$$119 - (20 + 5 + 4 + 20 + 4 + 1 + 5) = 60$$

El Cuadro B se obtiene por suma de las réplicas en cada combinación. Cada registro del Cuadro corresponde a la suma de dos valores de bioactividad.

Cuadro B

	E ₁						E ₂					
	L ₁	L ₂	L ₃	L ₄	L ₅	L ₆	L ₁	L ₂	L ₃	L ₄	L ₅	L ₆
R ₁	- 40	30	70	- 10	- 50	- 90	- 50	30	80	70	90	90
R ₂	- 30	30	90	30	- 50	- 90	- 70	- 10	60	70	80	100
R ₃	- 50	20	70	70	0	- 50	- 90	- 20	70	60	80	90
R ₄	- 100	- 10	70	90	- 10	- 70	- 100	- 50	60	70	80	90
R ₅	- 90	0	30	80	- 10	- 30	- 90	- 40	20	70	80	80

Cálculo VIII: Suma de los cuadrados y grados de libertad de la interacción ERL

- División de la suma de los cuadrados de los 60 valores del Cuadro B por el número de elementos que forman cada registro, es decir 2. Resta de las sumas de los cuadrados, calculadas para los efectos E, R y L y de las interacciones de primer orden (ER, EL y RL). Resta del factor de corrección.

$$1/2 \{ (-40)^2 + 30^2 + \dots + 80^2 + 80^2 \} -$$

$$- (725 + 10083 + 60620) - (36467 + 2059 + 8205) -$$

$$- 6750 = 2491$$

- Producto de los grados de libertad de los efectos principales E, R y L (grados de libertad de la interacción ERL):

$$4 \times 1 \times 5 = 20$$

El Cuadro C-I se obtiene a partir del Cuadro B por suma de R. Cada registro del cuadro corresponde a la suma de 10 valores de bioactividad.

Cuadro C-1

E ₁						E ₂					
L ₁	L ₂	L ₃	L ₄	L ₅	L ₆	L ₁	L ₂	L ₃	L ₄	L ₅	L ₆
- 310	70	330	260	- 120	- 330	- 400	- 90	290	340	410	450

Cálculo VII. Suma de los cuadrados y grados de libertad de la interacción EL.

- División de la suma de los cuadrados de los 12 valores del Cuadro C-I por el número de elementos que forman cada registro, es decir 10. Resta de la suma de los cuadrados calculadas para los efectos E y L. Resta del factor de corrección.

$$1/10 \{ (-310)^2 + 70^2 + \dots + 410^2 + 450^2 \} -$$

$$- (10083 + 60620) - 6750 = 36467$$

- Producto de los grados de libertad de los efectos principales E y L (grados de libertad de la interacción EL).

$$1 \times 5 = 5$$

El Cuadro C-II se obtiene a partir del Cuadro B por suma de L. Cada registro del cuadro corresponde a la suma de 12 valores de bioactividad.

Cuadro C-II

E ₁					E ₂				
R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅
- 90	- 20	60	- 30	- 20	310	230	190	150	120

Cálculo VI. Suma de cuadrados y grados de libertad de la interacción ER.

- División de la suma de los cuadrados de los 10 valores del Cuadro C-II por el número de elementos que forman cada registro, es decir 12. Resta de la suma de los cuadrados

calculados para los efectos E y R. Resta del factor de corrección.

$$\frac{1}{12} \{ (-90)^2 + (-20)^2 + \dots + 150^2 + 120^2 \} - (10083 + 725) - 6750 = 2059$$

- Producto de los grados de libertad de los efectos principales E y R (grados de libertad de la interacción ER).

$$1 \times 4 = 4$$

El Cuadro C-III se obtiene a partir del Cuadro B por la suma de E. Cada registro del cuadro corresponde a la suma de 4 valores de bioactividad.

Cuadro C-III

	L ₁	L ₂	L ₃	L ₄	L ₅	L ₆
R ₁	-90	60	150	60	40	0
R ₂	-100	20	150	100	30	10
R ₃	-140	0	140	130	80	40
R ₄	-200	-60	130	160	70	20
R ₅	-180	-40	50	150	70	50

Cálculo V. Suma de cuadrados y grados de libertad de la interacción RL.

- División de la suma de los cuadrados de los 30 valores del Cuadro C-III por el número de elementos que forman cada registro, es decir 4. Resta de la suma de cuadrados calculadas para los efectos R y L. Resta del factor de corrección.

$$\frac{1}{4} \{ (-90)^2 + 60^2 + \dots + 70^2 + 50^2 \} - (725 + 60620) - 6750 = 8205$$

- Producto de los grados de libertad de los efectos principales R y L (grados de libertad de la interacción RL).

$$4 \times 5 = 20$$

El Cuadro D-I se obtiene a partir del Cuadro C-I ó C-II por suma de L ó R, respectivamente. Cada registro del cuadro corresponde a la suma de 60 valores de bioactividad.

Cuadro D-I

E ₁	E ₂
- 100	1000

Cálculo IV. Suma de los cuadrados y grados de libertad del efecto E.

- División de la suma de los cuadrados de los dos valores del cuadro D-I por el número de elementos que forman cada registro, es decir 60. Resta del factor de corrección.

$$1/60 \{ (-100)^2 + 1000^2 \} - 6750 = 10083$$

- Grados de libertad de los dos niveles de E = 1.

El Cuadro D-II se obtiene a partir del Cuadro C-III por suma de R. Cada registro del cuadro corresponde a la suma de 20 valores de bioactividad.

Cuadro D-II

L ₁	L ₂	L ₃	L ₄	L ₅	L ₆
- 710	- 20	620	600	290	120

Cálculo III. Suma de cuadrados y grados de libertad del efecto L.

- División de la suma de los cuadrados de los 6 valores del Cuadro D-II por el número de elementos que forman cada registro, es decir 20. Resta del factor de corrección.

$$1/20 \{ (-710)^2 + (-20)^2 + \dots + 290^2 + 120^2 \} - 6750 = 60620$$

- Grados de libertad de los 6 niveles de L = 5.

El Cuadro D-III se obtiene a partir de los cuadros C-II ó C-III, por suma de E ó L, respectivamente. Cada registro del cuadro corresponde a la suma de 24 valores de bioactividad.

Cuadro D-III

R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅
220	210	250	120	100

Cálculo II. Suma de cuadrados y grados de libertad del efecto R.

- División de la suma de los cuadrados de los 5 valores del Cuadro D-III, por el número de elementos que forman cada registro, es decir 24. Resta del factor de corrección.

$$1/24 (220^2 + \dots + 100^2) - 6750 = 725$$

- Grados de libertad de los 5 niveles de R = 4.

Factor de corrección.

Cálculo I.

- Total general (suma de los 120 registros del cuadro A-II) = 900.
- Número de elementos = 120.

$$900^2 / 120 = 6750$$

Agrupando los resultados obtenidos se puede formar un cuadro de análisis de la varianza (³). El estudio de dichos valores, que se incluyen en la Tabla V del trabajo de la referencia, y las conclusiones obtenidas en el mismo, permitieron evaluar la significativa influencia de la variable *espesor de película* (E) sobre la bioactividad, lo que aconsejó la realización de un análisis separado para cada espesor. Se construyen de igual manera a la anteriormente descrita los Cuadros A-I, B, C-I y C-II y se realizan los cálculos para cada nivel de espesor. Las conclusiones deducidas en el análisis seccional referido son válidas para el nivel considerado de la variable.

Análisis separado por espesor de película.

Nivel E₁.

Cuadro A-I

	L ₁	L ₂	L ₃	L ₄	L ₅	L ₆
R ₁	- 10 - 10	30 20	50 40	10 0	- 10 - 20	- 40 - 30
R ₂	0 - 10	30 20	60 50	30 20	- 20 - 10	- 40 - 30
R ₃	- 10 - 20	20 20	50 40	50 40	10 10	- 10 - 20
R ₄	- 40 - 40	10 0	40 50	50 60	10 0	- 20 - 30
R ₅	- 40 - 30	10 10	30 20	50 50	10 0	0 - 10

En el cuadro precedente se incluyen los datos transformados por la sustracción de 40 a cada valor original de la bioactividad.

Cálculo V. Suma de los cuadrados y grados de libertad.

- Suma total de los cuadrados:

$$\{ (-10)^2 + (-10)^2 + \dots + (-10)^2 \} - 4167 = 50633$$

- Grados de libertad: 59.

Residuos.

- Suma de los cuadrados (residual):

$$50633 - (8570 + 39915 + 950) = 1200$$

- Grados de libertad residuales: $59 - (20 + 5 + 4) = 30$

El Cuadro B se obtiene por suma de las réplicas en cada combinación.

Cuadro B

	L ₁	L ₂	L ₃	L ₄	L ₅	L ₆
R ₁	- 20	50	90	10	- 30	- 70
R ₂	- 10	50	110	50	- 30	- 70
R ₃	- 30	40	90	90	20	- 30
R ₄	- 80	10	90	110	10	- 50
R ₅	- 70	20	50	100	10	- 10

Cálculo IV. Suma de cuadrados y grados de libertad de la interacción RL.

- Suma de cuadrados:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \{ (-20)^2 + (-10)^2 + \dots + (10)^2 \} - \\ & - 39913 - 950 - 4167 = 8570 \end{aligned}$$

- Grados de libertad = 20.

El Cuadro C-I, que aparece en la página siguiente, se obtiene a partir del Cuadro B, por suma de R.

Cuadro C-I

L_1	L_2	L_3	L_4	L_5	L_6
- 210	170	430	360	- 20	- 230

Cálculo III. Suma de los cuadrados y grados de libertad del efecto L.

- Suma de cuadrados:

$$1/10 \{ (-210)^2 + \dots + (-230)^2 \} - 4167 = 39913$$

- Grados de libertad = 5.

El Cuadro C-II se obtiene del cuadro B por suma de L.

Cuadro C-II

R_1	R_2	R_3	R_4	R_5
30	100	180	90	100

Cálculo II. Suma de los cuadrados y grados de libertad del efecto R.

- Suma de cuadrados:

$$1/12 (30^2 + \dots + 100^2) - 4167 = 950$$

- Grados de libertad = 4.

Factor de corrección.

Cálculo I.

$$(500)^2 / 60 = 4167$$

Nivel E_2 .

El Cuadro A-I, que se presenta en la página siguiente, contiene los datos transformados por sustracción de 60 a cada valor original de la bioactividad.

Cálculo V. Suma total de los cuadrados y grados de libertad.

- Suma total de los cuadrados:

$$\{ (-30)^2 + (-40)^2 + \dots + 30^2 \} - 2667 = 61933$$

- Grados de libertad = 59.

Cuadro A-1

	L ₁	L ₂	L ₃	L ₄	L ₅	L ₆
R ₁	- 30 - 40	10 0	30 30	30 20	40 30	30 40
R ₂	- 40 - 50	- 10 - 20	20 20	30 20	30 30	40 40
R ₃	- 50 - 60	- 20 - 20	30 20	20 20	30 30	40 30
R ₄	- 60 - 60	- 30 - 40	20 20	30 20	30 30	40 30
R ₅	- 50 - 60	- 30 - 30	0 0	30 20	30 30	30 30

Residuos

- Suma de los cuadrados (residual):

$$61933 - (2127 + 57173 + 1833) = 800$$

Grados de libertad:

$$59 - (20 + 5 + 4) = 30$$

El Cuadro B se obtiene al sumar las réplicas en cada combinación.

Cuadro B

	L ₁	L ₂	L ₃	L ₄	L ₅	L ₆
R ₁	- 70	10	60	50	70	70
R ₂	- 90	- 30	40	50	60	80
R ₃	- 110	- 40	50	40	60	70
R ₄	- 120	- 70	40	50	60	70
R ₅	- 110	- 60	0	50	60	60

Cálculo IV. Suma de cuadrados y grados de libertad de la interacción RL.

- Suma de cuadrados:

$$1/2 \{ (- 70)^2 + \dots + 60^2 \} - 1833 - 57173 - 2667 = 2127$$

- Grado de libertad = 20.

El Cuadro C-I se obtiene a partir del cuadro B por suma de R.

Cuadro C-I

L_1	L_2	L_3	L_4	L_5	L_6
- 500	-190	190	240	310	350

L. Cálculo III. Suma de cuadrados y grados de libertad del efecto

- Suma de cuadrados:

$$^1/_{10} \{ (- 500)^2 + \dots + 350^2 \} - 2667 = 57173$$

- Grados de libertad = 5.

El Cuadro C-II se obtiene a partir del Cuadro B por suma de L.

Cuadro C-II

R_1	R_2	R_3	R_4	R_5
190	110	70	30	0

Cálculo II. Suma de los cuadrados y grados de libertad del efecto R.

- Suma de cuadrados:

$$^1/_{12} (190^2 + \dots + 0^2) - 2667 = 1833$$

- Grados de libertad = 4.

Factor de corrección.

Cálculo I.

$$(400)^2 / 60 = 2667$$

REFERENCIAS

(¹) Box,, G. E., Hunter, W., Hunter, S.- Statistics for experimenters;

an introduction to design, data analysis and model building. J. Wiley & Sons, N. Y., EE. UU., 1978.

- (²) Duckworth, W. E.- Statistical techniques in technological research. Methuen, London, U.K., 1968.
- (³) del Amo, B., Giúdice, C. A., Rascio, V., Sindoni, O.- Pinturas antiincrustantes a base de resina colofonia y caucho clorado. I. Influencia de la composición y contenido del ligante. CIDE-PINT-Anales, 77, 1986.

COMPOSICION Y VELOCIDAD DE DISOLUCION DEL
LIGANTE DE PINTURAS ANTIINCRUSTANTES
DURANTE SU INMERSION EN AGUA DE MAR ARTIFICIAL

C. A. GIUDICE*, B. DEL AMO**, V. RASCIO*** Y O. SINDONI

- * Responsable del Area Planta Piloto del CIDEPINT y Miembro de la Carrera del Investigador Científico del CONICET.
- ** Miembro de la Carrera del Investigador Científico del CONICET.
- *** 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, de la Society for Underwater Technology y del Comité Argentino de Ingeniería de los Recursos Oceánicos.

SUMMARY*

In this paper the authors have studied different changes produced in the film composition of antifouling paint binders (soluble type) during their immersion in artificial sea water.

Several variables were considered: WW rosin/chlorinated rubber (grade 20) ratio, depth in the experimental film and immersion time.

Samples were prepared dissolving the resins and plasticizer under agitation in the solvent mixture. After that, pigments were dispersed in the vehicle using a small ball mill with porcelain jars.

Binder samples were separated by centrifugation and then the metallic resinsates (salts of divalent cations of resinic acids) formed during paint manufacture were incorporated to them. Metallic resinsates were extracted from the precipitate employing an isopropilic alcohol/benzene solvent mixture.

Just elaborated binders presented a content of resinic acids compatible with the formulations prepared; however, samples extracted from paints (after pigment dispersion operation) showed an important reduction of the metallic resinsates content (about 50 per cent by weight), due to neutralization reactions between pigment and binder.

Besides, the mentioned binder films showed a fast reduction of resinic acids content in the outlayers of the film and slower in the interior ones, after immersion in artificial sea water. In general, films showed an important increase of metallic resinsates concentration and a marked reduction after reached the mentioned maximum level.

With regard to metallic resinsates, their concentration was directly proportional to the divalent cations content in the whole binders, for different depths in the film and immersion times considered.

After long immersion periods, results indicate that acidic materials are not practically present in the film; consequently it is possible to deduce that the film dissolution takes place by the solubilization of metallic resinsates.

The above mentioned mechanism led to a significative dissolution rate reduction; however, binders reached a steady state of dissolution rate. These experimental values of steady state dissolution rate were different for each binder considered.

Regarding to the dissolution rate of the different samples tested in this research, after 20 months immersion in artificial

sea water, clear differences among the binders were observed.

* Giúdice, C. A., del Amo, D. B., Rascio, V. & Sindoni, O.- Dissolution rate and binder composition of antifouling paint films during their immersion in artificial sea water. CIDEPINT-Anales, 119 (1986).

INTRODUCCION

En trabajos previos los autores han demostrado la significativa influencia del ligante en la liberación del tóxico, desde la película de pintura antiincrustante a la capa laminar adyacente a la superficie pintada (1-2).

El tóxico y la matriz se disuelven simultáneamente dando como resultado una gradual disminución de espesor de la película aplicada. Dado que los tóxicos usualmente empleados se solubilizan más rápidamente que el ligante, la velocidad de disolución de este último controla la velocidad de liberación de la sustancia bioactiva en la interfase superficie pintada/agua de mar.

Los factores determinantes de la velocidad de disolución de la matriz son su composición química, el contenido y naturaleza de las resinas ácidas y neutras presentes y algunas propiedades mecánicas, tales como resistencia a la abrasión, flexibilidad, dureza, etc. Además, es conveniente considerar las condiciones de dispersión de los pigmentos, el tiempo de almacenamiento de la pintura elaborada y el envejecimiento de la película aplicada sobre el sustrato sumergido en agua de mar, como es el caso de la carena de barcos, estructuras fuera de costa, etc. (3-5).

Muchos ácidos resínicos son solubles en agua de mar y su disolución tiene lugar por formación previa de sales alcalinas; no se solubilizan en soluciones acuosas ácidas o neutras y se transforman en insolubles en soluciones alcalinas si el grupo carboxilo de su molécula es neutralizado por esterificación o por formación de una sal.

En el presente trabajo se estudiaron los cambios producidos en la composición de la película elaborada con ligantes a base de resina colofonia tipo WW y caucho clorado grado 20, y su influencia sobre la velocidad de disolución durante su inmersión en agua de mar sintética.

VARIABLES ESTUDIADAS

A los fines del presente trabajo se han considerado las siguientes variables: relación resina colofonia/caucho clorado, profundidad en la película y tiempo de inmersión.

Relación resina colofonia/caucho clorado

Se seleccionaron tres relaciones resina colofonia/caucho clorado (2/1, 1/1 y 1/2, en peso) con el objeto de considerar ligantes de distinta composición y por lo tanto de acidez libre y velocidad de disolución en agua de mar diferentes. En todos los casos se empleó parafina clorada 42 por ciento como plastificante para el caucho clorado, con una relación resina/plastificante 70/30 en peso.

Profundidad en la película

La modificación de la composición de la película de los diferentes ligantes durante la inmersión en agua de mar sintética fue determinada en distintas capas, es decir a diferentes profundidades. Para ello se desgastó la película uniformemente mediante el empleo de un equipo Taber Abraser, que se emplea habitualmente con el fin de determinar la resistencia a la abrasión de películas de pintura. Se utilizaron diferentes cargas y abrasivos, hasta alcanzar profundidades de aproximadamente 30, 60, 90 y 120 μm a partir de la superficie exterior.

Tiempo de inmersión

Con el objeto de estudiar la evolución de la velocidad de disolución y la de la composición de la película de los diferentes ligantes a partir del momento en que se sumergen las probetas en agua de mar artificial (ASTM D-1141/67), se realizaron las correspondientes determinaciones en forma periódica.

PREPARACION DE LAS MUESTRAS

La preparación de las muestras se realizó solubilizando la resina colofonia en una mezcla de tolueno-xileno en la relación 1/1 en peso, incorporándose luego y con agitación permanente, el caucho clorado y la parafina clorada.

En el mencionado vehículo, y empleando un molino de bolas de 3,3 litros de capacidad, se procedió a dispersar durante 24 horas carbonato de calcio (37,7 por ciento en peso sobre sólidos de la pintura) y óxido de cinc (3,1 por ciento en peso); finalmente se adicionó óxido cuproso (31,0 por ciento en peso), continuando el proceso de dispersión durante otras 3 horas. La carga y las condiciones operativas del molino fueron descriptas en un trabajo previo ⁽³⁾.

Posteriormente, las muestras de pintura fueron centrifugadas, separando como precipitado los pigmentos empleados (Cu_2O , CaCO_3 y

ZnO) y los resinatos de los cationes divalentes presentes (Ca^{2+} , proveniente del inerte; Cu^{2+} , correspondiente a la dismutación del óxido cuproso en la etapa de dispersión del pigmento y Zn^{2+} , incorporado con el óxido de cinc).

El sólido precipitado se lixivió con alcohol isopropílico para disolver los mencionados resinatos y arrastrar además el material resinoso remanente del ligante. La solución extraída se sometió a vacío, eliminando el alcohol y el sólido así obtenido se dispersó en el producto líquido del centrifugado inicial. Consecuentemente, el vehículo tiene en su composición los productos no saponificables y los ácidos resínicos libres de la resina colofonia, el caucho clorado y la parafina clorada, y además los resinatos metálicos insolubles formados durante la elaboración de la pintura (^{1-2, 6}).

ENSAYOS REALIZADOS

Los ligantes extraídos de las pinturas se aplicaron con extensor sobre un sustrato inerte de adecuada rugosidad superficial, obteniéndose con cada una de las muestras espesores de aproximadamente 120 μm . Los paneles fueron dispuestos en un desecador hasta peso constante y luego sumergidos en el agua de mar, termostaticada a 20 ± 2 °C, en posición vertical. Los ensayos fueron realizados por duplicado, para cada período de inmersión.

Se evaluó el *contenido porcentual de ácidos resínicos libres* y el de los *resinatos metálicos insolubles* presentes en el ligante inicial y en la película sumergida.

Para la determinación de los ácidos resínicos se efectuó la extracción y luego se desmenuzó y trituroó una porción de la muestra seca, la disolución en una muestra neutra de alcohol etílico-benceno (relación 1/1, en peso) y la posterior valoración con hidróxido de sodio, empleando una microbureta y fenolftaleína como indicador. De igual manera se determinó el contenido porcentual de material no saponificable en la resina colofonia original.

En lo referente a los resinatos metálicos insolubles, se empleó la técnica mencionada para evaluar los ácidos resínicos libres, pero incorporando una solución de ácido clorhídrico antes de realizar la titulación final; para ésta se utilizó una solución de hidróxido de sodio y rojo de metilo como indicador. La solución alcalina valora el ácido clorhídrico remanente; la diferencia entre el ácido incorporado y el remanente corresponde al consumido por la solución de los resinatos.

Además se evaluó la *cantidad total de iones divalentes* presentes en la película seca. Antes de la inmersión de las probetas en a-

agua de mar dichos cationes eran Ca^{2+} , Cu^{2+} y Zn^{2+} ; en las muestras extraídas de los paneles sumergidos la determinación incluyó además los cationes Ca^{2+} y Mg^{2+} , provenientes del agua de mar sintética. La valoración se realizó utilizando EDTA (sal disódica del ácido etilen diamino tetra acético) y empleando negro de eriocromo como indicador. Este método, no específico, permitió evaluar la cantidad total de iones divalentes. Los resultados se expresaron en gramos de Ca^{2+} por 100 g de ligante.

La *determinación de la velocidad específica de disolución* incluyó la extracción de los paneles de la solución, el lavado con agua destilada y la colocación en un desecador, manteniéndolos en el mismo hasta peso constante. Luego se calculó, para cada lapso experimental, la masa disuelta por unidad de área. La diferencia entre dos valores consecutivos corresponde al período de inmersión considerado. De la forma anteriormente mencionada resultó posible calcular la velocidad específica de disolución.

RESULTADOS

La determinación de la acidez libre de una muestra de resina colofonia tipo WW empleada en la elaboración de las muestras experimentales permitió determinar que el contenido de material no saponificable alcanzaba a un 17 por ciento en peso.

Los ligantes estudiados, correspondientes a pinturas antiincrustantes cuya eficacia en ensayos en balsa y en embarcaciones fue comprobada en etapas anteriores (⁷⁻¹⁰) presentaron, inmediatamente después de preparados (disolución de la resina en el disolvente y posterior incorporación del caucho clorado y del plastificante) un *contenido de ácidos resínicos libres* compatible con las formulaciones diseñadas. Así por ejemplo, en los ligantes con relaciones 2/1, 1/1 y 1/2 se determinó, respectivamente, un contenido de 48,4; 34,2 y 21,5 por ciento de ácidos resínicos, expresados como ácido abiético sobre sólidos del ligante.

Sin embargo, las muestras de ligante extraídas de las pinturas elaboradas (es decir luego de la dispersión de los pigmentos), evidenciaron una sensible reducción del contenido de ácidos resínicos libres, debido a las reacciones de neutralización ya mencionadas (¹).

Los ligantes correspondientes a las relaciones mencionadas precedentemente mostraron una reducción del cincuenta por ciento en el contenido de ácidos resínicos luego de la extracción; se obtuvieron, respectivamente, los valores 23,8; 16,8 y 10,7 por ciento, expresados también como ácido abiético sobre sólidos del ligante.

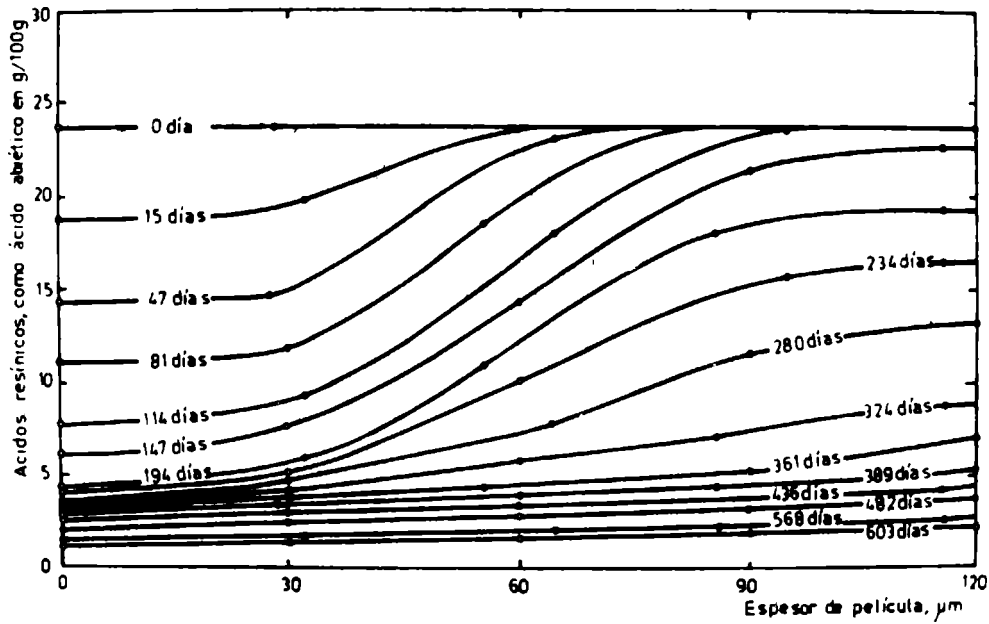


Fig. 1.- Variación del contenido de ácidos resínicos libres en la película del ligante, con relación resina colofonia/caucho clorado 2/1

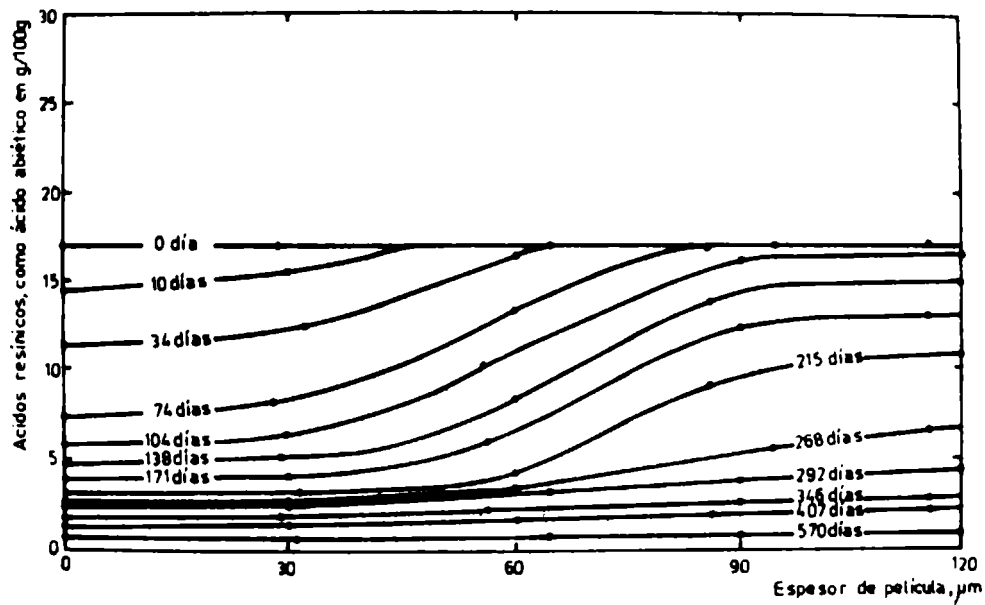


Fig. 2.- Variación del contenido de ácidos resínicos libres en la película del ligante, con relación resina colofonia/caucho clorado 1/1

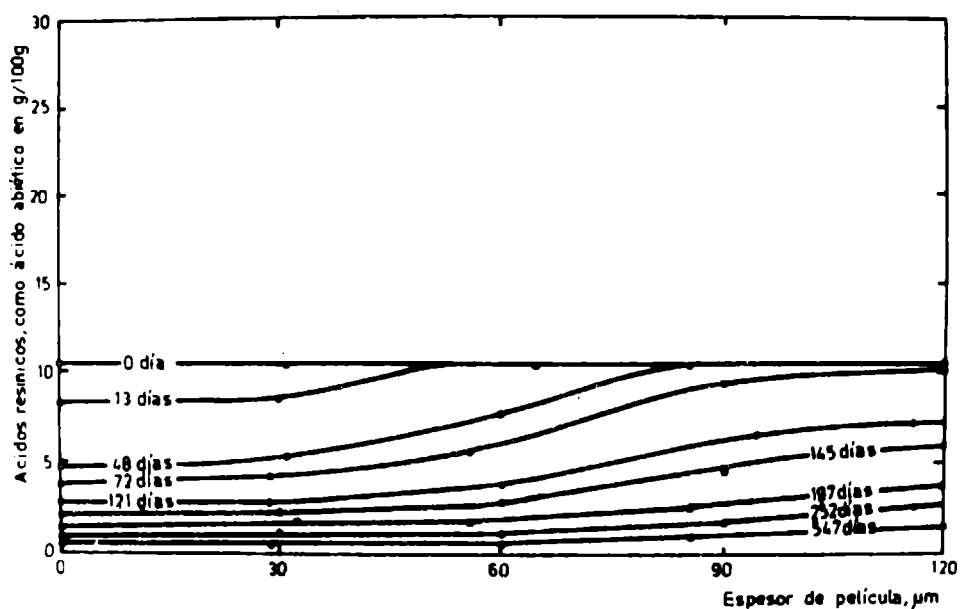


Fig. 3.- Variación del contenido de ácidos resínicos libres en la película del ligante, con relación resina colofonia/caucho clorado 1/2

Las películas de los ligantes ensayados, soportadas en una base de material acrílico y sumergidas en agua de mar sintética, presentaron durante la inmersión una significativa variación en la concentración de ácidos resínicos libres, en función de la profundidad de la película (Fig. 1, 2 y 3).

En el caso del ligante con relación resina colofonia/caucho clorado 2/1, el contenido de ácidos resínicos disminuyó rápidamente en la superficie libre de la película y más paulatinamente en el interior de la misma. Luego de 12 meses (361 días) y de 20 meses (603 días), los valores encontrados estaban comprendidos entre 3,09-7,02 por ciento y 1,10-2,17 por ciento, respectivamente.

El ligante con relación 1/1 presentó una evolución del contenido de ácidos resínicos cualitativamente similar a la del caso anterior, pero alcanzándose una concentración análoga en forma más rápida. Aproximadamente a los 9 meses de inmersión (268 días), el contenido de ácidos resínicos osciló entre 2,72-6,81 por ciento, mientras que a los 19 meses (570 días) el mismo era prácticamente uniforme en toda la película (0,60-1,00 por ciento).

En el caso del ligante con relación 1/2, la concentración inicial de ácidos resínicos en la película decayó aún más rápidamente que en los dos casos anteriores; así por ejemplo, a los 18 meses (547 días), en la superficie exterior pintada (0 μm de profundidad) era de 0,44 por ciento y sobre la superficie de base (120 μm), de 1,30 por ciento.

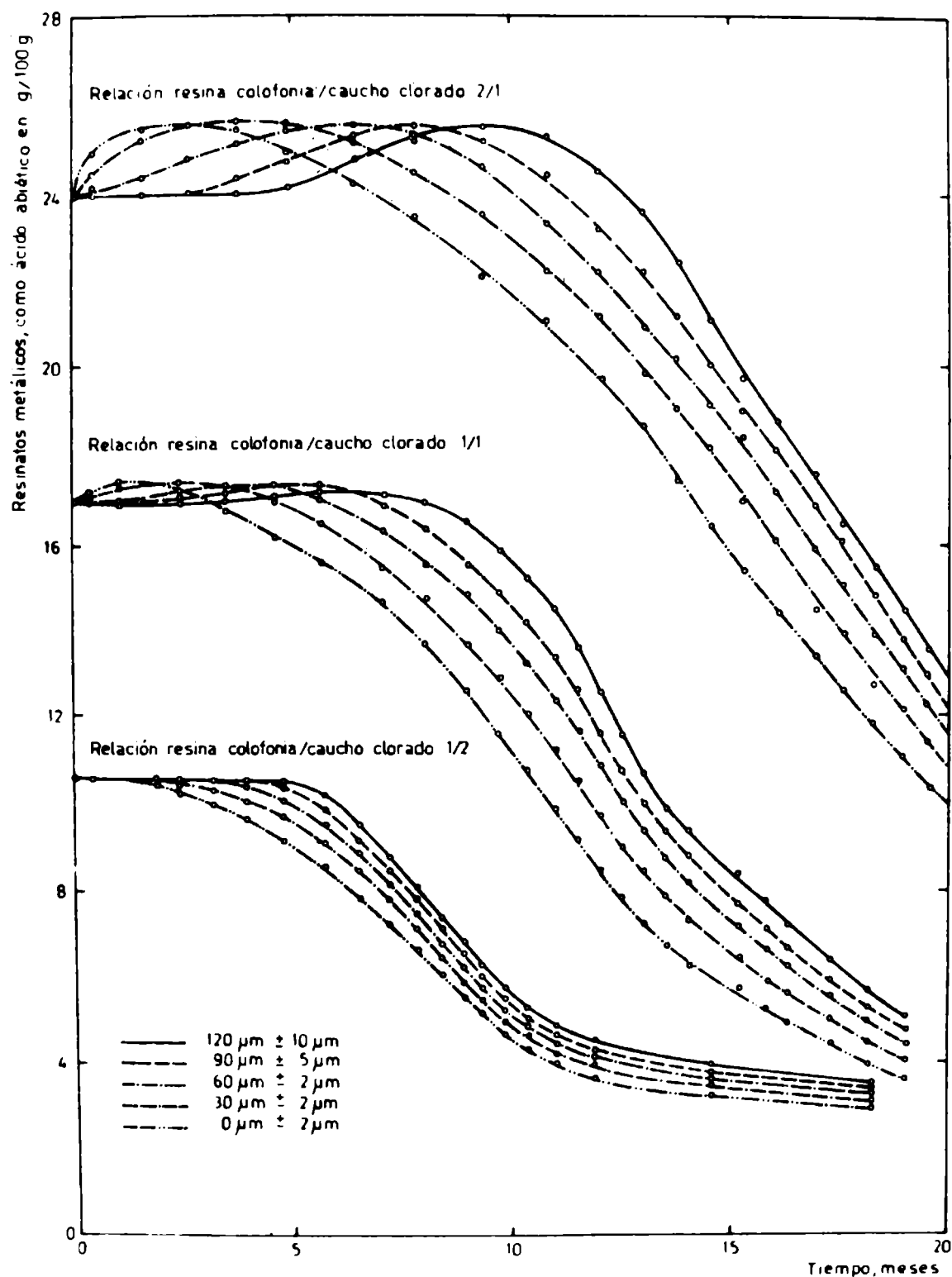


Fig. 4.- Variación del contenido de resinosos insolubles en la película, durante la inmersión

En lo referente a los resinosos metálicos insolubles, la concentración de los mismos en los ligantes extraídos de las pinturas fue, respectivamente, 23,9; 17,0 y 10,7 por ciento (expresado en ácido abiótico) para las muestras con relación 2/1, 1/1 y 1/2.

Luego de la inmersión, en el caso de los ligantes con relación 2/1 y 1/1, se observó un significativo incremento inicial de la concentración de resinosos alcalinos, para decrecer abruptamente des-

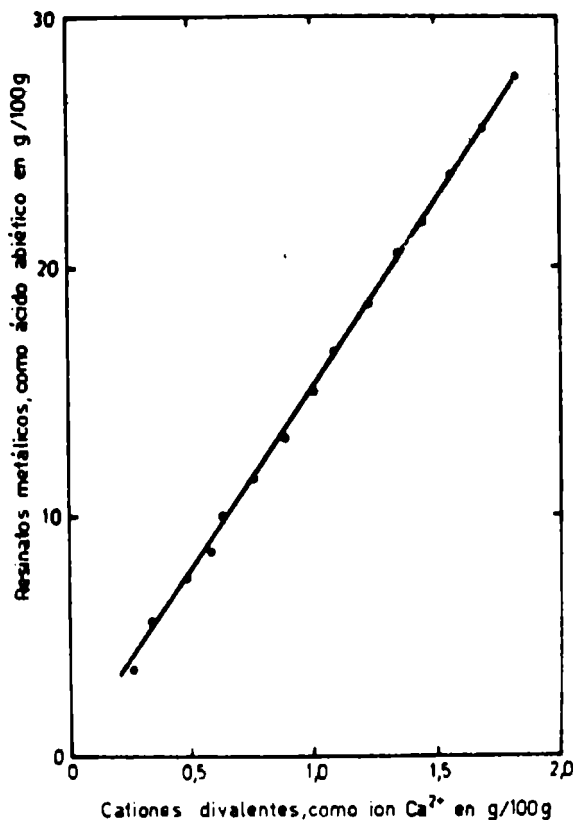


Fig. 5.- Contenido de resinosos alcalinos insolubles y de cationes divalentes en la película del ligante

pués. Esa máxima concentración se constató luego de diferentes períodos de inmersión, para cada profundidad seleccionada (Fig. 4).

Distinto fue el caso del ligante elaborado con el menor contenido de resina colofonia inicial (relación 1/2), por cuanto no presentó incremento en la cantidad de resinosos insolubles (no se detectaron en consecuencia máximos) para ninguna de las profundidades de la película seleccionadas.

La concentración de resinosos alcalinos es directamente proporcional al contenido de cationes divalentes (expresados como Ca^{2+}), para todos los ligantes, profundidades de película y tiempos de inmersión considerados (Fig. 5). En consecuencia esto permite ratificar que los ácidos resínicos de la resina colofonia, durante la dispersión de los pigmentos, y fundamentalmente durante la inmersión, se neutralizan formando resinosos de cationes divalentes, los que permanecen en el interior de la película durante lapsos prolongados.

Los resultados experimentales permiten concluir que, luego de extensos períodos de inmersión, los ácidos resínicos libres prácticamente no están presentes en la película y que, en consecuencia, la disolución de la misma se produce como consecuencia de la solubilización de los resinosos alcalinos formados. La disminución porcentual de estos últimos, luego del incremento inicial ya mencionado, así lo corrobora.

Es además importante remarcar que en la composición de la pe-

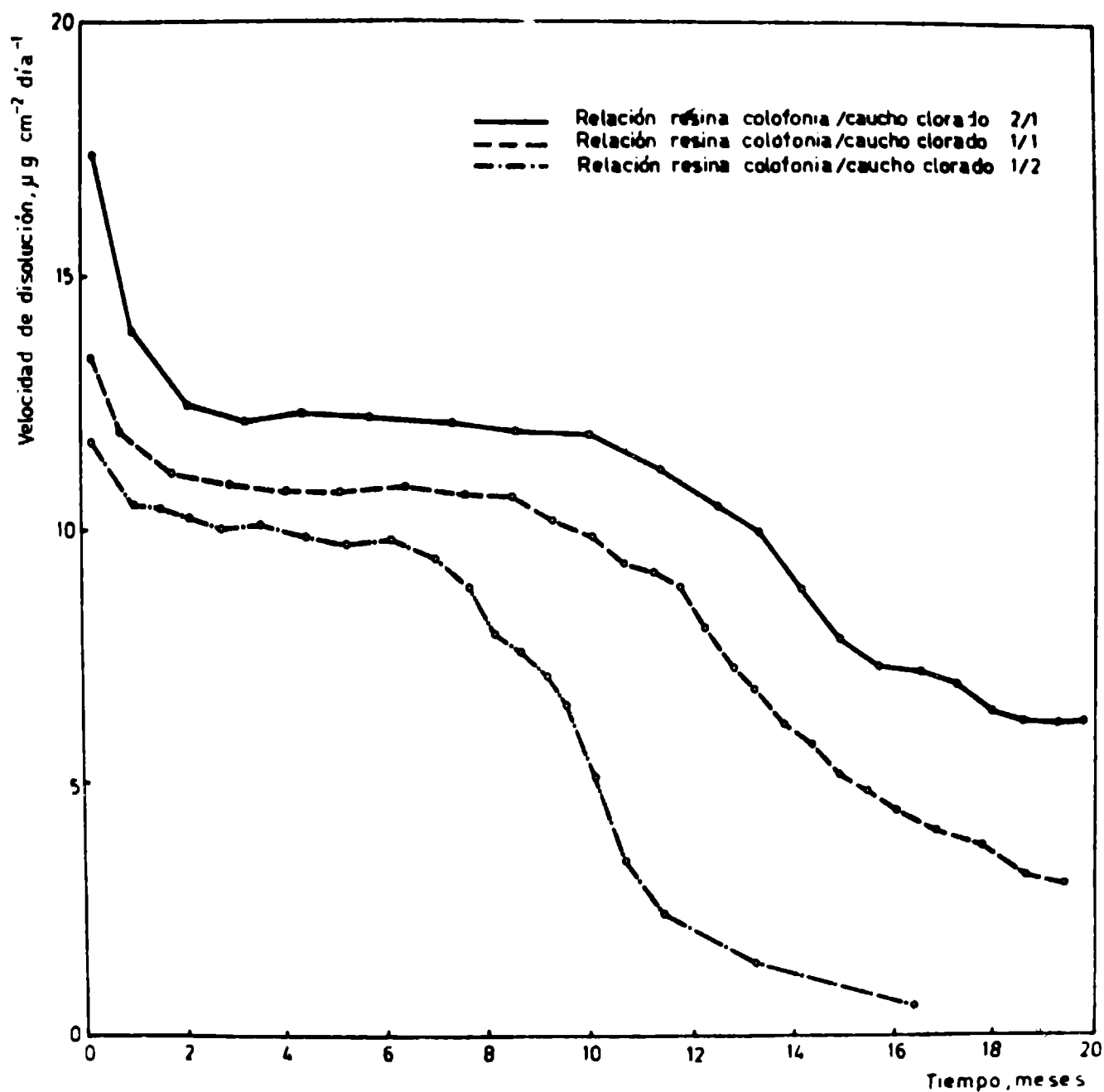


Fig. 6.- Velocidad de disolución de los ligantes durante la inmersión en agua de mar

lícula, durante la inmersión, se incrementa el contenido de materiales insolubles (caucho clorado grado 20, parafina clorada 42 por ciento y productos no saponificables de la resina colofonia) conduciendo en consecuencia a una sensible reducción de la velocidad específica de disolución (Fig. 6).

En la figura citada se observa una velocidad de disolución inicial elevada en los tres ligantes experimentales, alcanzando posteriormente un estado que se podría definir como estacionario, con valores aproximados de 12,4; 10,8 y 9,9 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{día}^{-1}$ para los ligantes con relaciones colofonia/caucho clorado 2/1, 1/1 y 1/2, respectivamente. El ligante con relación 2/1 fue el que más rápidamente llegó al estado estacionario de disolución, luego lo hizo el ligante 1/1 y finalmente el 1/2. Además, la extensión del período estacionario fue mayor en el ligante 2/1 y disminuyó en los correspon-

dientes a las relaciones 1/1 y 1/2, en ese orden.

Luego de 20 meses de inmersión, el ligante con relación 2/1 presentó una significativa velocidad de disolución ($6.3 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{día}^{-1}$) comparada con la de los restantes: $3,0 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{día}^{-1}$ para el ligante con relación 1/1 y prácticamente nula para el 1/2. En este último caso, la película de pintura preparada con dicho ligante (es decir con los tóxicos incorporados), no funcionaría como se ha establecido para las de tipo matriz soluble.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires, Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas y Servicio Naval de Investigación y Desarrollo por el apoyo económico brindado para la realización de las experiencias.

BIBLIOGRAFIA

- (¹) Giúdice, C. A., del Amo, D. B., Rascio, V.- Proc. 9th. International Congress on Metallic Corrosion, Toronto, Canadá. Tomo II, 510 (1984).
- (²) del Amo, D. B., Giúdice, C. A., Rascio, V.- J. Coat. Technology, 56 (719), 63 (1984).
- (³) Giúdice, C. A., Benítez, J. C., Rascio, V., Presta, M.- J. Oil Col. Chem. Assoc., 63 (4), 153 (1980).
- (⁴) Giúdice, C. A., del Amo, D. B., Benítez, J. C.- J. Oil Col. Chem. Assoc., 64 (1), 12 (1981).
- (⁵) Giúdice, C. A., Benítez, J. C., Rascio, V.- Rev. Iberoamericana de Corrosión y Protección, 14, 290 (1983).
- (⁶) Giúdice, C. A., del Amo, B., Rascio, V., Sánchez, R.- J. Coat. Technology, 55 (697), 23 (1983).
- (⁷) Rascio, V., Giúdice, C. A., Benítez, J. C.- Proc. 7th. Internat. Congress on Metallic Corrosion, Rio de Janeiro, Brasil, 1730 (1978).
- (⁸) Giúdice, C. A., Benítez, J. C., Rascio, V., Sindoni, O.- Proc. 6th. Int. Congress on Marine Corrosion and Fouling, Atenas, Grecia. Tome II, Marine Biology, 269 (1984).
- (⁹) Giúdice, C. A., Benítez, J. C., Rascio, V.- Rev. Iberoameri-

cana de Corrosión y Protección, 15 (1), 16 (1984).

- (¹⁰) Giúdice, C. A., Benítez, J. C., del Amo, B.- Proc. 6th. Internat. Congress on Marine Corrosion and Fouling, Atenas, Grecia. Tome II, Marine Biology, 283 (1984).

METODO DE CONCENTRACION Y CONSERVACION DE
SKELETONEMA COSTATUM PARA ALIMENTACION
DE LARVAS DE CIRRIPIEDIOS

PARTE I

M. E. STUPAK*

* Responsable del Area Incrustaciones Biológicas del CIDEPIINT.

SUMMARY*

When marine invertebrates are rearing at the laboratory, a greater quantity of diatoms must be available since they are the main food during the larval and juvenil stages of those organisms.

This paper describes a method for the concentration and conservation of *Skeletonema costatum* cultures, which is a diatom specie abounding in the plankton during almost all the year and which is of an adequate size for the feeding of several *Balanus* species at Mar del Plata Harbour.

The culture obtained is centrifugated before its maximum development is reached, thus achieving the concentration of a great density of diatoms int. a small volume; in this form they were preserved at low temperature (1-2°C) for 2 or 3 months.

Along 5 months the development of the initial culture goes on, with the addition of the nutritive medium after each centrifugation, at periods of 5-7 days.

This method allows to maintain a great concentration of diatoms, reducing to a minimum the sea water consumption and thus avoiding the succesive subcultures when they reach its maximum development.

* Stupak, M. E.- Concentration and conservation method of *Skeletonema costatum* for feeding of cirripede larvae. CIDEPINT-Anales, 135 (1986).

INTRODUCCION

Cuando se crían invertebrados marinos en laboratorio se debe disponer constantemente de una gran cantidad de diatomeas, ya que son el alimento natural de los estadios larvales y juveniles de dichos organismos (1-7).

En el presente trabajo se describe un método para conservar y concentrar cultivos de *Skeletonema costatum*. Este método fue desarrollado ante la necesidad de alimentar larvas de cirripedios criados para realizar las experiencias de control de "fouling" que se llevan a cabo en el CIDEPINT, ubicado geográficamente a muchos kilómetros del mar.

Esta especie de diatomea es abundante durante la mayor parte del año en el plancton de Mar del Plata (8-10), y es una de las más adecuadas por su tamaño para la alimentación de las larvas de las distintas especies de *Balanus* (4, 5, 11).

Este método permite mantener una gran concentración de diatomeas reduciendo al mínimo el consumo de agua de mar, por no tener que realizar sucesivos repiques cuando los cultivos alcanzan su máximo desarrollo. Esto resulta de gran interés para ser aplicado en aquellos laboratorios alejados de la zona costera marina y que necesitan, por distintos motivos, cultivos de fitoplancton marino.

MATERIALES Y METODO

Se obtuvieron muestras de fitoplancton de la zona costera de Mar del Plata, las que fueron acondicionadas para su traslado en frascos herméticamente cerrados, dentro de un recipiente térmico con hielo, manteniéndolas a una temperatura de 1-2°C. De esta manera se evita el deterioro de los organismos a estudiar durante su transporte hasta La Plata.

En el laboratorio, parte de las muestras fueron separadas para realizar los cultivos, mientras que el resto se conservó a una temperatura de 1-2°C dentro de una heladera, manteniéndolas así durante 2 ó 3 meses, de acuerdo con la concentración de las mismas.

El medio nutritivo utilizado fue el de Føyn-Erdschbeir modificado: 1000 ml de agua de mar filtrada con Millipore de 0,45 µ de diámetro de poro, ó 1000 ml de agua de mar esterilizada en autoclave con una presión de 1 kg/cm² (equivalente a 120°C), ó 1000 ml

de agua de mar sintética "Instant Ocean", se adicionaron en cada caso de 50 ml de extracto de tierra, 0,2 g de nitrato de sodio (NO_3Na) y 0,03 g de fosfato disódico ($\text{PO}_4\text{HNa}_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$).

Para obtener los cultivos unialgales se aplicó el método de las diluciones sucesivas, utilizando para ello Erlenmeyers de 100-200 ml.

Las diatomeas se observaron en un microscopio Dialux 20-EB y se contaron en una cámara Neubauer.

Los cultivos se realizaron en Erlenmeyers de 2000 ml, dentro de una cámara de cultivo, a una temperatura de 20°C , con un régimen de 14 horas de luz y 10 horas de oscuridad. La iluminación estuvo dada por un tubo fluorescente circular Hitachi FC 12 T 10/D, de 32 watt.

Con el fin de mantener las diatomeas en suspensión, proveer dióxido de carbono y conservar la estabilidad del pH, se hizo burbujear aire por medio de aireadores para acuario (¹²⁻¹³).

Para obtener una gran concentración de diatomeas en pequeños volúmenes, se utilizó una centrífuga con capacidad para 8 tubos de 120 ml cada uno, trabajando a una velocidad de 2500 rpm.

RESULTADOS

Una vez obtenido el desarrollo de *Skeletonema costatum* por medio del método de las diluciones sucesivas, se realizaron simultáneamente tres cultivos:

- a) 2000 ml de agua de mar filtrada.
- b) 2000 ml de agua de mar esterilizada.
- c) 2000 ml de agua de mar sintética "Instant Ocean".

Se adicionó en cada caso la cantidad correspondiente de nutrientes.

Se partió de una concentración de $5 \cdot 10^4$ céls/ml, alcanzándose a los 7 días una densidad de $170 \cdot 10^4$ céls/ml a $190 \cdot 10^4$ céls/ml. En el caso del cultivo con agua de mar sintética no se obtuvieron resultados positivos, pues esta no poseería los oligoelementos necesarios para el desarrollo de las algas en estudio. En los cultivos con agua de mar esterilizada y filtrada no se observaron diferencias significativas, por lo cual se exponen solamente los datos correspondientes al cultivo con agua de mar filtrada.

Durante el primer mes de la experiencia, las células se con-

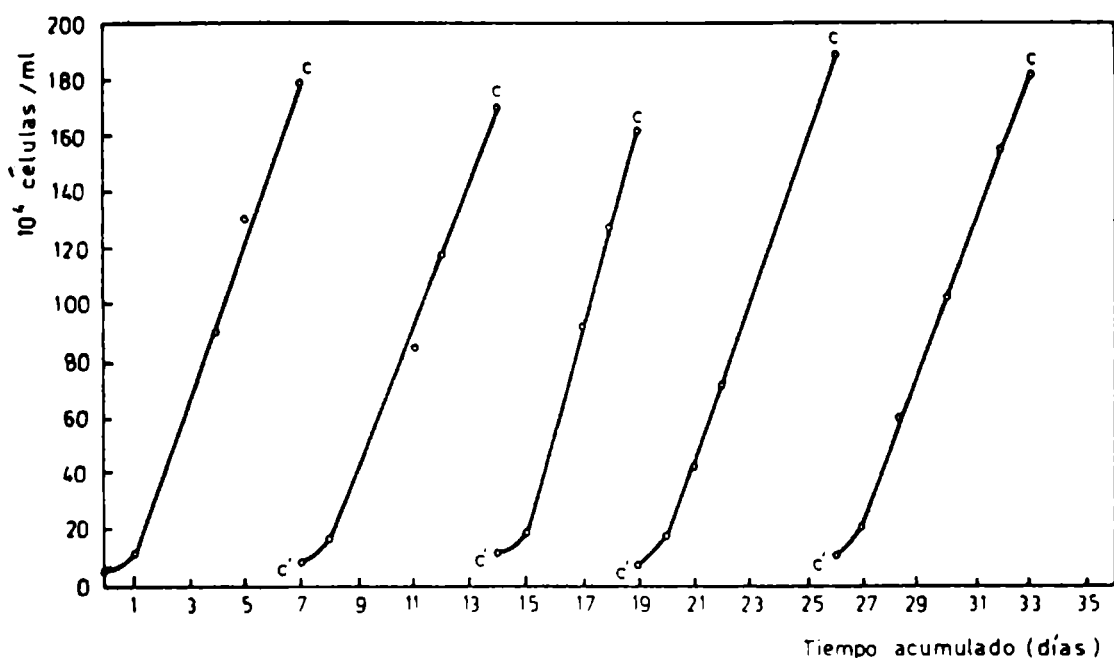


Fig. 1. Curvas de crecimiento de *Skeletonema costatum* durante el primer mes de cultivo: $c = n^{\circ}$ de células. $10^4/ml$ en el momento de centrifugar; $c' = n^{\circ}$ de células. $10^4/ml$ del líquido sobrenadante después de centrifugar

taron diariamente y antes de llegar a la fase final del crecimiento logarítmico, se realizaron sucesivas centrifugaciones hasta la separación total del cultivo (Fig. 1).

El líquido sobrenadante, en el cual quedaban pocas diatomeas, se reincorporó al Erlenmeyer original, previamente lavado y enjuagado con agua destilada, adicionándole extracto de tierra y las sales de acuerdo al volumen inicial. En los casos necesarios se completó el volumen con agua de mar filtrada o esterilizada, reiniciándose el desarrollo del cultivo.

Las diatomeas concentradas en el fondo de los tubos de centrifugación se colocaron en frascos de vidrio y se guardaron dentro de una heladera a una temperatura de $1-2^{\circ}C$, por un período de 2-3 meses. El volumen del concentrado varió entre 70 y 90 ml.

En el momento de centrifugar se contó el número de células del cultivo, y luego se observó el número de células del sobrenadante (Tabla 1).

Este procedimiento se repitió cada 5-6 días durante 5 meses, sin realizar repiques, tarea que tuvo que ser interrumpida por inconvenientes técnicos que afectaron el normal desarrollo del cultivo.

La reproducción de las diatomeas se realiza principalmente por división celular directa. Ello conduce a una disminución progresiva del tamaño, reintegrándose el volumen original de la especie por el proceso de auxosporulación (¹⁴⁻¹⁶), hecho que se manifestó al tercer mes, demorándose el desarrollo del cultivo.

TABLA I

Tiempo acumulado días	10 ⁴ células/ml antes centrif.	10 ⁴ células/ml después centrif.
Inicio	5	-
7	178	8
14	170	13
19	162	9
26	188	12
33	181	10
40	170	10
46	160	12
52	171	11
58	163	9
64	178	12
70	165	11
77	171	14
82	164	10
87	161	9
93	159	12
99	32	-
105	181	11
111	179	14
116	165	9
123	175	10
130	181	12
136	178	13
142	189	15
149	169	10
153	171	8

CONCLUSIONES

Por medio del método descrito se tiene la ventaja de poder obtener una gran densidad de diatomeas sin utilizar grandes volúmenes de agua de mar, lo que lo hace particularmente interesante para ser aplicado en laboratorios alejados de la costa.

Por el método tradicional, para un cultivo de 2 000 ml, al realizar un repique semanal, a los 5 meses se tendría un consumo de agua de mar del orden de los 40 000 ml. Por el método que se expone sólo se necesitaría un promedio de 3 600 ml, 2.000 para el inicio del cultivo y 70-90 ml luego de cada centrifugación para completar el volumen inicial.

Es necesario realizar las centrifugaciones durante la fases medias o finales de crecimiento logarítmico, donde la densidad es suficiente y el cultivo no comienza a declinar, pues los cultivos viejos pueden producir efectos nocivos sobre las larvas que se estudian (¹²⁻¹³).

Se comprobó que *Skeletonema costatum*, a una temperatura de 1-2°C durante 3 meses, no pierde sus propiedades nutritivas ni reproductivas. Alícuotas de diatomeas concentradas y conservadas fueron utilizadas como alimento de larvas de cirripedios y también con ellas se iniciaron nuevos cultivos, obteniéndose resultados positivos en ambos casos.

BIBLIOGRAFIA

- (¹) Allen, E. J., Nelson, E. W.- J. Mar. Biol. Ass. U.K., 8 (5), 421 (1910).
- (²) Wisely, B.- Aust. J. Mar. Freshwat. Res., 11 (1), 42 (1960).
- (³) Barnes, M., Barnes, H.- J. Exp. Mar. Biol. Ecol., 65, 163 (1982).
- (⁴) Hirano, R.- Bull. Mar. Biol. Stat. Asamushi, XI (2), 77 (1962).
- (⁵) Tighe-Ford, D. J., Power, M. J., Vaile, D. C.- Helgoländer Wiss. Meeresunters., 20, 393 (1970).
- (⁶) Corbett, C. J., Urry, D. L.- J. Mar. Biol. Ass. U.K., 48 (1), 97 (1968).

- (⁷) Gross, F.- J. Mar. Biol. Ass. U.K., XXI (2), 753 (1937).
- (⁸) Bastida, R. O., Stupak, M. E.- CIDEPINT-Anales, 91 (1979).
- (⁹) Bastida, R. O., Trivi de Mandri, M., Lichtschein, V., Stupak, M. E.- LEMIT-Anales, 119 (1977).
- (¹⁰) Stupak, M. E., Bastida, R. O., Arias, P.- CIDEPINT-Anales, 173 (1980).
- (¹¹) Kinne, O., Ed.- Marine Ecology, III, Cultivation. Part 2, J. Wiley & Sons, New York-Toronto (1977).
- (¹²) Guillard, R. L.- Collec. Woods Hole Ocean. Inst. Part I (3233) (1975).
- (¹³) Boltovskoy, D.- Atlas del zooplancton del Atlántico Sudoccidental y métodos de trabajo con el zooplancton marino. Publicación Especial, INIDEP, Mar del Plata, Argentina, 189 (1981).
- (¹⁴) Balech, E., Ferrando, H. J.- Fitoplancton marino, EUDEBA, 43 (1964).
- (¹⁵) Bold, H. C., Wynne, M. J.- Introduction to the algae, structure and reproduction. Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 387 (1978).
- (¹⁶) Chadeffaud, M., Emberg, L.- Traité de Botanique. Systématique, Tome I. Les végétaux non vasculaires (Cryptogamie). Masson et Cie., Ed., Paris, 245 (1960).

ESTUDIO DE LA LIXIVIACION DEL OXIDO CUPROSO
EN PINTURAS ANTIINCRUSTANTES VINILICAS

J. J. CAPRARI*, O. SLUTZKY, P. L. PESSI Y V. RASCIO**

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

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

SUMMARY*

Sea water leaching rate of cuprous oxide used as toxicant in vinyl antifouling paints is studied in this work.

Three paints were formulated: one of the soluble matrix type and the other two of insoluble matrix. Two different toxicant levels were employed and paints were painted over acrylic sandblasted plates and tested during different periods on the raft anchored at Mar del Plata Harbour.

The cuprous oxide lixiviation was studied along 15 months by means of quantification of the weight change and also by microscopically observation (optical and SEM) of specially cross sections preparations.

Photomicrographies obtained were studied to determine the leaching depth profile. EDAX electron dispersive analysis of leached matrix and of paint film/sea water interphase were made.

Leaching line is parallel to the film surface and leaching values demonstrated the different dissolution rate of paints of soluble and insoluble matrix, and the lineal relationship existing between leaching rate and immersion time.

Marson's formula for the determination of leaching rate at the laboratory using the sodium glicinate method, was correlated with the values obtained in sea water immersion at Mar del Plata, by means of a constant for each type of paint.

It was corroborated different authors theories about the formation of copper compounds during solubilization of cuprous oxide and the nature of the precipitated salts, which can obturate the microchannels formes during immersion, thus blocking the toxic action when approximately the 85 per cent of the toxicant remains in the film.

* Caprari, J. J., Slutzky, O., Pessi, P. L. & Rascio, V.- A study of the leaching of cuprous oxide from vinyl antifouling paints in sea water. CIDEPINT-Anales, 145 (1986).

INTRODUCCION

La disolución del óxido cuproso en agua de mar es el factor determinante del poder biocida de una pintura antiincrustante basada en dicho tóxico. La liberación del veneno debe exceder la cantidad de $10 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{día}^{-1}$ de cobre, para producir una acción protectora eficiente (1-2).

La disolución del tóxico se realiza inicialmente desde las capas más externas de la película hacia la interfase película/agua de mar; una vez agotado el tóxico existente en dichas capas, el contenido en el interior de la película deberá difundir a través del esqueleto residual de la matriz, hasta alcanzar la interfase mencionada. Esta etapa constituye un fenómeno complejo, en el que intervienen diversas variables, tales como la solubilidad del pigmento, la concentración de pigmento en volumen (PVC), el tipo y composición del ligante y la temperatura, salinidad y pH del agua de mar.

Para pinturas con alto contenido de óxido cuproso, el fenómeno se explica considerando el contacto continuo de las partículas de pigmento entre sí dentro de la estructura de la matriz. Esto equivale a suponer que, al ponerse en contacto con el agua de mar, cuando se disuelve completamente una partícula, el electrolito comienza a actuar sobre la siguiente (Fig. 1).

Ferry et al (3) consideran que la superficie de una película de pintura antiincrustante presenta irregularidades y que éstas corresponden a partículas de tóxico que sobresalen de la matriz; su disolución comienza a los pocos minutos de su inmersión en agua de mar, para el caso del óxido cuproso.

Estudios realizados por Marson (4) proponen mecanismos que se basan en la disposición del pigmento dentro de la película de pintura, habiéndose limitado su estudio a aquellos casos en que la velocidad de disolución del pigmento es mayor que su velocidad de difusión en el sistema, siendo por lo tanto esta última etapa determinante de la velocidad de lixiviación.

De acuerdo con lo expuesto precedentemente, el mismo autor propone un tratamiento matemático basado en la ecuación de difusión de Stokes-Einstein. Luego de una serie de consideraciones respecto a la superficie de la película, la distancia difusional y otras variables enumeradas previamente en este trabajo, llega a la fórmula:

$$F = \frac{B' \cdot V}{1 + \frac{C \cdot D}{P}}$$

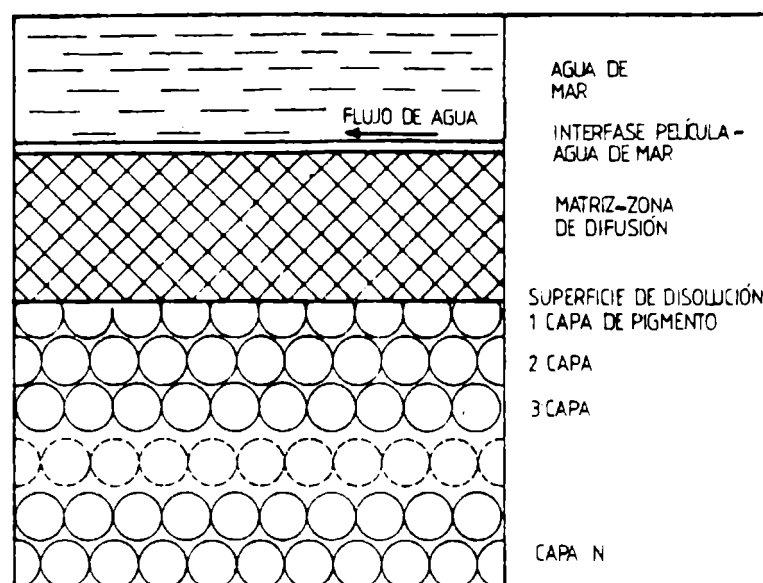


Fig. 1.- Disolución de tóxico (Cu_2O) de una película de pintura antiincrustante, según Marson (4)

La ecuación indicada es expresión de la de Stokes-Einstein modificada, donde F es la velocidad de lixiviación (medida en $\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{día}^{-1}$), B' y C son constantes experimentales, D es el espesor de la matriz lixiviada, P es el factor de empaque (parámetro que define el número de vacíos que interconectan las partículas de pigmento) y V es la fracción de volumen del pigmento en la película (por ciento de pigmento en volumen).

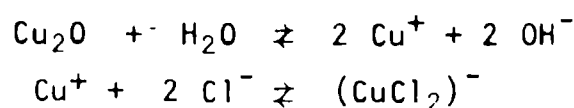
Si las condiciones de ensayo, la temperatura y el factor de empaque se consideran constantes, quedarán como únicas variables la fracción en volumen de pigmento en la película y el espesor de matriz lixiviada. El tratamiento matemático produjo resultados concordantes con las experiencias realizadas por Marson en laboratorio.

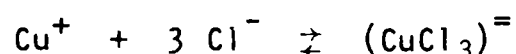
La disolución y lixiviación del óxido cuproso se realiza en agua de mar con un pH normal de 8,1; en estas condiciones se llega al equilibrio cuando se disuelven $8,6 \cdot 10^{-5} \text{ moles} \cdot \ell^{-1}$ ($5,4 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$) de cobre. Estos valores están de acuerdo con los calculados para el agua de mar libre de oxígeno (5) y son confirmados por Ferry (1) utilizando su fórmula de solubilidad:

$$\log S = 4,03 - \text{pH}$$

donde S está expresado en moles de $\text{Cu} \cdot 10^{-4} \ell$.

El cobre cuproso existirá en el agua de mar en forma de iones complejos $(\text{CuCl}_2)^-$ y $(\text{CuCl}_3)^=$, que se producen en el agua de mar de acuerdo a las siguientes reacciones:





El color rojo inicial de la superficie, característico del óxido cuproso, cambia paulatinamente a verdoso a medida que aumenta el tiempo de inmersión. Ello es debido a la formación y precipitación sobre dicha superficie de los compuestos de cobre formados en la interfase película/agua de mar. Este depósito está constituido fundamentalmente por carbonato básico y por oxiclورو de cobre, y su formación podría llegar a interferir el proceso de lixiviación del tóxico restante (3).

Gitlitz (6) indica que el ácido sulfhídrico disuelto en el agua de mar, que proviene de la descomposición del material orgánico, forma sulfuro de cobre (de muy baja solubilidad en dicho medio), que obtura los microcanales existentes en la matriz lixiviada y retarda el proceso difusional.

Con el presente trabajo se busca determinar la diferencia existente entre las velocidades de lixiviación para una pintura de matriz soluble y otra de matriz insoluble y, paralelamente, determinar cuál es la mecánica de disolución, lixiviación, difusión e inhibición involucrados en la acción de una pintura antiincrustante a base de óxido cuproso.

PARTE EXPERIMENTAL

Para la realización de los estudios programados, se prepararon tres muestras de pintura a base de un copolímero de cloruro de vinilo (86 por ciento)-acetato de vinilo (14 por ciento), empleándose como plastificante fosfato de tricresilo. De esta manera se formó la matriz insoluble (muestras V-2 y V-3). Copolímero y plastificante se disolvieron en una mezcla de metil isobutil cetona-tolueno (relación (2/1)), y dicha solución se mezcló con resina colofonia grado WW; de esa manera se origina un ligante de matriz soluble (muestra V-1). En las formulaciones no se utilizaron extendedores. La concentración de sólidos en la película osciló entre 82,6 y 91,2 por ciento en peso.

La preparación de las pinturas se realizó empleando un molino a bolas de porcelana, con jarras del mismo material, de cinco litros de capacidad, dispersando el pigmento durante tres horas en los ligantes cuya composición se mencionó precedentemente.

Con cada pintura se recubrieron ocho placas de acrílico gris, de 100 x 70 x 4 mm, arenadas para permitir una mejor adhesión y luego desengrasadas. Se aplicaron cinco capas de pintura antiincrustan-

TABLA I
COMPOSICION DE LAS PINTURAS ANTIINCRUSTANTES (g/100 g)

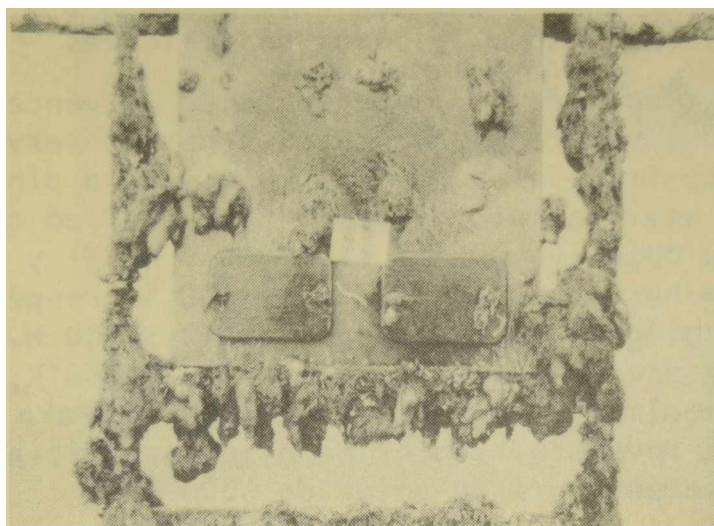
Tipo de matriz.....	Soluble		Insoluble
Muestra.....	V-1	V-2	V-3
PIGMENTO			
Oxido cuproso.....	59,64	59,29	65,80
LIGANTE			
Resina vinílica VYHH.....	5,96	11,86	5,98
Resina colofonia WW.....	5,96	---	---
Fosfato de tricresilo.....	0,60	1,19	0,30
DISOLVENTES Y DILUYENTES			
Metil isobutil cetona.....	18,49	18,38	18,54
Tolueno.....	9,34	9,29	9,37
<hr/>			
PVC, %.....	48,50	50,20	69,90
Sólidos en volumen, %.....	37,32	36,51	31,24
Densidad, g.cm ⁻³	1,85	1,88	2,02

te, de manera de tener un espesor total entre 450 y 500 μm . En cada una de las placas así preparadas se midió la superficie total y se determinó el peso final de pintura y el espesor de película seca.

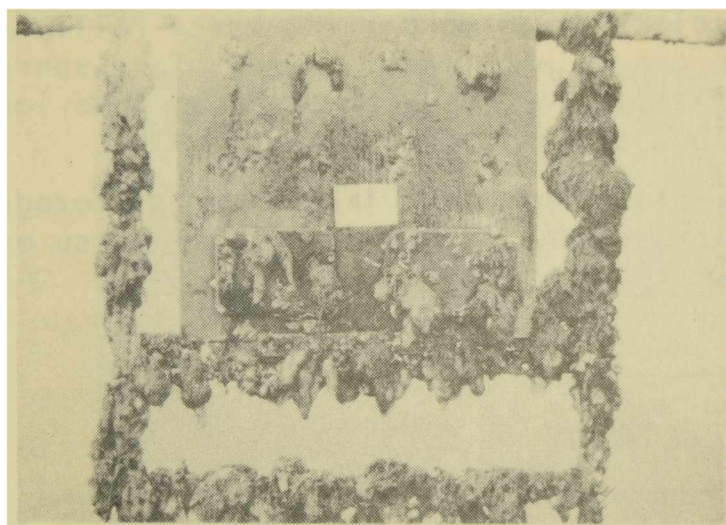
Las probetas se sujetaron por medio de tornillos de plástico sobre otras placas de mayor tamaño (Fig. 2), éstas se colocaron en bastidores y los mismos se dispusieron en la balsa experimental que el CIDEPINT tiene fondeada en la Base Naval Mar del Plata. Las probetas quedaron sumergidas a 1,20 m de profundidad y se mantuvieron en esas condiciones durante 15 meses, período este que incluye dos ciclos de fouling intenso (verano).

Para su estudio y análisis se extrajeron probetas a los 6, 9, 12 y 15 meses; las muestras se transportaron al laboratorio en envases conteniendo agua de mar a baja temperatura (0-5°C), y se las conservó en ese medio hasta su lavado final con agua corriente y agua destilada.

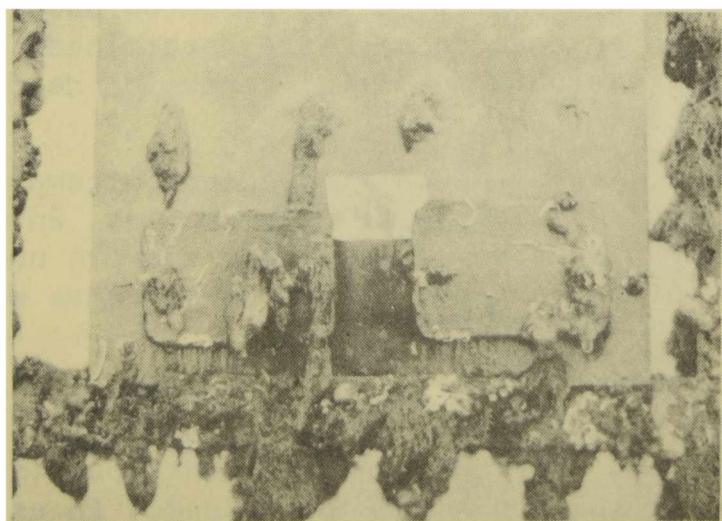
Las placas fueron luego secadas 48 horas a 25°C y 65 % de HR



Pintura V-1



Pintura V-2



Pintura V-3

Fig. 2.- Bastidores con placas de acrilico de las diferentes pinturas, luego de 12 meses de inmersión

y luego durante 24 horas a 40°C y una presión de 3 a 5 Torr. Por último se pesaron y se midió el espesor de película.

Mediante un procedimiento especial de corte, encapsulado de la película y pulido, se prepararon cubetas para observación microscópica del corte transversal de las capas de la pintura original y luego de lixiviada. La observación se realizó con un microscopio Dialux 20 EB, objetivo NPL Fluotar (10 y 20 X) y ocular Periplan (10 X), lo que hace un total de 100 y 200 X, respectivamente. Se empleó lámpara halógena incandescente de 12 V/100 W, ángulo de reflexión 45°, para una temperatura de color de 3250°K; el haz de luz se polarizó linealmente con material dicroico. Para la fotografía se utilizó película reversible color para luz artificial, sensibilizada para una temperatura de color de 3200°K.

Las mismas cubetas se recubrieron luego por vaporización con una fina capa de oro, observándolas y fotografiando posteriormente con un microscopio electrónico de barrido marca Philips, Modelo SEM 505, en combinación con un analizador de energía dispersiva EDAX, con el cual se realizaron los ensayos por Rayos X de los elementos de interés en cada una de las observaciones.

La medición de las capas lixiviadas, en las fotografías obtenidas en ambos microscopios, permitió determinar su espesor.

DISCUSION DE RESULTADOS

La observación microscópica de las probetas ensayadas demuestra que la lixiviación en agua de mar está determinada por el tipo de matriz (soluble o insoluble) y por el contenido de óxido cuproso de la película seca.

La pintura V-3 tiene un mecanismo de acción completamente diferente al determinado para las otras dos muestras. En este caso la película se disgrega en agua de mar, dejando siempre nuevas capas al descubierto y observándose sólo zonas muy pequeñas de matriz lixiviada (Fig. 3).

Dado que la resina colofonia ha sido reemplazada completamente por óxido cuproso, disminuye el contenido de sólidos en volumen al aumentar la densidad, sufriendo un incremento paralelo la concentración de pigmento en volumen a 69,9 por ciento. En estas condiciones se dificulta la humectación de la partícula, ya que la cantidad de ligante disponible disminuye sensiblemente, determinando que el material resinoso que mantiene unidas las partículas resulte insuficiente, produciéndose entonces la disgregación. La aparición de pequeñas zonas lixiviadas correspondería a pigmento bien humectado,

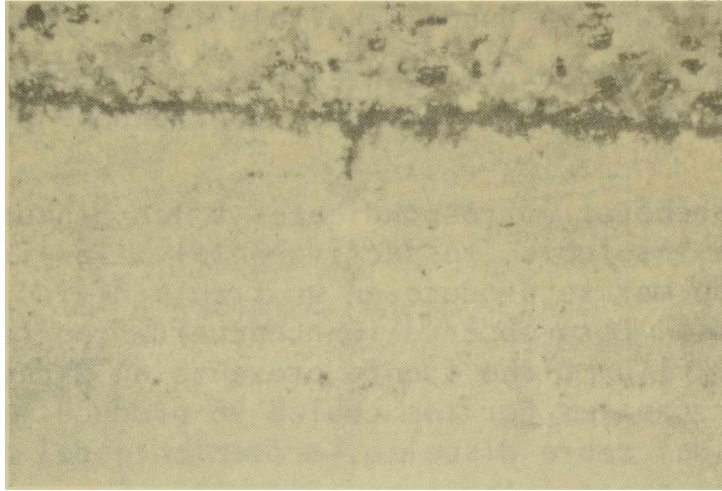


Fig. 3.- Pintura vinílica V-3, 12 meses de inmersión e
agua de mar, 100 X

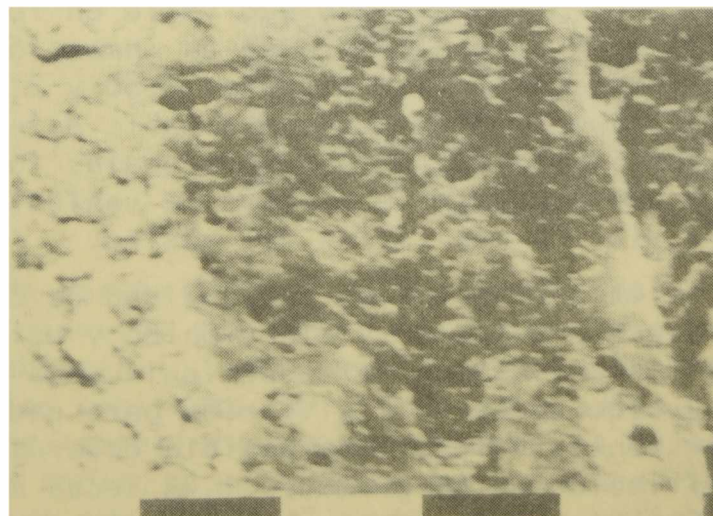
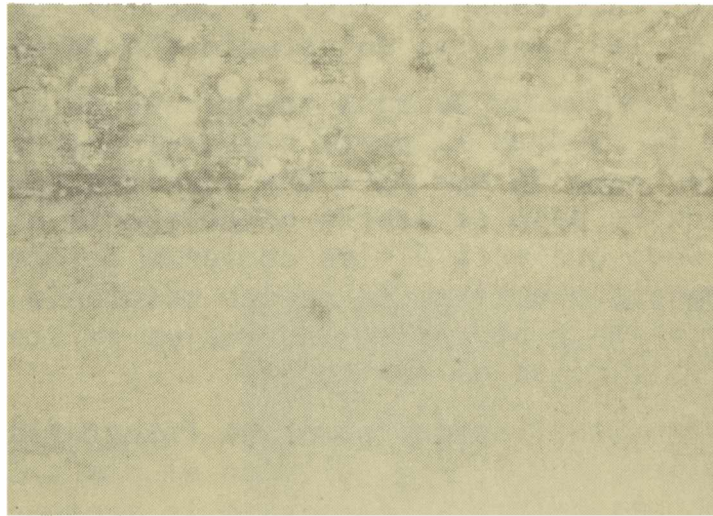


Fig. 4.- Pintura vinílica V-1, 12 meses de inmersión:
arriba, 100 X microscopio óptico; abajo, 3000 X, micros-
copio electrónico

generándose así lugares donde la disolución se conduce normalmente.

Por lo mencionado precedentemente, la muestra V-3 fue desechada luego de las primeras observaciones, centrándose el estudio en las dos restantes.

En las probetas correspondientes a las pinturas V-1 y V-2 (matriz soluble e insoluble, respectivamente), la lixiviación del tóxico en agua de mar se produce en un frente nítido paralelo a la superficie de base. Esta observación concuerda con las realizadas por otros autores (7-8). Dicho frente presenta un aspecto esponjoso, con múltiples microcanales por los cuales se produce la migración hacia la superficie del cobre disuelto, proveniente del óxido cuproso existente en las capas interiores (Fig. 4).

La lixiviación de tóxico puede determinarse por pesada de las probetas hasta el momento en que comienza la acumulación de "fouling" en las mismas, observándose que a lo largo del ensayo la pérdida de peso es prácticamente lineal y que las rectas determinadas para cada una de las pinturas en estudio son paralelas (Fig. 5).

Cuando a la variación de peso registrada en en las placas de la pintura V-1 se le sustrae la parte proporcional de colofonia que se debe disolver en agua de mar para una cantidad dada de pigmento, la curva de pérdida de peso se acerca notablemente a la de la muestra V-2 (Fig. 5). Dado que esta última comienza a incrustarse, es evidente la influencia que tiene la resina colofonia en el mecanismo de disolución de las pinturas en las cuales existe contacto continuo entre las partículas de tóxico.

Los estudios realizados sobre las fotografías obtenidas en el microscopio óptico (100 X, Fig. 4) y en el electrónico (274 X, Fig. 6), permitieron determinar en cada caso la profundidad de lixiviado y el espesor de la capa pigmentada aún no alterada (Tabla II). Se determinó así que dicha profundidad varía en forma lineal cuando se la grafica en función del tiempo de inmersión (Fig. 7). El valor de las pendientes de las rectas es 3,80 y 2,25 para las muestras V-1 y V-2, respectivamente. Esta notable diferencia puede atribuirse a la mayor dimensión de los microcanales formados al disolverse la colofonia que contiene la pintura de vehículo soluble, lo que permite una lixiviación más rápida del tóxico.

Con los valores promedio de profundidad de capa lixiviada obtenidos con microscopio óptico y electrónico y utilizando la concentración de sólidos en volumen de la película seca (Tabla I), se calcularon las velocidades de lixiviación para cada uno de los períodos de inmersión estudiados. Es posible determinar así que la velocidad de lixiviación es en promedio 1,43 veces mayor en la película de pintura formulada con matriz soluble, lo que indica claramente la gran importancia que tiene el contenido de colofonia sobre la velocidad de disolución del óxido cuproso.

Los valores de profundidad de capa lixiviada permitieron apli-

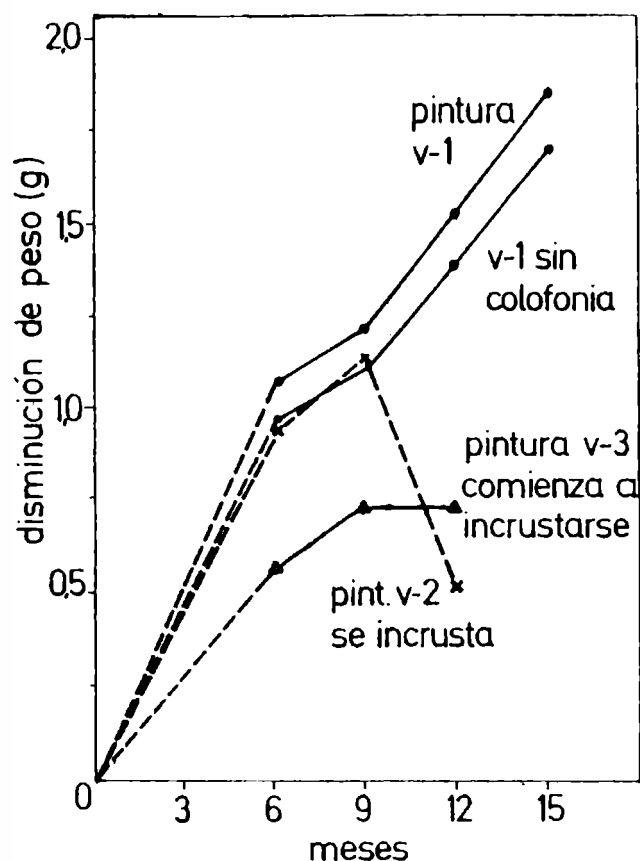
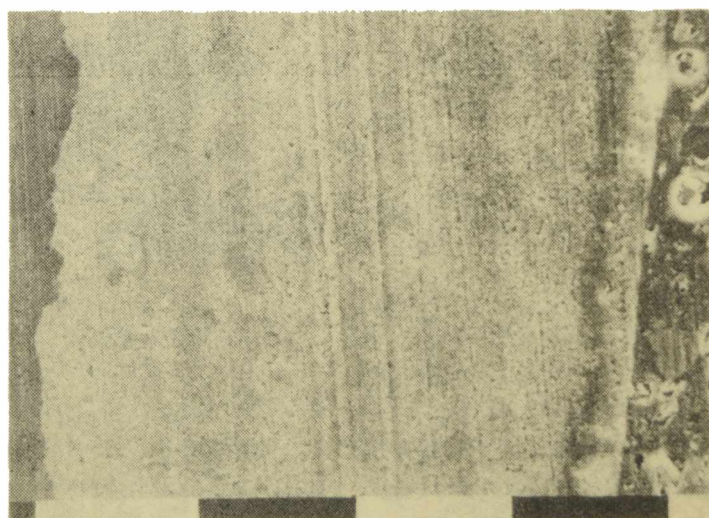


Fig. 5.- Pérdida de peso de las probetas luego de diferentes períodos de inmersión

Fig. 6.- Microfotografía de microscopio electrónico, pintura V-1, 12 meses de inmersión (274 X)



car la fórmula de Marson (4) para condiciones reales de inmersión en agua de mar, mientras que dicho autor compiló estos valores para ensayos de laboratorio, empleando glicinato de sodio (9). Si los valores de las constantes B' y C/P se calculan por medio de la fórmula mencionada anteriormente, empleando los valores empleados con glicinato de sodio, y se aplican para obtener la lixiviación teórica en agua de mar, los resultados que se obtienen no concuerdan con los observados en la práctica, siendo estos últimos valores (que configuran una nueva constante k) 13,7 veces más altos para la pintura V-1 y 28,6 para la V-2.

TABLA II
LIXIVIACION DE TOXICO Y PROFUNDIDAD DE LIXIVIADO CALCULADOS PARA LAS PINTURAS V-1 Y V-2

Pintura	Meses de inmersión	Profundidad de lixiviado, μm	Lixiviación tóxica, $\mu\text{g Cu.cm}^{-2}.\text{día}^{-1}$
V-1	6	32,3	47,25
	9	36,6	35,69
	12	46,3	33,40
	15	61,1	35,36
V-2	6	20,4	30,89
	9	28,1	28,36
	12	30,4	22,70
	15	41,8	25,04

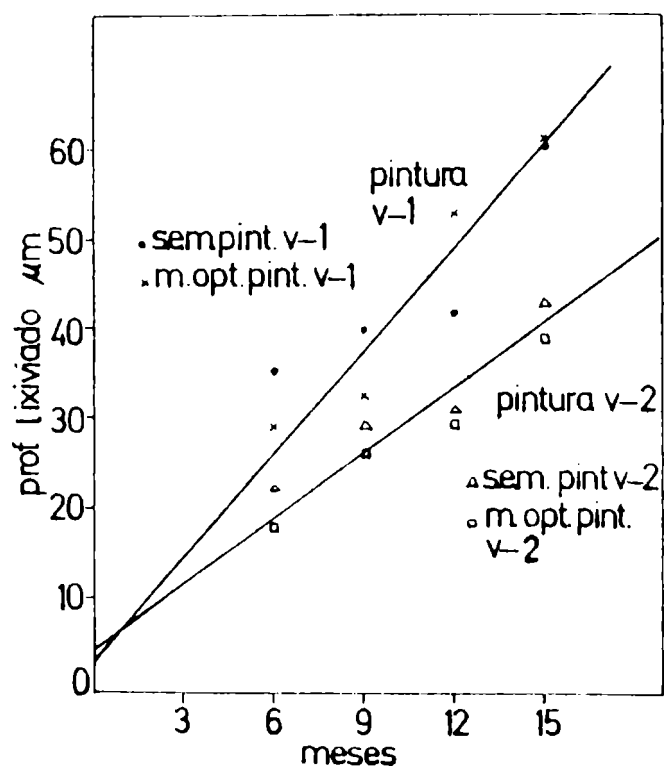


Fig. 7.- Profundidad de lixiviado en función del tiempo

La constante k se puede hacer intervenir en la fórmula de Marson como un nuevo factor, de tal forma que:

$$\frac{B' \cdot k}{1 + \frac{C}{P} D} = \frac{B''}{1 + \frac{C}{P} D}$$

Los valores que se obtienen reemplazando en la fórmula de Marson B' por B'' (ya que B'' = B'.k) son concordantes dentro de límites aceptables con los indicados en la Tabla II. La relación existente entre los resultados hallados mediante la fórmula original y los calculados utilizando la expresión de Marson modificada con B'', configuran rectas que expresan la transformación de los resultados obtenidos en laboratorio con glicinato de sodio y un ensayo de larga duración realizado sobre pinturas de matriz soluble e insoluble en agua de mar en el Puerto de Mar del Plata.

Las rectas de transformación referidas son expresadas por la fórmula:

$$L_{\ell} = 42,00 + 12,81 L_m$$

para la pintura V-1 y:

$$L_{\ell} = 0,22 + 28,60 L_m$$

para la pintura V-2, siendo L_{ℓ} la lixiviación en laboratorio y L_m la lixiviación en agua de mar en el medio natural.

En la Fig. 8 se expresa la variación de la velocidad de lixiviación en función del espesor de la matriz lixiviada, mientras que en la Fig. 9 se indica la misma velocidad en función del tiempo de inmersión.

Durante el transcurso del ensayo se fue observando la variación del color inicial de la película, rojo, a verdoso, por precipitación de sales de cobre sobre su superficie (3). Una observación microscópica realizada sobre la probeta, comenzando desde la superficie y hasta la base, permitió establecer la existencia de tres zonas bien definidas: una de gran espesor, correspondiente a la pintura sin lixiviar (la más profunda), una de matriz lixiviada (intermedia) y en la superficie, una fina línea negra, correspondiente a la parte en contacto directo con el agua de mar.

Analizada cada una de ellas con EDAX, se encontró cobre y algo de cloro en la primera, cobre, cloro y calcio en la intermedia y estos tres elementos, acompañados de azufre en la línea negra mencionada.

La pintura V-2, formulada con matriz insoluble, alcanzó un máximo de bioactividad de 12 meses, obteniéndose en el análisis con microsonda (Fig. 10) una proporción de elementos que explicaría la formación de una capa "impermeable" que impediría la lixiviación

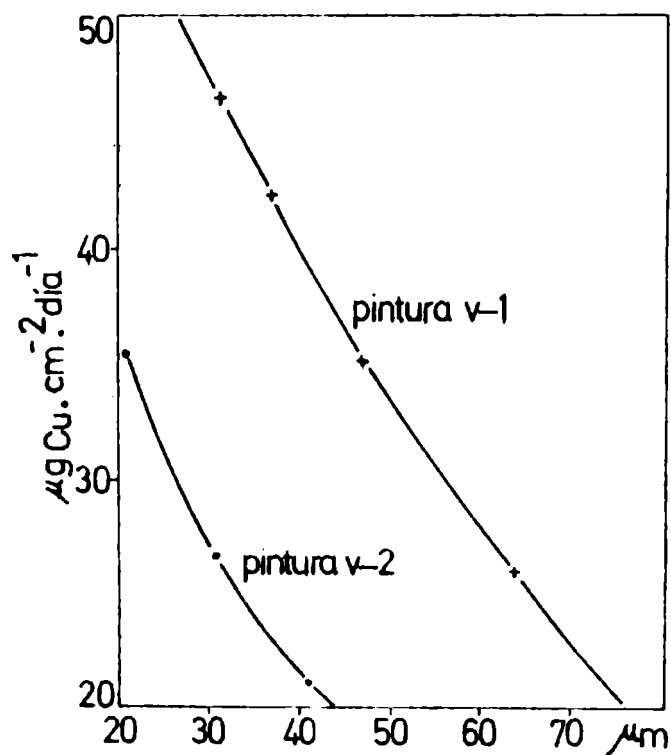


Fig. 8.- Variación de la velocidad de lixiviación en función de espesor de matriz agotada

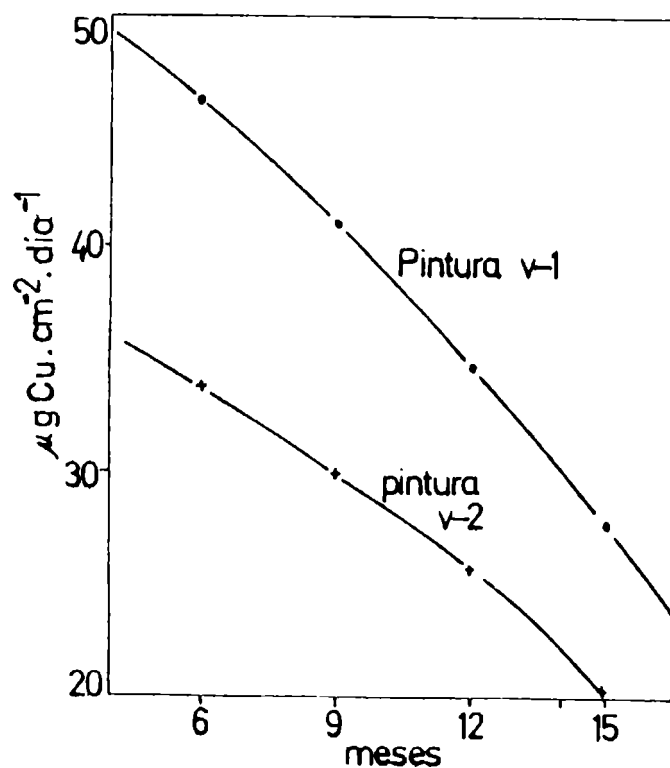


Fig. 9.- Variación de la velocidad de lixiviación en función del tiempo de inmersión

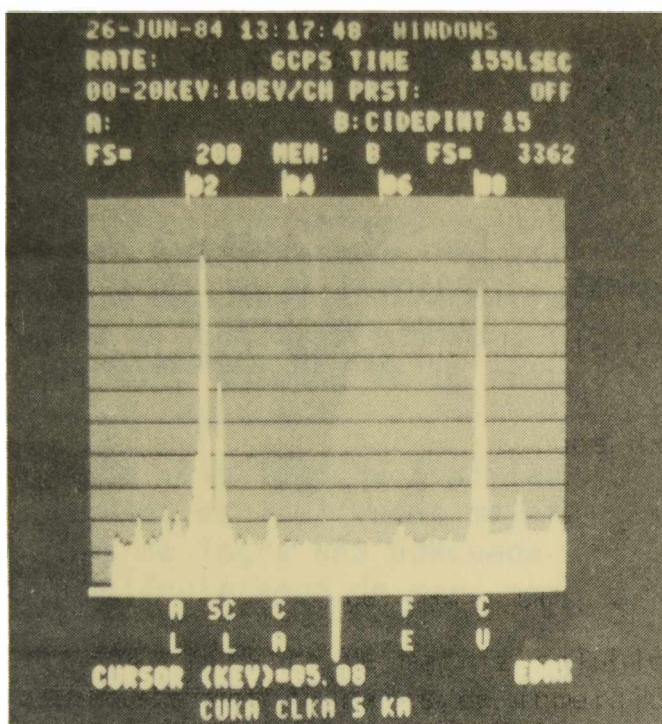
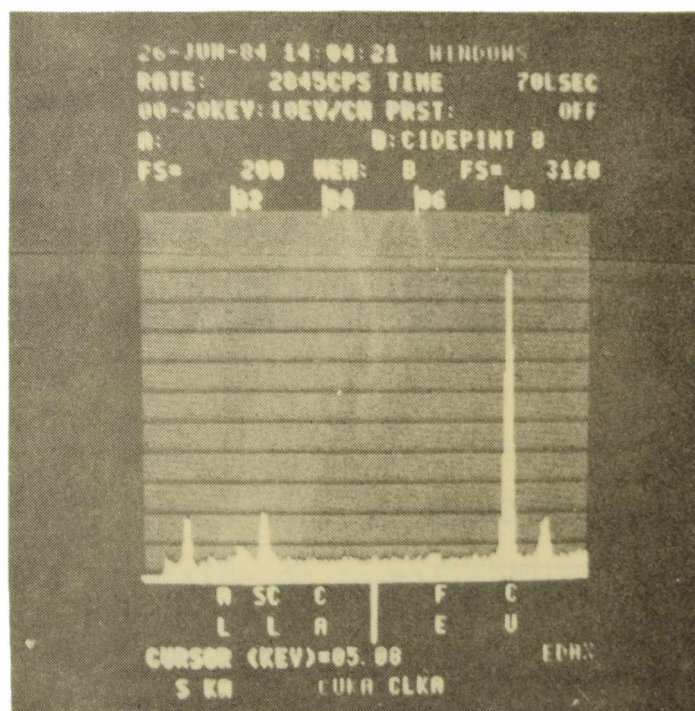


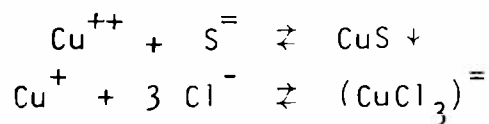
Fig. 10.- Análisis con microsonda de la línea negra existente en la superficie de la pintura V-2, luego de 12 meses de inmersión

Fig. 11.- Análisis con microsonda de la zona sin disolver, pintura V-1, 15 meses de inmersión



del tóxico remanente en el interior de la película, según Ferry y Gitlitz (1, 6).

Las siguientes ecuaciones explicarían la reacción que tiene lugar:



La muestra de matriz soluble (V-1), que mantenía su poder biocida a los 15 meses de inmersión, fue analizada por el mismo procedimiento (Fig. 11 y 12), y las proporciones de los elementos

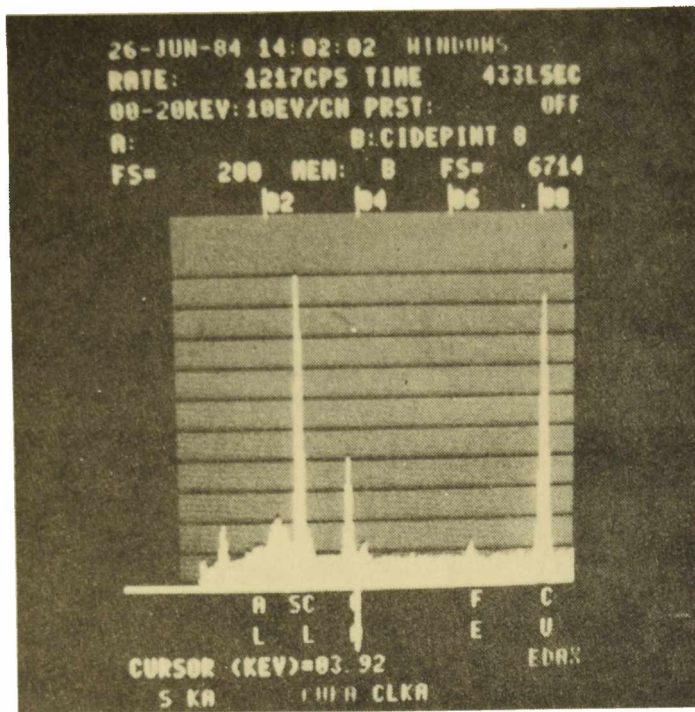
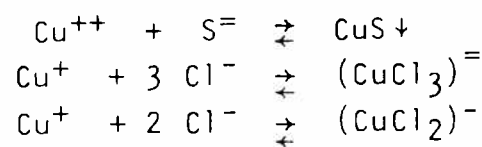


Fig. 12.- Análisis por microsonda de la capa lixiviada, pintura V-1, 15 meses de inmersión

encontrados sugieren las reacciones siguientes:



encontrándose presente una cierta cantidad de óxido cuproso, y mostrando actividad la película antiincrustante.

CONCLUSIONES

1. La lixiviación de tóxico en pinturas antiincrustantes a base de óxido cuproso, tipos matriz soluble e insoluble, se realiza en un frente paralelo a la superficie de la película, habiéndose determinado una profundidad máxima de lixiviado de 61 μm . Alcanzado ese nivel queda anulado el poder biocida de la pintura. Ello significa que no es necesario aplicar capas de espesor muy elevado para lograr efectos satisfactorios, ya que sólo se consigue incrementar el costo del pintado. Los resultados expuestos son válidos para experiencias en balsa, y podrían verse modificados en servicio por la remoción de los productos de reacción entre la pintura y el agua de mar durante la navegación de la embarcación.

2. La acción tóxica más prolongada se obtuvo con formulaciones vinílicas tipo matriz soluble (es decir las que tienen resina colofonia incorporada), debido posiblemente a que los canales que

se forman son de mayor diámetro, posibilitando así el acceso del agua de mar, su acción de disolución sobre las capas de tóxico subyacente y su posterior difusión desde las capas interiores luego de un lapso prolongado de inmersión en agua de mar.

3. Tanto los valores de disminución de peso como los de espesor de capa lixiviada son lineales hasta el comienzo de la incrustación, con pendientes diferentes para ambas rectas. Dichas pendientes llegan a igualarse cuando a la disminución de peso de la pintura de vehículo soluble se le resta la cantidad de resina colofonia disuelta en cada caso.

4. La velocidad de lixiviación del tóxico, en la pintura de matriz soluble, es 1,43 veces mayor que en la de matriz insoluble. De esa manera se logra una adecuada concentración de tóxico en la interfase película/agua de mar, pero no queda asegurada una bioactividad más prolongada.

5. Se ha determinado la validez de la fórmula de Marson, desarrollada para experiencias de laboratorio, para establecer la velocidad de lixiviación de tóxico en el ambiente natural. Se logra una correlación entre ambos valores afectando la ecuación lineal involucrada por una constante, que es función del mecanismo de disolución de la matriz, para cada pintura ensayada.

6. Por determinaciones con microsonda se estableció la validez de las teorías de Ferry y Gitlitz sobre el mecanismo químico de la disolución del cobre en agua de mar y la posibilidad de bloqueo de las pinturas por la formación superficial de sulfuro de cobre, insoluble.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la CIC (Comisión de Investigaciones Científicas) y al CONICET (Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas), por el apoyo económico prestado para la realización de este estudio; al SENID (Servicio Naval de Investigación y Desarrollo) y al personal de la Base Naval Mar del Plata por la colaboración prestada en las observaciones realizadas; y al CINDECA (Centro de Investigación y Desarrollo en Procesos Catalíticos) y al Dr. A. G. Alvarez por su efectiva colaboración en las técnicas de Microscopía Electrónica y EDAX.

BIBLIOGRAFIA

(1) Ferry, J. D. y Carrit, D. E.- Ind. Eng. Chem., 38, 612 (1946).

- (2) Ketchum, B. H. et al.- Ing. Eng. Chem., 37, 456 (1945).
- (3) Ferry, J. D., Ketchum, B. H.- Ind. Eng. Chem., 38, 806 (1946).
- (4) Marson, F.- J. Appl. Chem., 19, 93 (1969).
- (5) Ferry, J. D., Riley, G. A.- Ind. Eng. Chem., 38, 699 (1946).
- (6) Gitlitz, M. J.- J. Coat. Technol., 53, 47 (1981).
- (7) Marson, F.- J. Oil Col. Chem. Assoc., 47, 831 (1964).
- (8) De la Court, F. H., De Vries, H. J.- J. Oil Col. Chem. Assoc., 56, 388 (1973).
- (9) Jedlinski Z. et al.- J. Oil Col. Chem. Assoc., 45, 653 (1962).

TERMODINAMICA DE LA ASOCIACION MOLECULAR ENTRE
EL OXIDO DE TRI-N-OCTILFOSFINA Y HALOALCANOS
ESTUDIADA POR CROMATOGRAFIA GAS-LIQUIDO

R. C. CASTELLS* Y A. M. NARDILLO**

- * Responsable del Area Cromatografía del CIDEPINT y Miembro de la Carrera del Investigador Científico del CONICET.
- ** Miembro de la Carrera del Investigador Científico del CONICET; Convenio CIDEPINT-Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata.

SUMMARY*

The gas chromatographic retention behavior of nineteen halogenated hydrocarbons and of seven saturated hydrocarbons was measured at four temperatures within the range 55-65°C in tri-n-octylphosphine oxide (TOPO) and at 60°C in squalane (SQ).

Thermodynamic functions of solution in TOPO were computed from these data. Strongly negative deviations from the ideal behavior were interpreted in terms of halogenated hydrocarbon + TOPO association and the equilibrium constants were calculated by reference to the inert solvent SQ. The larger equilibrium constants correspond to solutes with a definite proton donor capability; the substitution of Cl for Br, however, produces an increase in the association constants, leading to admit the existence of other interaction mechanisms. Complexing of halogenated hydrocarbons with TOPO is markedly more intense than with ethers, thioethers or tertiary amines.

* Castells, R. C. & Nardillo, A. M.- Thermodynamics of molecular association between tri-n-octylphosphine oxide and haloalkanes, using gas-liquid chromatography. CIDEPINT-Anales, 165 (1986).

INTRODUCCION

Las interacciones entre hidrocarburos halogenados y donores de electrones han sido tema de numerosos estudios, la mayor parte de ellos por espectroscopías de IR o de RMN y de naturaleza semicuantitativa.

Se han propuesto dos tipos de mecanismo de interacción. Las primeras interpretaciones se basaban en la capacidad donora de protones adquirida por los grupos C-H cuando se unen sustituyentes con afinidad electrónica al átomo de carbono (¹). Las electronegatividades relativas de los halógenos llevan a predecir una menor acidez protónica cuando un Br reemplaza a un Cl, pero los resultados experimentales son conflictivos. Así, mientras las mediciones por RMN de Creswell y Allred (²) sobre las entalpías de asociación de los haloformos con el tetrahidrofurano indican una disminución en el orden $\text{CHCl}_3 > \text{CHBr}_3 > \text{CHF}_3 > \text{CHI}_3$, los desplazamientos espectrales en el IR medidos por Allerhand y Schleyer (³) para soluciones de piridina y dimetilsulfóxido en tetracloruro de carbono siguen el orden $\text{CHBr}_3 > \text{CHClBr}_2 > \text{CHI}_3 > \text{CHCl}_3 > \text{CHF}_3$

Los estudios espectroscópicos de los sistemas tetrahalometano + trietilamina en el UV revelaron la presencia de bandas de transferencia de carga atribuibles a interacciones $n \rightarrow \sigma^*$ entre el donador n y los átomos de halógeno (⁴). Sin embargo, los valores de las constantes de asociación son tan bajos (^{4,5}) que no es claro si la interacción resulta en la formación de un complejo molecular o de un par de contacto (^{6,7}). Con bromo se esperaría interacciones de transferencia de carga más intensas que con cloro. Por otro lado, si bien los momentos dipolares de los bromoalcanos son muy escasamente superiores a los de los cloroalcanos correspondientes (^{8a}), la unión C-Br es apreciablemente más polarizable que la unión C-Cl (^{8b}); por lo tanto, las interacciones dipolo-dipolo y (especialmente) las interacciones dipolo-dipolo inducido serán más intensas con bromoalcanos que con cloroalcanos. Resumiendo, la sustitución de un Cl por un Br producirá efectos opuestos sobre la acidez protónica por un lado y sobre las interacciones por transferencia de carga y electrostáticas clásicas por el otro lado.

Los sistemas formados por varios halometanos y los donores de electrones éter di- n -octílico (DOE), tioéter di- n -octílico (DOTE), di- n -octilmetilamina (DOMA) y tri- n -hexilamina (THA) fueron estudiados por Martire y colaboradores usando las técnicas de cromatografía gaseosa (^{9,10}) y espectroscopía de RMN (¹¹). Los resultados cromatográficos no pudieron ser explicados exclusivamente sobre la base de la aptitud de los solutos para

formar uniones de hidrógeno, y se debió admitir la existencia de mecanismos adicionales de interacción. Los autores presentaron evidencias no conclusivas de que las interacciones halógeno/donor n no resultan en una formación significativa de complejos.

Los óxidos de trialquilfosfina, R_3PO , son conocidos como fuertes donores de electrones. Arnett, Mitchell y Murty (¹²) han comparado las basicidades de 65 sustancias utilizando sus calores de protonación en ácido fluorosulfúrico (ΔH_i), los calores de formación de uniones de hidrógeno con p-fluorofenol (ΔH_f), y constantes de asociación con p-fluorofenol medidas a 25°C en tetracloruro de carbono por IR y por RMN de ¹⁹F. Resalta el hecho de que el valor de la constante de asociación sea de 3090 dm³ mol⁻¹ en el caso del óxido de trimetilfosfina, 296 dm³ mol⁻¹ para el fosfato de trimetilo, y de sólo 85.2 dm³ mol⁻¹ para trietilamina, a pesar de que la amina presente una entalpía de asociación más negativa; las grandes diferencias entre las entropías de asociación (-21 u.e para Et₃N, contra -10.1 u.e. para Me₃PO) constituyen probablemente una indicación de fuerte asociación o solvatación de las soluciones del óxido de fosfina puro en tetracloruro de carbono. Los gráficos de ΔH_f contra ΔH_i muestran una considerable dispersión; sin embargo, cuando se traza una recta por los puntos correspondientes a bases de una misma familia el resultado es un conjunto de rectas prácticamente paralelas. Estos gráficos pueden emplearse para calcular los valores de ΔH_f de cada familia a un mismo valor de ΔH_i ; los óxidos de fosfina resultan ser las bases con el mayor ΔH_f para un valor dado de ΔH_i .

En el presente trabajo se analiza el comportamiento retentivo de diecinueve hidrocarburos halogenados y de un pequeño número de hidrocarburos en columnas cromatográficas que contienen óxido de tri-n-octilfosfina (TOPO) como fase estacionaria, en el rango de 55-65°C; también se midieron los volúmenes de retención en solvente de referencia escualano (SQ) a 60°C. La cromatografía gaseosa es actualmente una técnica bien establecida para el estudio de ciertos tipos de mezclas de no-electrolitos (¹³, ¹⁴); los sistemas que son objeto de este trabajo cumplen todos los requisitos para ser estudiados por cromatografía gaseosa.

PARTE EXPERIMENTAL

MATERIALES

Se utilizó TOPO de Eastman Kodak Co.; el punto de fusión del producto original era de 51°C. Zingaro y White (¹⁵) utilizaron permanganato de potasio para oxidar los ácidos fosfinosos a los correspondientes ácidos fosfínicos antes de su separación respecto del TOPO. El peróxido de hidrógeno es un oxidante más adecuado (¹⁶).

dado que su exceso se elimina lavando con agua. Por tanto, una solución al 10 % de TOP0 en n-heptano fue vigorosamente agitada con un exceso de peróxido de hidrógeno; luego de tres lavados con agua la solución fue agitada con alúmina activada, filtrada, y percolada a través de un lecho de alúmina de 5 cm. El producto cristalizado desde esta solución fundía a 53,5°C. Las densidades, medidas con un picnómetro de 5 ml a seis temperaturas dentro del rango 55-65°C, fueron ajustadas por cuadrados mínimos a la ecuación.

$$d(T) = 1,05788 - 6,3688 \cdot 10^{-4} T \quad (1)$$

en la que T es la temperatura absoluta; los datos experimentales y los interpolados coincidían hasta la cuarta cifra decimal. El escualano utilizado era Hewlett-Packard, y no fue purificado; su densidad a 60°C era 0,7831 g.cm⁻³. Los solutos estudiados tenían diversas fuentes comerciales; la pureza de todos ellos era superior al 99 %, y se usaron sin purificar.

COLUMNAS

Como soporte sólido se usó Chromosorb WAW-DMCS, tamiz 60/80. Los rellenos se prepararon en evaporador rotatorio, bajo un flujo lento de nitrógeno, y usando n-hexano como solvente. Los volúmenes de retención específicos obtenidos en columnas conteniendo 4,02 y 6,96 % en peso de TOP0 fueron coincidentes, permitiendo descartar la posibilidad de efectos interfaciales; en el cálculo de los resultados finales solo se usaron datos obtenidos con el relleno al 6,96 %. Nunca se ha detectado adsorción con hidrocarburos o haloalcanos sobre solventes parafínicos (9, 17, 18); por tanto las experiencias con SQ fueron realizadas en una única columna conteniendo un relleno al 9,85 % en peso. Los rellenos fueron empaquetados en tubos de acero inoxidable de 6 mm de diámetro externo, con longitudes de 0,5-1,0 m.

APARATOS Y PROCEDIMIENTOS

El tren cromatográfico ha sido descrito en anteriores oportunidades (19, 20). Las columnas se termostataron a $\pm 0,05^\circ\text{C}$ por inmersión en un baño de agua. Como gas portador se usó nitrógeno de calidad analítica, purificado a través de una trampa de tamiz molecular (Davidson 5A); los caudales fueron variados entre 20 y 60 cm³.min⁻¹, de acuerdo con el comportamiento retentivo de los solutos. Los solutos fueron inyectados individualmente, acompañados de una pequeña muestra de metano, por medio de jeringas Hamilton de 10 y de 50 μL , al estado de vapor. Los tamaños de muestra fueron del orden de 10⁻² μmol , y representaron los menores tamaños compatibles con el ruido experimental. Todos los picos eran simétricos, indicando que se había alcanzado la región en que se cumple la ley de Henry. Los tiempos de retención ajustados se midie-

ron entre el pico de metano y el máximo del pico de soluto. Las experiencias con TOPO se efectuaron a 55,0, 58,5, 62,0 y 65,5°C; los tiempos de retención en SQ solo se midieron a 60°C. Cada soluto fue inyectado no menos de cuatro veces a cada temperatura.

RESULTADOS

Los volúmenes de retención netos (V_N) se calcularon en la forma usual ⁽¹⁴⁾ a partir de los tiempos de retención ajustados y de las condiciones operacionales; los coeficientes de partición experimentales a dilución infinita se computaron de los cocientes $K_L = V_N/V_2$, donde V_2 simboliza el volumen de fase estacionaria contenido en la columna. Entonces se calcularon los coeficientes de partición a presión cero (K_L°) por medio de la expresión ⁽¹⁴⁾

$$\ln (K_L^\circ / K_L) = -(2B_{13} - \bar{v}_1^\infty) (p_o J_3^4 / RT) \quad (2)$$

en la que \bar{v}_1^∞ representa el volumen molar parcial del soluto a dilución infinita (aproximado por el volumen molar del soluto, v_1), J_3^4 es una función de las presiones de entrada (p_i) y de salida (p_o), y B_{13} es el segundo coeficiente del virial para las interacciones soluto-gas portador; en nuestras condiciones experimentales K_L y K_L° difirieron entre 0,8 y 1,5 %. Los coeficientes de actividad a presión cero y dilución infinita, $\gamma_i^\infty (T,0)$, se calcularon con

$$\ln \gamma_i^\infty (T,0) = \ln (RT / K_L^\circ p_i^\circ v_2) - (B_{11} - v_1) (p_i^\circ / RT) \quad (3)$$

donde v_2 representa el volumen molar de la fase estacionaria, p_i° es la presión de vapor del soluto, y B_{11} es el segundo coeficiente del virial para los vapores de soluto puro.

Las presiones de vapor se calcularon con la ecuación de Antoine y los volúmenes molares aplicando la ley de los diámetros rectilíneos, usando en ambas oportunidades las constantes compiladas por Dreisbach ⁽²¹⁾; los datos relativos al 1,2 dicloroetileno se obtuvieron de la referencia 22.

Tanto los segundos coeficientes del virial de soluto puro como los correspondientes a mezclas soluto-gas portador se computaron con la ecuación de estados correspondientes de Mc Glashan y Potter ⁽²³⁾. La mayor parte de las constantes críticas de haloalcanos que aparecen en la literatura han sido calculadas por fórmulas. En este trabajo se han usado los valores experimentales en los casos en que estaban accesibles ⁽²¹⁻²⁴⁾; para el resto de los solutos se calculó T_i^c con la relación de Watson ⁽²¹⁾ y V_i^c en la forma propuesta por Meissner ⁽²⁵⁾, usando valores calculados del paracoro y de la refractividad molar.

El número efectivo de átomos de carbono (n) se calculó suponiendo contribuciones de 1,0 unidades para átomos de C y Cl, y una contribución de 1,5 unidades por átomo de Br (²⁶). Los segundos coeficientes del virial así calculados se comparan en la Tabla I con valores experimentales extraídos de la compilación de Dymond y Smith (²⁷) para los pocos casos en que estos últimos han sido medidos. A pesar de la serie de suposiciones involucradas ambos conjuntos de valores difieren en menos que + 10 %, siendo que este valor de incertidumbre acarrea una incertidumbre de solo + 0,3 % en los coeficientes de actividad a dilución infinita (²⁸). Para computar los valores de B_{13} se adoptó la regla de Lorenz para el cálculo de V_{13} , la regla de la media aritmética (con $n_3 = 1$) para calcular el número efectivo de átomos de carbono de la mezcla (n_{13}), y T_{13}^C se calculó con la ecuación de Hudson y Mc Coubre (²⁹); algunos valores experimentales y calculados se comparan en la Tabla I.

Las entalpías molares parciales de solución (ΔH_k°) correspondientes a la transferencia de 1 mol de soluto desde una fase vapor ideal a una atm hacia una solución hipotética de fracción molar unitaria con interacciones características del estado de dilución infinita, se computaron a partir de la dependencia de $\ln K_L^\circ$ respecto a T^{-1} y del coeficiente de expansión térmica de la fase estacionaria en la forma detallada por Meyer (³⁰). Las entalpías (H^e) y entropías (S^e) molares parciales de exceso se calcularon a partir de la dependencia respecto de la temperatura de los coeficientes de actividad a dilución infinita y presión cero. Los valores de ΔH_k° fueron acotados con una confianza del 95 % utilizando las desviaciones típicas de las pendientes respectivas y técnicas estadísticas convencionales (³¹). Las funciones termodinámicas de solución en TOPO y los coeficientes de partición en SQ, a 60°C, se resumieron en la Tabla II.

DISCUSION

Los muy bajos coeficientes de actividad a dilución infinita de los haloalcanos en TOPO reflejan fuertes efectos de solvatación. Tal como se discutió en la Introducción, en sistemas como los que se estudiaron pueden acontecer interacciones muy enérgicas a través de la formación de uniones de hidrógeno, de transferencia de carga del tipo $n + \sigma^*$, y por fuerzas electrostáticas clásicas. Para la mayoría de nuestros solutos es probable la existencia de interacciones simultáneas a través de diferentes tipos de fuerzas; bajo estas circunstancias es muy difícil predecir tendencias en las magnitudes de las constantes de asociación. Más aún, no existe una línea divisoria neta entre fuerzas físicas y químicas, y a medida que la energía de la interacción decrece se llega a un punto en que admitir la existencia de un complejo molecular o pensar en términos de interacciones puramente físicas se transforma en una cuestión de definición

TABLA I

COMPARACION DE SEGUNDOS COEFICIENTES DEL VIRIAL EXPERIMENTALES Y CALCULADOS

A. Segundos coeficientes del virial de solutos puros, B_{11}

SOLUTO	T/K	$-B_{11}/\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ expt. ^a	calc.	Tipo de constantes críticas
Tetracloruro de carbono	340	1160	1170	Expt.
Cloroformo	340	860	853	Expt.
Diclorometano	340	570	559	T ^c expt.; v ^c calc.
1,1,1-Tricloroetano	354,9	1067	1015	Calc.
trans-1,2-Dicloroetileno	327,1	836	815	Calc.
Tricloroetileno	336,2	1261	1312	Calc.
1-Clorobutano	331,2	1212	1300	Calc.
n-Heptano	325	2192	2232	Expt.
n-Octano	325	3139	3200	Expt.
Ciclohexano	320	1390	1431	Expt.

B. Segundos coeficientes mixtos del virial, soluto + nitrógeno, B_{13}

SOLUTO	T/K	$-B_{13}/\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ expt. ^a	calc.
Tetracloruro de carbono	333,2	91	64
Cloroformo	298,2	100	112
n-Heptano	333,2	101	89
n-Octano	348,2	92	83
Isooctano	323,2	82,3	97

^aReferencia 27

arbitraria o, para ser más preciso, depende exclusivamente del modelo elegido.

La cromatografía gas-líquido ha sido profusamente empleada en el estudio de asociaciones moleculares (32). Puede demostrarse que si un soluto S forma un complejo 1:1 con una sustancia no volátil A, su coeficiente de partición $K_{S(M)}$ en una fase estacionaria M constituida por una solución de A en solvente "inerte" I, está relacionado con el coeficiente de partición $K_{S(I)}$ de S en I puro, por la ecuación:

$$K_{S(M)} = K_{S(I)} \left\{ \frac{\gamma_{S(I)} v_I}{\gamma_{S(M)} v_M} \right\} \left\{ 1 + K_{AS}^* C_A \Gamma_A^* \right\} \quad (4)$$

en la que $\gamma_{S(I)}$ y $\gamma_{S(M)}$ son los coeficientes de actividad para fracciones molares de S no complejoado a dilución infinita en I y M, respectivamente, basados en la convención $\gamma_i \rightarrow 1$ cuando la fracción molar de i tiende a la unidad; v_I y v_M son los volúmenes molares de I y M, C_A es la concentración molar de A en M, Γ_A^* representa el coeficiente de actividad de A para concentración molar basado en la convención $\Gamma_i^* \rightarrow 1$ cuando $C_i \rightarrow 0$ y K_{AS}^* es la constante termodinámica de equilibrio basada en concentraciones para la asociación de A con S, con las actividades de reactivos y productos referidas al mismo estado de Γ_A^* . Cuando tanto S como AS están a dilución infinita, el producto

$$K_{AS}^* \Gamma_A^* = (C_{AS} / C_A C_S) = K_{AS} \quad (5)$$

representa la constante de equilibrio estequiométrico basada en concentraciones molares, K_{AS} .

La ecuación (4) adolece de la limitación de incluir el coeficiente de actividad del soluto no complejoado $\gamma_{S(M)}$, que es parámetro inaccesible experimentalmente. Para superar esta dificultad, diversos autores han recurrido a distintos modelos. Harbison et al (33) combinaron una expresión del tipo de la de Flory para el coeficiente de actividad con la ecuación de Tompa (34) para el parámetro de interacción entre S y M. La ecuación resultante es:

$$\ln K_{S(M)} / K_{S(I)} = \left\{ \left(\frac{v_S}{v_A} - \frac{v_S}{v_I} \right) + (x_{S(I)} - x_{S(A)}^i) \right\} \phi_A + \frac{v_S}{v_A} x_{A(I)} \phi_A \phi_I + \ln \left(1 + \frac{K_{AS}}{v_A} \phi_A \right) \quad (6)$$

don ϕ_i representa la fracción volumétrica del componente i, $x_i(j)$ es un parámetro de interacción de tipo Flory para el par i-j, y $x_{S(A)}^i$ representa el componente físico o de no complejización del parámetro de interacción de A con S. Cuando M está constituido por

TABLA II

FUNCIONES TERMODINAMICAS DE SOLUCION EN TOPO Y COEFICIENTE DE PARTICION EN ESCUALANO A T = 355,15 K

	TOPO				ESCUALANO	
	K_L°	$-\Delta H_k^\circ$ Kcal mol ⁻¹	γ_1°	H^e Kcal mol ⁻¹	S^e u.e.	K_L°
1. Tetracloruro de carbono	241,2	7,65 ± 0,05	0,435	-0,30	0,76	170,1
2. Bromotriclorometano	1111	9,46 ± 0,11	0,236	-1,19	-0,72	402,1
3. Cloroformo	1488	9,87 ± 0,12	0,0440	-2,82	-2,27	89,44
4. Diclorobrometano	3490	11,02 ± 0,12	0,467	-3,06	-3,09	207,9
5. Diclorometano	224,0	7,95 ± 0,09	0,143	-1,37	-0,25	36,07
6. Bromoclorometano	532,0	8,51 ± 0,12	0,151	-1,11	0,43	83,41
7. Dibromometano	1212	9,12 ± 0,08	0,177	-0,63	1,56	188,2
8. 1,2-Dicloroetano	501,0	8,07 ± 0,10	0,264	-0,26	1,87	112,8
9. 1,1,1,2-Tetracloroetano	3127	10,37 ± 0,06	0,218	-0,89	0,36	763,9
10. 1,1,1-Tricloroetano	206,8	7,37 ± 0,06	0,474	0,08	1,71	130,1
11. trans-1,2-Dicloroetileno	169,2	7,89 ± 0,05	0,246	-1,27	-1,01	64,06
12. Tricloroetileno	712,5	9,24 ± 0,06	0,209	-1,42	-1,15	230,6
13. Tetracloroetileno	819,9	8,52 ± 0,10	0,583	0,52	2,64	724,9
14. 1,3-Dicloropropano	1520	9,02 ± 0,10	0,312	0,09	2,60	350,2
15. 1-Clorobutano	198,7	7,46 ± 0,07	0,568	0,11	1,45	135,1
16. 2-Clorobutano	132,8	6,96 ± 0,07	0,612	0,28	1,81	94,25
17. 1-Cloropentano	510,2	8,22 ± 0,05	0,597	0,41	2,26	356,0
18. 2-Cloropentano	319,2	7,62 ± 0,06	0,657	0,60	2,66	237,6
19. 1-Clorohexano	1268	9,09 ± 0,06	0,635	0,61	2,74	918,5
20. n-Pentano	33,32	6,52 ± 0,15	0,848	-0,67	-1,68	42,18
21. n-Hexano	82,09	7,20 ± 0,14	0,967	-0,17	-0,44	109,8
22. n-Heptano	201,6	7,93 ± 0,08	1,097	0,33	0,80	281,2
23. n-Octano	501,0	8,48 ± 0,13	1,167	0,90	2,41	721,4
24. Isooctano	186,0	7,57 ± 0,06	1,171	0,39	0,85	259,3
25. n-Nonano	1224	9,23 ± 0,11	1,256	1,33	3,52	1835
26. Ciclohexano	157,3	6,64 ± 0,07	0,763	0,36	1,61	201,3

A puro la ecuación 6 se transforma en

$$\ln K_{S(A)} / K_{S(I)} = \left(\frac{v_S}{v_A} - \frac{v_S}{v_I} \right) + \left(\chi_{S(I)} - \chi'_{S(A)} \right) \phi_A + \ln \left(1 + \frac{K_{AS}}{v_A} \right) \quad (7)$$

La ecuación 7 puede deducirse directamente a partir de la ecuación 4 bajo las mismas suposiciones que conducen a la ecuación 6, excepto la concerniente a la aplicabilidad de la ecuación de Tompa.

Dentro de este esquema no se especifican cuáles son las fuerzas moleculares responsables de $\chi'_{S(A)}$, aunque es bastante obvio que las fuerzas de dispersión quedarán involucradas dentro de esta categoría. Sin embargo es imposible discriminar, por ejemplo, si una interacción dada dipolo-dipolo resultará en efectos puramente físicos o en la estabilización de un complejo molecular; preguntas de esta índole no pueden responderse sobre la base de evidencias puramente termodinámicas. El problema asociado a la ecuación 6 reside en aceptar la posibilidad de separar por medios matemáticos dos componentes (físico en $\chi'_{S(A)}$, químico en K_{AS}) que no son fácilmente distinguibles en forma conceptual.

En el presente trabajo se adoptará el criterio de atribuir $\chi'_{S(A)}$ y $\chi_{S(A)}$ exclusivamente a las fuerzas de dispersión; esto es de por sí arbitrario, dado que aquellas interacciones por fuerzas de orientación y de inducción que no resultan en complejación serán incluidas en el término de complejación. Más aún, se adoptará una expresión originada en la teoría de soluciones regulares para la diferencia entre ambos parámetros de interacción

$$\begin{aligned} \chi_{S(I)} - \chi_{S(A)} &= (v_S/RT) \{ (\delta_S^d - \delta_I^d)^2 - (\delta_S^d - \delta_A^d)^2 \} = \\ &= (v_S/RT) \{ 2 \delta_S^d (\delta_A^d - \delta_I^d) + (\delta_I^d)^2 - (\delta_A^d)^2 \} \end{aligned} \quad (8)$$

donde δ_i^d representa la contribución de las fuerzas de dispersión al parámetro de solubilidad total del componente i. Ha sido demostrado (35, 36) que existe una relación definida entre δ_i^d y la función de Lorentz-Lorenz, $(n^2-1)/(n^2+2)$, donde n es el índice de refracción del soluto. La refractividad molar, {R}, se define como

$$\{R\} = \{(n^2 - 1) / (n^2 + 2)\} v \quad (9)$$

y como la ecuación 8 contiene el producto $\delta_S^d v_S$, es de esperar que un gráfico de $\chi_{S(I)} - \chi_{S(A)}$ contra {R} para varios solutos origine una curva sin discontinuidades. Para solutos que no se complejan $K_{AS} = 0$ y $\chi_{S(A)} = \chi'_{S(A)}$; por tanto la diferencia entre los parámetros

TABLA III

CONSTANTES DE ASOCIACION, K_{AS} ($\text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$) a $T = 333,15 \text{ K}$

SOLUTO	TOPO	DOE	DOE	DOMA	THA
Tetracloruro de carbono	0,378	0,048	0,106	0,053	0,024
Bromotriclorometano	1,22	0,067	0,217	0,133	0,054
Cloroformo	8,82	0,252	0,294	0,274	0,129
Diclorobromometano	9,22	0,264	0,351	0,301	0,139
Diclorometano	2,79	0,204	0,276	0,141	0,075
Bromoclorometano	3,00	0,200	0,306	0,155	0,079
Dibromometano	3,17	0,208	0,347	0,182	0,091
1,2-Dicloroetano	2,01				
1,1,1,2-Tetracloro etano	2,06				
1,1,1-Tricloroetano	0,474	0,073	0,121	0,052	0,031
trans-1,2-Dicloroeti- leno	1,00				
Tricloroetileno	1,34				
Tetracloroetileno	0,235				
1,3-Dicloropropano	2,07				
1-Clorobutano	0,394				
2-Clorobutano	0,356				
1-Cloropentano	0,419				
2-Cloropentano	0,358				
1-Clorohexano	0,426				

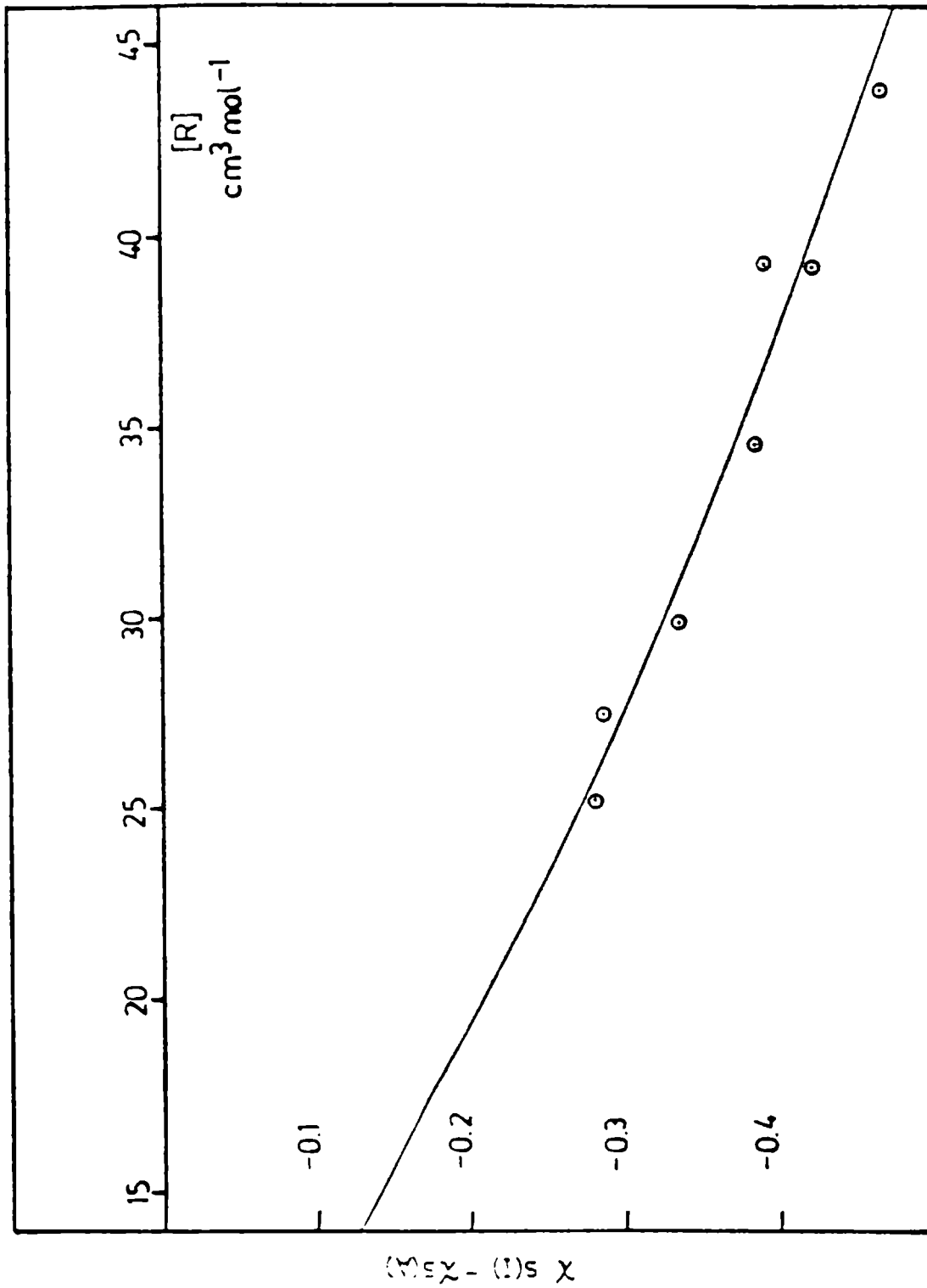


Fig. 1.- Diferencia entre los parámetros de interacción de hidrocarburos saturados (X) frente a escualano y TOPO vs refractividad molar (R)

metros de interacción de esos solutos con SQ y con TOPO puede calcularse con la ecuación 7. Dichas diferencias fueron graficadas en la Figura 1 en función de $\{R\}$ para cinco alcanos normales, un alcano ramificado y un cicloalcano.

Si se supone que los puntos correspondientes a solutos que se complejan caen sobre la misma curva, la Figura 1 podría usarse para evaluar las diferencias entre los parámetros de interacción correspondientes a este grupo de solutos, y entonces las constantes estequiométricas de asociación podrían calcularse con la ecuación 7. Los resultados de estos cálculos se han reunido en la segunda columna de la Tabla III. En la misma Tabla, con fines comparativos, se han incluido también los valores de las constantes estequiométricas de asociación con DOE, DOTE, DOMA y THA, calculadas a partir de los datos publicados por Martire y colaboradores (19,10). Es necesario resaltar que en el método de Martire (37) se elige como solvente de referencia, I, a una sustancia que tenga aproximadamente el mismo tamaño molecular y polarizabilidad que el solvente complejante A; bajo estas condiciones el primer término a la derecha en la ecuación 7 es cero y, si las únicas interacciones entre soluto y solvente (aparte de la complejación) son del tipo London, el segundo término depende exclusivamente de I y de A, siendo independiente del soluto. Las suposiciones que hizo Martire, por tanto, son muy cercanas a las aplicadas en el presente trabajo, y ambos conjuntos de constantes de asociación serían comparables.

El aspecto más notorio en la Tabla III es la gran diferencia entre los valores de K_{AS} para un soluto dado en TOPO y los valores correspondientes para el mismo soluto con los otros donores de electrones. Este comportamiento no es sorprendente: los resultados obtenidos por Nishimura et al (38) aplicando RNM a varias temperaturas en ciclohexano se extrapolan a constantes de asociación de $5,1 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ para el sistema $\text{CHCl}_3 + \text{TOPO}$ y de $0,081 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ para $\text{CHCl}_3 + \text{THA}$, ambos a 60°C . El cociente $K(\text{TOPO})/K(\text{THA})$ resulta ser 63, en razonable coincidencia con el cociente 68 entre los valores de la Tabla IV para los mismos sistemas. También existe coincidencia con las predicciones basadas en los datos de Arnett para p-fluorofenol con óxido de trimetilfosfina y con trietilamina (12).

Un examen de los valores de las constantes de equilibrio con TOPO revela tendencias similares a las que muestran las otras bases; los mayores valores de K_{AS} , sin embargo, resultan en una magnificación de las diferencias entre solutos. Dentro de la serie de los halometanos, por ejemplo, la sustitución de un Cl por un Br produce un marcado incremento en la constante de asociación. Los momentos dipolares de los óxidos de fosfinas terciarias son muy elevados, de alrededor de $4,5 \text{ D}$ (39); las interacciones electroestáticas clásicas pueden ser responsables del efecto de la introducción de una unión altamente polarizable C-Br y de las elevadas constantes de asociación en comparación con las observadas frente a las mucho menos polares aminas terciarias, éteres y tioéteres.

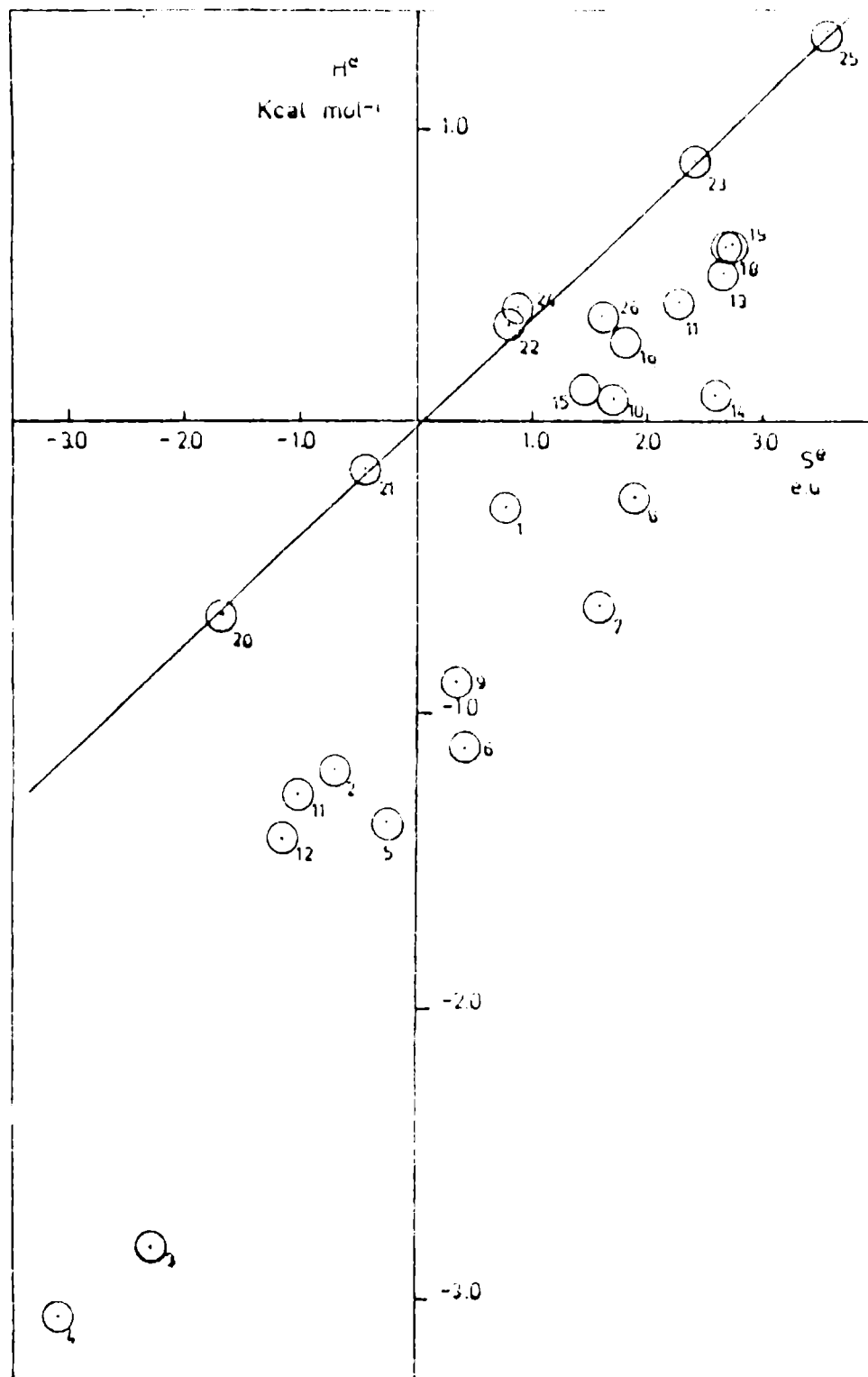


Figura 2

Entalpía molar parcial de exceso vs entropía molar parcial de exceso, para disolución en TOPO y un valor de $T = 333,15 \text{ K}$; los números están referidos a la Tabla II

Los procesos fisicoquímicos que acontecen a través del mismo mecanismo se caracterizan por una compensación lineal entalpía-entropía; los gráficos de cambio típico de entalpía en función del cambio típico de entropía, o de entalpía de activación en función de entropía de activación, son líneas rectas para las sustancias de una familia involucrada en un equilibrio o cinética de datos (40, 41). La Fig. 2 es un gráfico de entalpía molar parcial de exceso para los procesos de disolución en TOP0; el área de los círculos es una indicación aproximada de los límites de confiabilidad de las mediciones experimentales. Tal como era previsible, los hidrocarburos muestran un comportamiento separado, con sus puntos cayendo sobre una línea razonablemente recta (coeficiente de corrección 0,988). Los datos correspondientes a los haloalcanos muestran una dispersión considerable, que tal vez sea indicativa de la coexistencia de varios mecanismos de interacción. Los haloformos, los dihalometanos y los monocloraalcanos, por ejemplo, podrán ubicarse sobre líneas rectas separadas y prácticamente paralelas. Estas tendencias resultan más evidentes al expandir la escala del eje de las entropías; sin embargo, la precisión de los resultados obtenidos por los autores inhiben de seguir una línea de deducciones de ese tipo.

AGRADECIMIENTOS

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

REFERENCIAS

- (1) Pimentel, G. C., McClellan, A. L.- "The hydrogen Bond"; W. H. Freeman, San Francisco (1960).
- (2) Creswell, C. J., Allred, A. L.- J. Am. Chem. Soc., 85, 1723 (1963).
- (3) Allerhand, A., Schleyer, P. V. R.- J. Am. Chem. Soc., 85, 1715 (1963).
- (4) Stevenson, D. P., Coppinger, G. M.- J. Am. Chem. Soc., 84, 149 (1962).
- (5) Biaselle, C. J., Miller, J. G.- J. Am. Chem. Soc., 96, 3813, (1974).
- (6) Orgell, L. E., Mulliken, L. S.- J. Am. Chem. Soc., 79, 4839

- (1957).
- (7) Rao, C. N. R.- "Ultraviolet and Visible Spectroscopy", 3rd. ed., Butterworths, London, Chapter 11 (1975).
 - (8) Exner, O.- "Dipole Moments in Organic Chemistry". George Thieme Publishers, Stuttgart, Germany (1975); (a) p. 41; (b) p. 141.
 - (9) Sheridan, J. P., Martire, D. E., Tewari, Y. B.- J. Am. Chem. Soc., 94, 3294 (1972).
 - (10) Sheridan, J. P., Martire, D. E., Banda, F. P.- J. Am. Chem. Soc., 95, 4788 (1973).
 - (11) Martire, D. E., Sheridan, J. P., King, J. W., O'Donnell, S. E.- J. Am. Chem. Soc., 98, 3101 (1976).
 - (12) Arnett, E. M., Mitchell, E. J., Murty, T. S. S. R.- J. Am. Chem. Soc., 96, 3975 (1974).
 - (13) Laub, R. J., Pecsok, R. L.- "Physicochemical Applications of Gas Chromatography", J. Wiley & Sons, New York (1978).
 - (14) Conder, J. R., Young, C. L.- "Physicochemical Measurement by Gas Chromatography", J. Wiley & Sons, New York (1979).
 - (15) Zingaro, R. A., White, J. C.- J. Inorg. Nucl. Chem., 12, 315, (1960).
 - (16) Williams, R. H., Hamilton, L. A.- J. Am. Chem. Soc., 74, 5418, (1952).
 - (17) Meyer, E. F., Baiocchi, F. A.- J. Am. Chem. Soc., 99, 6206 (1977).
 - (18) Chien, C. F., Kopeckni, M. M., Laub, R. B., Smith, C. A.- J. Phys. Chem., 85, 1864 (1981).
 - (19) Castells, R. C.- An. Asoc. Quím. Argent., 64, 155 (1976).
 - (20) Arancibia, E. L., Catoggio, J. A.- J. Chromatogr., 197, 135 (1980).
 - (21) Dreisbach, R. R.- Avd. Chem. Ser., 22 (1959), 29 (1961).
 - (22) Riddick, J. A., Bunger, W. B.- "Organic Solvents", 3rd. ed., Wiley-Interscience, New York (1970).
 - (23) McGlashan, M. L., Potter, D. J. B.- Proc. Roy. Soc. (London), A 267, 478 (1962).
 - (24) Kudchadker, A. P., Alani, G. H., Zwolinski, B. J.- Chem. Rev., 68, 659 (1968).
 - (25) Meisser, H. P.- Chem. Eng. Progress, 45, 149 (1949).
 - (26) Tewari, Y. B., Sheridan, J. P., Martire, D. E.- J. Phys. Chem., 74, 3263 (1970).
 - (27) Dymond, J. H., Smith, E. B.- "The Virial Coefficients of Pure Gases and Mixtures". Oxford Univ. Press, Oxford (1980).
 - (28) Ver Ref. (14), p. 133.
 - (29) Hudson, G. H., McCoubrey, J. C.- Trans. Faraday Soc., 56, 761 (1960).
 - (30) Meyer, E. F.- J. Chem. Educ., 50, 191 (1973).
 - (31) Davies, O. L.- "Statistical Methods in Research and Production", 3rd. ed., Chapter 7, Oliver & Boyd, London (1957).
 - (32) Laub, R. J., Wellington, X. A.- "Molecular Association", Vol. 2; Foster E. R. ed., Chapter 3, Academic Press, London (1979).
 - (33) Harbison, M. W. P., Laub, R. J., Martire, D. E., Purnell, J. H., Williams, P. S.- J. Phys. Chem., 83, 1262 (1979).
 - (34) Tompa, H.- "Polymer Solutions". Butterworths, p. 182, eq. 7,22, London (1956).

- (35) Keller, R. A., Karger, B. L., Snyder, L. R.- "Gas Chromatography 1970", Stock, R., ed., p. 125; Institute of Petroleum, London (1971).
- (36) Karger, B. L., Snyder, L. R., Eon, C. R.- J. Chromatogr., 125 71 (1976).
- (37) Martire, D. E., Riedl, P. J.- J. Phys. Chem., 72, 3478 (1968).
- (38) Nishimura, S., Ke, C. H., Li, N. C.- J. Phys. Chem., 72, 1297 (1968).
- (39) Carlson R. R., Meed, D. W.- Inorg. Chem., 72, 1741 (1974).
- (40) Leffler, J., Grunwald, E.-"Rates and Equilibrium of Organic Reactions", J. Wiley & Sons, New York (1963).
- (41) Lumry, R., Rajender, S.- Biopolymers, 9, 1125 (1970).

UN METODO ALTERNATIVO PARA LA DETERMINACION
DE CROMATOS EN IMPRIMACIONES REACTIVAS

R. R. IASI*, R. H. PEREZ Y J. J. CAPRARI**

* Responsable del Area Absorción Atómica del CIDEPINT.

** Responsable del Area Propiedades Fisicoquímicas de Películas de Pintura del CIDEPINT y Miembro de la Carrera del Investigador Científico del CONICET.

SUMMARY*

The intensive use of reactive primers (vinyl wash-primers) as a part of anticorrosive paint systems for the protection of metallic substrates (steel, aluminium, magnesium alloys, etc.) make necessary to determine with accuracy the content of inhibitive substances (chromates) present in the pigment. Chromates determination by iodometric volumetric methods present different causes of error and it is convenient to use more stable reactives, not so sensible to oxidative reactions.

In this paper, a iodometric method is considered, employing starch indicator solution; this substance reacts with iodine and a intense blue colour is produced, corresponding to the formed complex. This colour disappears when sodium thiosulfate is used for valoration.

It is proposed an alternative method to that of the IRAM Specification 1410/69, for the volumetric determination of zinc tetroxochromate in the original pigment or in pigment mixtures extracted from wash-primer samples.

Solutions of potassium dichromate ($K_2Cr_2O_7$) and ferrous ammonium sulfate $\{Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6 H_2O\}$ are employed, and barium diphenylamine-4-sulfonate is used as indicator to determine the final point of the reaction. This titulation is recommended for different authors, as Knop, to determine ferrous salts in the presence of important quantities of iron, chromium, nickel and cobalt. Another advantage is the very intense violet colour observed when final point is attained.

The reaction is very rapid and the solutions employed are stable.

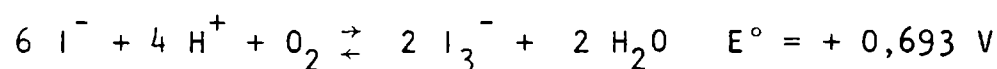
An error of 0,4 per cent was established.

* Iasi, R. R., Pérez, R. H. & Caprari, J. J.- An alternative method for the determination of chromates in wash-primers. CIDE-PINT-Anales, 185 (1986).

INTRODUCCION

El empleo cada vez más frecuente de imprimaciones reactivas ("wash-primers" vinílicos) como parte componente de esquemas de pintado para la protección anticorrosiva de ciertos sustratos metálicos (hierro, aluminio, cinc, aleaciones de magnesio, etc.) hace necesario determinar con precisión el contenido de sustancias pasivantes (cromatos) en el pigmento de la formulación. La determinación por volumetría iodométrica de cromatos presenta variadas fuentes de error, por lo que debe tenderse al empleo de otras reactivos menos susceptibles de ser oxidados por compuestos que presenten bajos potenciales de oxidación y que puedan provocar la liberación de iodo, tal como ocurre cuando se valoran cromatos.

Muchos agentes oxidantes fuertes (entre ellos el ion dicromato) convierte cuantitativamente a los iones ioduro (I^-) en iodo libre (I_2), que en presencia de un exceso de ion ioduro forma el ion triioduro (I_3^-). Esta reacción es relativamente lenta ⁽¹⁾ y puede introducir un error importante como resultado de la oxidación ácida de ioduros por el oxígeno del aire, que ocurre según la siguiente reacción:



Esta oxidación transcurre lentamente a pesar que la reacción directa se ve muy favorecida, tal como lo indica el valor de la constante de equilibrio. Ya que el ion hidrógeno es uno de los reaccionantes, la oxidación de los ioduros aumenta con la disminución del pH, ocurriendo cuantitativamente a pH = 2-3, y con utilidad analítica a concentraciones superiores a 0,2 M. La acción mencionada precedentemente es inducida por factores ambientales, tales como el calor, la luz e impurezas de metales pesados ⁽²⁾.

Otra fuente de error es que las soluciones de triioduro son algo inestables, en especial por la gran volatilidad del iodo. Esta pérdida puede producirse aún cuando haya presente ioduro potásico en exceso, lo que provoca que todo el iodo disuelto aparezca como triioduro.

En la volumetría iodométrica que se considera en el presente trabajo, se emplea engrudo de almidón como indicador interno; éste experimenta una interacción específica con el iodo, que se traduce en la aparición de un color azul intenso, correspondiente al complejo formado. El mismo desaparece al realizar la valoración indirecta con solución de tiosulfato de sodio, tal como se indica en el método actual.

Cuando se utiliza almidón como indicador en el método in-

directo, deben tomarse ciertas precauciones para evitar introducir nuevas fuentes de error. El almidón no debe estar presente en la solución que se valora hasta que la concentración de iodo libre sea suficientemente baja como para evitar que se produzca la coagulación y descomposición de la suspensión.

La suspensión de almidón no debe estar expuesta al aire y se protegerá del acceso de bacterias que puedan alterarla. Para ello se pueden emplear preservadores, tales como cloruro mercuríco, fenol, ácido salicílico, etc., pero su adición en grandes cantidades disminuye la sensibilidad del punto final. Esto hace que se deba preparar la suspensión de almidón entre 48 y 72 horas antes de su empleo, para asegurar la estabilidad.

En la presente comunicación se propone un método alternativo al indicado en la Norma IRAM 1410/69 ⁽³⁾, para la determinación volumétrica de tetroxicromato de cinc como materia prima o cuando forma parte de la pigmentación de imprimaciones reactivas ("wash-primers"), mediante soluciones de dicromato de potasio ($\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$) y sulfato ferroso amónico $\{\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}\}$, empleando como indicador del punto final difenilamino-sulfonato de bario. El empleo de la sal de bario del ácido difenilamino-sulfónico para la titulación de sales ferrosas con dicromato de potasio en medio fuertemente ácido y en presencia de ácido fosfórico como complejante de los iones férricos (Fe^{3+}) producidos en la valoración ha sido estudiado por Knop ⁽⁴⁾. Esta titulación es recomendada para la determinación de sal ferrosa en presencia de cantidades considerables de hierro, cromo, níquel y cobalto. Presenta además una ventaja interesante: se produce un nítido cambio de color violeta intenso, en el punto final de la determinación.

PARTE EXPERIMENTAL

El método propuesto permite valorar el contenido de cromato directamente sobre el tetroxicromato de cinc o sobre el pigmento extraído de una pintura. En este último caso la operación de extracción se realiza con una mezcla de butil-dioxitol neutro y cloroformo (en relación 2:1 en volumen), empleando tubos cilíndricos de forma redondeada y mediante una centrífuga de laboratorio apta para obtener en el extremo de los tubos en rotación una aceleración de 1 000 a 2 000 veces la aceleración de la gravedad ⁽⁵⁾.

Luego de repetir el lavado durante 2 ó 3 veces con el líquido indicado, el pigmento extraído se lava con éter etílico y se seca en baño de agua a una temperatura ligeramente por encima del punto de ebullición de éste.

Se extrae luego el pigmento del tubo y se muele hasta obtener un polvo fino que pase a través de malla n° 140 (105 μm), envasándolo en un pesafiltros y secándolo en estufa a 100-105°C durante 30 minutos.

La disolución de la materia prima o del pigmento extraído se efectúa empleando una mezcla sulfofosfórica, que contiene 150 ml de ácido sulfúrico (D = 1,84) y 150 ml de ácido fosfórico (D = 1,71), incorporados a 700 ml de agua destilada.

La reducción de cromatos a cromo trivalente se realiza mediante una solución 0,1 N de sulfato ferroso amónico (7), que se prepara pesando 39,2 g de dicha sal y disolviéndola en un vaso de precipitados al que se añade sucesivamente 100 ml de agua destilada y 50 ml de ácido sulfúrico 18 M. Se agita para disolver y se lleva a 1000 ml en matraz aforado.

Tanto para valorar la solución mencionada precedentemente como para la titulación del trióxido de cromo (CrO_3) por vía indirecta, es necesario preparar una solución patrón 0,1 N de dicromato de potasio, pesando con precisión de 0,1 mg la cantidad de 4,9035 g de dicho reactivo de grado analítico (previamente secado a 100-105°C durante 30 minutos), y disolviéndola en matraz aforado de un litro con agua destilada previamente hervida y enfriada.

Como indicador en la valoración por retroceso, se emplea una solución de 0,2 g de bario-difenilamino-sulfónico en 100 ml de agua destilada, filtrando y desechando el insoluble que pueda quedar.

PROCEDIMIENTO PARA DETERMINAR EL CONTENIDO PORCENTUAL DE TRIOXIDO DE CROMO EN EL PIGMENTO

En primer lugar se realiza la normalización de la sal de Mohr, para lo cual se colocan 30 ml exactamente medidos de ella en un Erlenmeyer de 500 ml, al que se agregan 150 ml de agua destilada, 50 ml de la solución de mezcla sulfo-fosfórica y 2-3 gotas de indicador. Se titula con la solución 0,1 N de dicromato de potasio, hasta obtener como punto final un color ligeramente azul-violáceo.

Para el cálculo se aplica la siguiente fórmula:

$$N_S = \frac{V_D \cdot 0,1}{V_S}$$

dónde:

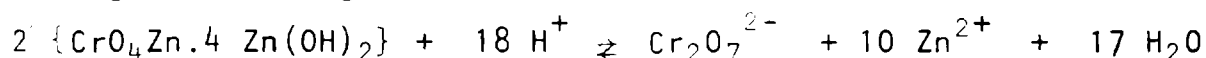
TABLA I
 RESULTADOS OBTENIDOS EN LA DETERMINACION DE TRIOXIDO DE CROMO EN MUESTRAS DE PIGMENTOS

	Método propuesto	Método IRAM
Muestra A, CrO_3 %.....	14,4	14,7
Muestra B, CrO_3 %.....	39,0	39,6
Muestra C, CrO_3 %.....	17,2	17,6

Nota.- Las muestras corresponden a tres productores nacionales diferentes.

- N_S Normalidad de la solución de sulfato ferroso amónico hidratado.
- V_D Volumen de la solución de dicromato de potasio consumido, ml.
- V_S Volumen de la solución de sulfato amónico hidratado, ml.

A continuación se procede a determinar el contenido porcentual de trióxido de cromo, para lo cual se pesa con exactitud ($\pm 0,1$ mg) 0,2500 g del pigmento o mezcla de pigmentos secos. Se trasvasan a un Erlenmeyer de 500 ml, se agregan 100 ml de agua destilada y 50 ml de mezcla ácida, agitando para disolver el material. La reacción que tiene lugar es la siguiente:



Se añade desde una bureta la solución de sulfato ferroso amónico valorada hasta reducir totalmente los cromatos a cromo trivalente (Cr^{3+}), lo que se establece pues se observa un cambio de color del medio (de amarillo rojizo a verde claro). En ese momento se agrega un exceso de solución (aproximadamente 5 ml).

Se titula por retorno el hierro ferroso con solución 0,1 N de dicromato de potasio, empleando como indicador 2-3 gotas de bario difenilamino-sulfónico. Todas las valoraciones se realizan a la temperatura de laboratorio.

El porcentaje de trióxido de cromo se calcula aplicando la fórmula:

$$CrO_3 \% = \frac{(V_S \cdot N_S - V_D \cdot 0,1)}{g_m} \cdot f_t \cdot 100$$

donde:

- V_S Volumen de la solución de sulfato ferroso amónico, ml
- N_S Normalidad de la solución de sulfato ferroso amónico.
- V_D Volumen de la solución de dicromato de potasio, ml.
- g_m Peso de la muestra, g.
- f_t Factor de transformación en $CrO_3 \cdot 0,0333$

DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

La observación de los resultados obtenidos por aplicación de ambos métodos de análisis a las muestras de pigmentos que se indican en la Tabla I, muestra que los porcentajes de trióxido de cro-

mo obtenidos en los pigmentos (cromato básico y tetroxicromato), por el método establecido en las Normas IRAM son mayores que los obtenidos por el método propuesto. Esto indica que parte del ioduro ha sido oxidado por impurezas existentes en las muestras y en los reactivos empleados (hierro férrico) y por reacciones secundarias provocadas por el oxígeno del aire, inducida ésta por la luz. Otros elementos metálicos como cobre y plomo, en sus máximos estados de oxidación, tienen también acción oxidante sobre los ioduros.

Es necesario destacar que si el tetroxicromato de zinc responde a la fórmula $\{CrO_4Zn \cdot 4 Zn(OH)_2\}^{(6)}$, el valor teórico porcentual de trióxido de cromo es de 17,27 % y encuéntrase en concordancia con el resultado de la muestra identificada con el n° 3, siendo el obtenido por el método IRAM ligeramente más alto.

CONCLUSIONES

1. El método propuesto es de ejecución inmediata, debido a la alta velocidad con que se produce la reacción al mezclar los reactivos.

2. Los reactivos empleados se conservan durante mucho tiempo sin que se verifiquen alteraciones o descomposición de los mismos, excepto la sal ferrosa, en la cual debe verificarse su concentración en el momento de su empleo.

3. La observación del cambio de color en el punto final es perfectamente nítida.

4. El error relativo porcentual es aproximadamente 0,4 %, constituyendo un buen ejemplo de un análisis cuantitativo volumétrico.

5. Una fuente de error que puede introducirse en la ejecución del método propuesto aparece cuando se analizan pigmentos extraídos de pinturas, y en los cuales pueda haber quedado absorbido parte del disolvente del vehículo vinílico, es decir el alcohol isopropílico. Cuando se acidifica el pigmento para la disolución, éste es oxidado por el dicromato formado; el resultado que se obtenga quedará afectado por un error en defecto. Si ello ocurriera, este inconveniente se resuelve lavando el pigmento varias veces con éter etílico para extraer todo el alcohol isopropílico.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Fisher, R. B., Peters, D. G.- Análisis Químico Cuantitativo. Ed. Sudamericana, 3a. edición, pág. 505-541 (1970).
- (2) Kolthoff I. M., Sandell, E. B., Meehan, E. J., Bruckenstein, S.- Análisis Químico Cuantitativo. Ed. Nigar SRL, 4a. edición, pág. 844-885 (1975).
- (3) Norma IRAM 1410.- Pigmentos e inertes para pinturas. Método de determinación del cromo. Buenos Aires (1969).
- (4) Tomicek, O.- Chemical indicators. Butterworths Scientific Publications, London, pág. 171-173 (1951).
- (5) Norma IRAM 1186.- Productos vinílicos para el pretratamiento de superficies metálicas ('wash-primer'). Buenos Aires (1965).
- (6) Norma IRAM 1085.- Pigmentos e inertes para pinturas. Tetroxicromato de cinc. Buenos Aires (1965).
- (7) A.S.T.M. D-444-74.- Analysis of zinc yellow pigments. Pág. 131-136.

NOTA TECNICA

TECNICAS DE ESPECTROSCOPIA INFRARROJA APLICADAS
AL CONTROL DE PROCESOS Y PRODUCTOS DE LA
INDUSTRIA DE PINTURAS

R. L. PÉREZ DUPRAT*

* Responsable del Area Espectrofotometría de Infrarrojo, Ultravioleta y Visible del CIDEPINT.

SUMMARY*

Each region of the electromagnetic radiation (X rays, UV, visible light, IR, etc.), interact with the molecules of material exposed to radiation, increasing momentarily their energies. The energetic increase is of the same extent than the acting photon ($\Delta E = h \cdot \nu$).

The energy content of the infrared region is equivalent to the energy that plays in vibratory, rotational and translational movements of the molecules. In paint manufacture raw materials the interaction is practically reduced to vibrational energy transitions and applied to several types of atomic vibrations within the molecule.

Mainly two types of vibrations are considered:

- a) Stretching type (length change in atomic bonds).
- b) Bending type (angle change in atomic bonds).

It is possible to predict the spectral frequency corresponding to the energetic change in the atomic group bond if a pair of atoms is considered an harmonic oscillator, and the force constant of the bond and the reduced mass of the atomic group are known. The frequency values characteristics of different atomic groups are registered in tables and give the basis of the qualitative identification by IR spectroscopy. The fundamental vibrations produce also overtone bands and the coupling gives combination bands. The intensity and shape of the bands are of capital importance in solving identification problems and are related with the physical state and the sampling technique employed.

Protective coatings materials can be studied applying different techniques.

In the case of solid materials it is possible to employ free or supported films, and when materials are unable to form films they are reduced to an impalpable powder and mixt with some other materials whose refractive index do not differ from that of the sample (pellets or mulls).

For liquid materials it is possible to form capillary films between the windows of a cell. Demountable cells allow the use of teflon or lead spacers up to 1 or 2 mm thick.

There are also other possibilities as the multiple internal reflection (MIR), the attenuated total reflection technique (ATR) and the specular reflectance technique. MIR or ATR techniques can be applied to solid or liquid films, powders, etc. and it is necessary to have an intimate contact of the sample and the prism employed for the measure; a comparison with the spectra produced by materials of known composition and obtained in identical conditions is also necessary.

Specular reflectance technique is used when films are applied to highly reflective surfaces. In this case the radiation beam traverses the film two times before reaching the IR detector and produces similar spectra to those obtained by other techniques. This technique is specially advisable in following drying processes, solvent evaporation and to establish differences of composition after natural or artificial weathering of paint films.

The paper presents the techniques employed in CIDEPINT research and development plans and in the special services demanded by paint users, applicators and manufacturers.

* Pérez Duprat, R. L.- Infrared spectroscopic techniques applied to the control of processes and products of paint industry. CIDEPINT-Anales, 195 (1986).

INTRODUCCION

Dentro del amplio espectro de radiaciones electromagnéticas (rayos X, ultravioleta, luz visible, infrarrojo, etc.) cada zona, con un contenido energético determinado, interacciona con las moléculas de los cuerpos sometidos a radiación, incrementándoles momentáneamente su energía. El incremento energético experimentado es de la misma magnitud que el fotón actuante ($\Delta E = h \cdot \nu$).

El contenido energético de una molécula consta de diversos componentes. La zona infrarroja del espectro dispone de energía equivalente a la consumida en movimientos vibratorio, rotacional y traslacional y es en esas zonas en las que tiene lugar la interacción. En los materiales empleados en la manufactura de pinturas y barnices, el intercambio se reduce prácticamente a transiciones de energía vibracional y la espectroscopía infrarroja se aplica a varios tipos de vibraciones de los átomos dentro de las posiciones de equilibrio que ocupan en la molécula.

Se distinguen dos tipos o modos fundamentales de vibración:

- a) Modo de estiramiento (cambio de la longitud de las uniones atómicas).
- b) Modo de deformación (modificación de los ángulos entre uniones atómicas).

Si se considera a un par de átomos como constituyendo un oscilador armónico, si se conoce la constante de fuerza de la unión y la masa reducida del grupo atómico, es posible calcular, mediante una fórmula simple, la posición (*frecuencia*) espectral correspondiente al intercambio energético de esa unión atómica. El registro de un espectro infrarrojo consiste en poner en evidencia la absorción de energía correspondiente a las diversas agrupaciones atómicas presentes en las moléculas del material considerado. Las agrupaciones atómicas idénticas presentes en estructuras diversas, si bien influenciadas por el conjunto de la estructura molecular, poseen básicamente energías de transición específicas que les permiten seleccionar zonas determinadas del espectro en las que se produce la absorción de la radiación.

La zona de 3000 cm^{-1} es típica del estiramiento de la unión C-H; la zona de 1790 a 1650 cm^{-1} corresponde al estiramiento de la doble unión del grupo carbonilo, C=O; los anillos aromáticos absorben radiación a frecuencias de 900 a 690 cm^{-1} , debido a la deformación fuera del plano del anillo de los átomos de hidrógeno no sustituidos que restan sobre él. Las tablas correspondientes a los valores de estas y otras frecuencias características de agrupaciones atómicas (frecuencia de grupo), constituyen la base para el análisis

cualitativo y de las determinaciones estructurales por espectrometría de infrarrojo.

No obstante lo enunciado, las vibraciones entre dos o más átomos no son independientes del resto de la molécula y dependerán de las masas de los átomos adyacentes y de efectos de inducción y resonancia electrónica.

La interacción de sobretonos y el acoplamiento de vibraciones fundamentales dan lugar a bandas de absorción producidas por combinación.

En la interpretación de un espectro resultan factores de importancia la intensidad y la forma de las bandas de absorción. La intensidad de una banda es proporcional a la probabilidad de la transición entre el nivel de base y el estado excitado de la molécula. Una banda intensa indica un gran cambio en el momento dipolar de los átomos involucrados en la vibración. En el espectro de un material insertado en una matriz sólida aparecen frecuentemente bandas de absorción asimétrica, fenómeno denominado efecto Christiansen.

Para la obtención de espectro infrarrojo de un material es necesario preparar especialmente la muestra y debe remarcarse que pueden lograrse resultados dispares si la misma es observada en fase sólida, en solución o en fase gaseosa. Las condiciones de obtención del espectro deben ser perfectamente normalizadas a fin de evitar la aparición, desaparición, desplazamiento y/o ensanchamiento de bandas.

Los materiales empleados en la formulación y elaboración de cubiertas protectoras pueden estudiarse aplicando las diferentes técnicas que se detallarán a continuación.

TECNICAS EN FASE SOLIDA

EN PELICULAS LIBRES O APLICADAS SOBRE UN SUSTRATO

En el caso especial de los materiales poliméricos formadores de película, que pueden intercalarse en el haz de radiación, con o sin soporte, la preparación se efectúa de la siguiente manera. El material se disuelve en un disolvente adecuado y se extiende la solución como una delgada película sobre el material soporte (ventanas de celdas para líquidos, que son parte del equipo). Este material soporte es transparente a la radiación infrarroja. Pueden emplearse también como soporte láminas de polietileno o superficies amalgamadas. Se deja evaporar el disolvente al aire o en vacío, con calefacción, se separa la película del sustrato y se enmarca en un bastidor para intercalarlo en el haz de radiación.

EN PASTILLAS O "MULLS"

Los materiales que no forman película deben reducirse a un polvo impalpable, mezclándolos luego con un segundo material de espectro nulo (es decir cien por ciento trasmisor) y de índice de refracción similar al de la muestra, a fin de impedir fenómenos de dispersión de la radiación que desvíen el haz del detector, reduciendo la definición del espectro.

Cuando se aplica la técnica del "mull", 10 mg de material se trabajan con pilón y mortero de ágata y gotas de "Nujol", un corte de aceite mineral parafínico altamente refinado. La pasta obtenida se extiende entre placas de bromuro de potasio o de cloruro de sodio. Como el espectro del aceite mineral posee sus propias bandas de absorción, que interfieren con las de la sustancia analizada en la zona de 4000 a 1300 cm^{-1} , se suele emplear complementariamente un polifluoruro de carbono, que interfiere por debajo de 1300 cm^{-1} solamente.

La técnica de pastillas o discos se basa en el hecho de que los haluros de los metales alcalinos pueden prensarse en vacío, hasta formar un sólido transparente. Se emplea comunmente para dicho fin bromuro de potasio, cloruro de sodio, ioduro de cesio, etc., presentándose como único inconveniente la avidez de estas sustancias por el agua y por lo tanto la aparición de una banda correspondiente al estiramiento de la unión H-O a 3450 cm^{-1} y su flexión a 1640 cm^{-1} , interfiriendo en dicha zona con las bandas propias de la muestra.

TECNICAS EN FASE LIQUIDA

En este caso, la muestra en estado líquido se coloca entre discos de haluros de metales alcalinos, que ofician de ventanas de celdas para infrarrojo, provistas o no de espaciadores de teflón o de plomo (desde 0,025 hasta 1,0 mm de espesor). Si el líquido es viscoso, se pueden depositar gotas sobre una de las ventanas y comprimirlas con la restante, de manera de tener una película capilar entre ambas. Esta película es suficiente para obtener un espectro adecuado si se trata de líquidos de concentración 100 por ciento. En caso de soluciones se emplean celdas selladas recargables y disolventes que no interfieran con las bandas de absorción propias de las muestras. Las muestras deben ser completamente solubles en los disolventes seleccionados y no deben reaccionar con el material de las ventanas de la celda.

Si el material a analizar es una pintura, debe procederse previamente a la separación de sus componentes (pigmento y vehículo)

por centrifugación, diluyendo con un disolvente seleccionado a fin de disminuir su viscosidad y facilitar así la separación del sólido. Se realizan varios lavados y luego se obtienen los espectros de cada componente por separado.

En el caso de cubiertas protectoras aplicadas sobre una superficie y expuestas durante lapsos diversos a la acción de la intemperie o de equipos de envejecimiento acelerado de laboratorio, la observación resulta de interés a fin de comprobar modificaciones de la estructura o funcionalidad de los polímeros empleados, reconocer la similitud entre materiales de diferentes lotes, etc. Esto puede lograrse empleando diferentes artificios, entre los que figuran la abrasión de la superficie mediante haluros alcalinos y la posterior conformación de discos transparentes (método ideal para determinar procesos de contaminación superficial) o la técnica de múltiples reflexiones internas, que permite la obtención de un espectro de la superficie de la película, hasta una profundidad de 3-5 μm . Finalmente debe citarse también el caso de la técnica de reflectancia especular, aplicable al caso de materiales transparentes que recubren sustratos de elevada reflectividad.

Para terminar, y considerando el interés práctico desde el punto de vista del control de las características de películas de pinturas y otros recubrimientos protectores, de las dos últimas técnicas mencionadas, se ampliarán a continuación algunos conceptos referentes a las mismas.

TECNICA DE MULTIPLE REFLEXION INTERNA

Consiste en poner en estrecho contacto la superficie a estudiar con un prisma trapezoidal de elevada refringencia para las frecuencias del infrarrojo. El material empleado en el cristal puede ser cloruro de plata, germanio o un eutéctico de yoduro y bromuro de talio, transparentes a la radiación infrarroja y además de elevado índice de refracción. La radiación penetra al prisma por una de sus caras biseladas y en un ángulo tal que el camino de la radiación intersecta en repetidas oportunidades la interfase cristal-muestra. En cada intersección se produce absorción de radiación a frecuencias características de la muestra y finalmente la radiación abandona el prisma, disminuida en intensidad, en bandas muy próximas a las obtenidas del mismo material por transparencia. Las diferencias observadas en la práctica radican principalmente en la relación de absorbancias entre bandas. Por este motivo, es necesario comparar el espectro con los de otros materiales de composición conocida, obtenidos en las mismas condiciones en lo atinente a material refringente, ángulo

de incidencia y número de reflexiones logradas. Esta técnica es la indicada para el estudio de migración de ciertos componentes hacia la superficie de la película (caso de los plastificantes), para elastómeros, polvos impalpables y telas. La calidad del espectro logrado depende del íntimo contacto entre la muestra y la superficie del prisma empleado.

TECNICA DE REFLECTANCIA ESPECULAR

Es especialmente adecuada para ser utilizada en el análisis de vehículos para pinturas y barnices que, aplicados sobre una superficie metálica de elevada reflectancia, soportan el doble pasaje del haz de radiación antes que éste incida en el detector infrarrojo, poniendo de manifiesto la disminución de intensidad de ciertas bandas, por intercambio energético con dipolos presentes en la muestra. Esta disposición permite el estudio de procesos de secado (evaporación de disolventes), migración de componentes hacia la superficie de la película (plastificantes), modificaciones químicas por efectos del envejecimiento natural o artificial, etc. Puede aplicarse no sólo a recubrimientos protectores sino también a adhesivos y otros materiales similares.

Todo lo expuesto precedentemente constituye una reseña de las técnicas que se aplican habitualmente en el CIDEPINT en los diversos temas de investigación y desarrollo en ejecución y en los servicios especializados, asesoramientos, peritajes, etc. solicitados por usuarios, aplicadores o fabricantes de pinturas.

BIBLIOGRAFIA

- ASTM Committee E-13.- Manual on recommended practices in spectrophotometry. Phyladelphia, EE.UU. (1966).
- Bellamy, L. J.- The infra-red spectra of complex molecules. Methuen, EE.UU. (1966).
- Colthup, N. B., Daly, L. H., Wiberly, S. E.- Introduction to Infra-red and Raman Spectroscopy. Acad. Press, EE.UU. (1969).
- Cooper, J. M.- Spectroscopic techniques for organic chemists. J. Wiley and Sons, N.Y., EE.UU. (1980).

Nakanishi, K.- Infrared absorption spectroscopy; Practical. Nakodo Co. Ltd., Japan (1964).

Rao, C. N.- Chemical applications of infrared spectroscopy. Academic Press, EE.UU. (1963).

Smith, A. L.- Applied infrared spectroscopy. J. Wiley and Sons, N. Y., EE.UU. (1979).

The Infrared Spectroscopy Committee of the Chicago Society for Coatings Technology.- An Infrared Spectroscopy Atlas for the Coatings Industry. Federation of Societies for Coatings Technology, Philadelphia, EE.UU. (1981).

EL PROBLEMA DE LA CORROSION MICROBIOLOGICA
DE SUPERFICIES PROTEGIDAS POR PINTURAS*

J. J. CAPRARI**

- * Trabajo presentado a la Reunión de Trabajo Argentino-Estadounidense sobre Biodeterioro, La Plata, Abril de 1985.
- ** Miembro de la Carrera del Investigador Científico del CONICET y Responsable del Area Propiedades Protectoras de Películas de Pinturas del CIDEPINT.

SUMMARY *

The microbiological corrosion can be considered, in light of the present knowledge on the subject, as one of the greater and more subtle dangers for the metallic and non-metallic structures used in media where there exists the possibility of bacteria development. From the standpoint of protection by paints, the industries more affected by the microbiological corrosion phenomena are the petroleum industry, the equipment for the purification of industrial and sewage water wastes and those industries that develop their activities in marine areas.

The action of the microbiological corrosion includes a greater quantity of metallic materials, as naval steel, aluminium and its alloys, copper and its alloys, stainless steel, and besides non-metallic materials such as concrete, plaster, etc.

The study of the action of these corrosive bacteria has taken a great impulse during the last years, specially from the moment when it is raised as a problem in the marine medium, due to its influence on the deterioration of fixed structures (harbour platforms, buoys) and mobile structures (ships hulls, off-shore constructions) and for the importance relating maintenance and replacement costs.

The bacteria role in materials corrosion is associated with a chemical activity that develops on the substrate due to the presence of aggressive substances coming from the metabolic processes of the microorganisms, during their growth and reproduction. An increase of both vital functions accelerates parallelly the chemical reactions and increases the surface attack.

Even when a bacteria may be determined as responsible for the deterioration, the attack that takes place is generally a consequence of different species associations, complemented by enzymes that catalyze the reaction.

The corrosion effects on the substratum may be attributed to different factors: a direct chemical action of metabolites (sulfuric acid, organic and inorganic sulfides, organic acids that act as chelating agents, etc.); a cathodic depolarization related to an anaerobic growth and development; changes in the oxygen potential, in the pH values and in the saline concentration, with the formation of local electrochemical cells; action over certain corrosion inhibitors (nitrite and ammine oxidation); action over some components of the protective coatings (bitumen in the case of bituminous paints); presence of variable biomass quantities; or, finally, to hygroscopic salts deposits. In all cases the chemical substances submit the protective coating to extreme exigencies.

The following topics were considered in this paper: bacteria nature and characteristics; reactions which take place; bacterial corrosion on concrete and metallic materials; protection by paint systems; design as an important factor in the corrosion processes; the influence of metallic surface preparation; selection of coating application method; physical and chemical properties of paint formulations and its relation with bacteria and fungi action and paints for the anticorrosive protection in highly aggressive media are mentioned.

* Caprari, J. J.- The problem of microbiological corrosion on surfaces protected by paints. CIDEPINT-Anales, 205 (1986).

INTRODUCCION

La corrosión microbiológica puede ser considerada, a la luz de los conocimientos actuales sobre el tema, como uno de los mayores y más sutiles peligros para las estructuras metálicas y no metálicas utilizadas en medios donde existe la posibilidad de desarrollo de bacterias.

Desde el punto de vista de la protección por pinturas, las más afectadas por los fenómenos de corrosión microbiológica son la industria petrolera, las instalaciones de tratamiento de efluentes industriales y domiciliarios y las industrias que desarrollan su actividad en zonas marítimas.

La acción de la corrosión microbiológica incluye una gran cantidad de materiales metálicos: acero naval, aleaciones de aluminio, cobre y hierro, aceros inoxidable, y además materiales no metálicos como hormigón, fibrocemento, etc. (1).

Son afectados los equipos más diversos, tales como cañerías de producción y transporte de crudo y materiales procesados, tanques de almacenamiento, separadores de gas y petróleo, cañerías de cemento y fibrocemento, válvulas, equipos de procesamiento, etc.

El estudio de la acción de estas bacterias corrosivas ha tomado gran impulso en los últimos años, en especial a partir del momento en que se plantea como problema en el medio marino, debido a su influencia sobre el deterioro de instalaciones fijas (muelles, espigones) y móviles (cascos de embarcaciones, estructuras fuera de costa), de difícil mantenimiento (2).

En el presente trabajo se mencionarán las bacterias que más frecuentemente inducen la corrosión en superficies como las mencionadas precedentemente, se explicará el mecanismo de deterioro de materiales metálicos y no metálicos, los productos de reacción agresivos que se forman y en función de todo ello se establecerán las exigencias de preparación de superficies, eligiendo las operaciones más adecuadas a tal efecto. Se mencionarán además las variables de formulación y los criterios de selección de componentes que permiten obtener recubrimientos protectores efectivos en medios de alta acidez o alcalinidad.

LA CORROSION MICROBIOLOGICA

El rol de las bacterias en la corrosión de materiales metáli-

cos y no metálicos está asociado a una actividad química que se desarrolla sobre el sustrato, debido a la presencia de sustancias agresivas provenientes de los procesos metabólicos de los microorganismos, durante su crecimiento y reproducción. Un aumento de la velocidad de estas dos funciones vitales provoca una paralela aceleración de las reacciones químicas involucradas y con ello un aumento de la velocidad de ataque de las superficies.

Aun cuando se individualice a una bacteria como responsable del deterioro, el ataque que tiene lugar es generalmente consecuencia de la asociación de diversas especies, con intervención en algunos casos de enzimas que catalizan la reacción, como se explicará más adelante.

Según Shreir (3) los efectos corrosivos sobre el sustrato pueden atribuirse a diferentes factores: una acción química directa de los metabolitos (ácido sulfúrico, sulfuros orgánicos e inorgánicos, ácidos orgánicos que actúan como agentes quelantes, etc.); una depolarización catódica, asociada con un desarrollo anaeróbico; cambios en el potencial de oxígeno, en los valores de pH y concentración salina, con formación de celdas electroquímicas locales; acción de ciertos inhibidores de corrosión (oxidación de nitritos y aminas); acción de algunos componentes de los recubrimientos protectores (bitumen en el caso de las pinturas asfálticas); presencia de cantidades variables de biomasa; o, finalmente, el depósito de sales higroscópicas. En todos los casos actúan sustancias químicas que someten los esquemas protectores a exigencias extremas.

NATURALEZA Y CARACTERÍSTICAS DE LAS BACTERIAS

Es muy importante que las técnicas destinadas a prevenir la corrosión tengan en cuenta el rol de las bacterias y los daños que las mismas pueden llegar a producir en instalaciones diversas como las mencionadas anteriormente. De esta manera podrán cobrar impulso las investigaciones destinadas a conocer los diferentes mecanismos básicos involucrados y se podrá establecer si los caminos seguidos hasta el presente para el diseño de esquemas protectores es correcto (4).

Para interpretar el proceso que tiene lugar es importante comprender cuál es la naturaleza de las bacterias, identificar aquéllas que intervienen normalmente en los procesos corrosivos y describir algunos de los síntomas más comunes que permiten distinguir la *biocorrosión* de otras formas de ataque corrosivo.

Las bacterias son organismos unicelulares simples que asimi-

lan nutrientes y los transforman por oxidación en la energía vital necesaria para su fijación, desarrollo y reproducción, al mismo tiempo que eliminan los productos de reacción, que constituyen las sustancias potencialmente peligrosas.

Por su pequeño tamaño, las bacterias pueden penetrar fácilmente en cavidades e irregularidades de los diversos sustratos y su movilidad les permite desplazarse en la búsqueda de las condiciones más favorables para su desarrollo. Son receptores específicos de ciertos productos químicos, que se transforman en su fuente de alimentación. Los nutrientes orgánicos se encuentran en cantidad limitada en algunos medios acuáticos, pero los metales sumergidos en éstos los adsorben y concentran en sus huecos y pequeñas grietas, dándose así las condiciones favorables para que las bacterias se establezcan, evolucionen y generen procesos corrosivos.

Se desarrollan en colonias generalmente mixtas, logrando así producir las condiciones sinérgicas que permiten a las diversas especies apoyarse entre sí, facilitando su supervivencia. Crecen y se multiplican rápidamente (tiempos de reproducción de hasta 18 minutos) y se alimentan de una gran variedad de sustancias. Las *Pseudomonas fluorescens*, por ejemplo, utilizan alrededor de cien fuentes diferentes de carbono y energía, incluyendo azúcares, lípidos, alcoholes, fenoles, ácidos orgánicos, etc. Esto las hace fácilmente adaptables a cambios importantes en las condiciones del medio (5).

Poseen medios de defensa contra sustancias que se inyectan en el sistema, como antibióticos, biocidas, desinfectantes, etc., ya sea por formación de cápsulas extracelulares que contienen polisacáridos o por capas de limo, y esporulan para resistir las temperaturas altas y bajas.

Como consecuencia de sus procesos metabólicos, pueden producir ácidos orgánicos, tales como fórmico o succínico, altamente agresivos para ciertas sustancias metálicas.

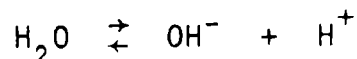
Otras especies producen transformaciones de sustancias en ácidos minerales, como ácido sulfúrico (*Thiobacillus thiooxidans*), metabolizan nitrato y nitrito (aspecto que se considera en el caso de los inhibidores de corrosión), producen gas nitrógeno (*Pseudomonas* spp.), oxidan nitrito a nitrato (*Nitrobacter*) o el amoníaco a nitrito cuando el medio resulta propicio (*Nitrosomonas*).

Si el mecanismo de acción es de tipo fermentativo, se puede generar dióxido de carbono, el que reduce el pH del medio favoreciendo la corrosión, o también hidrógeno, que tiene efecto despolarizante sobre el medio metálico y causa fragilización ("embrittlement").

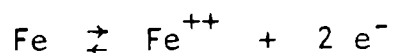
El *Desulfovibrio desulfuricans* usa el ion sulfato como un agente oxidante para asimilar la materia orgánica. Como contiene altos niveles de hierro en su estructura celular, predomina en medios ricos en dicho metal. Como productos de reacción se generan sulfuro

de hidrógeno y sulfuro ferroso, produciéndose un exceso de iones hidroxilo (medio alcalino característico). La teoría de despolarización catódica de von Wolzogen y van der Vlugt (6) interpreta la reacción que tiene lugar de la siguiente manera:

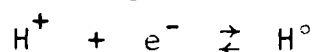
a) Ionización del agua:



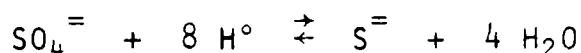
b) Corrosión del hierro (reacción anódica):



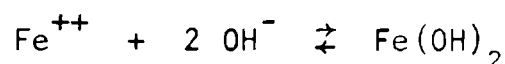
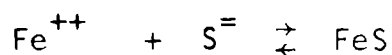
c) Formación de hidrógeno (Reacción catódica):



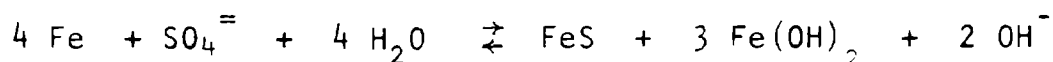
d) Despolarización catódica bacteriana:



e) Reacciones anódicas secundarias:



Estas reacciones fueron revisadas en años posteriores por otros autores (7), siendo confirmadas en términos generales. Se pueden resumir en la siguiente ecuación general del proceso:



Las *Gallionadas*, *Spherotilux*, *Crenothrix*, *Leptothrix* y otras especies actúan directamente sobre los iones metálicos, formando celdas de corrosión que favorecen el deterioro.

Es necesario hacer referencia a dos características que aumentan la efectividad del ataque producido por la actividad bacteriana.

En primer lugar hay que considerar la secreción de enzimas que se forman durante el proceso corrosivo y que tienden naturalmente a favorecerlo. La enzima hidrogenasa produce la despolarización catódica del acero, acelerando su deterioro (7).

En segundo lugar debe mencionarse la tendencia de diversos organismos a formar comunidades sinérgicas con otras bacterias, algas, plantas y especies animales (tal como ocurre en el medio marino), complementándose para crear las condiciones ideales para el desarrollo y reproducción de cada una de las especies involucradas.

Así, existen hongos que atacan la madera, degradándola a ácidos orgánicos, con consumo de oxígeno, y creando un medio de cultivo ideal en cuanto a alimento y condiciones anaeróbicas, para que se produzca el desarrollo de la especie *Desulfovibrio desulfuricans*.

LA CORROSION BACTERIANA DEL HORMIGON Y DE LOS MATERIALES METALICOS

Tanto el hormigón armado como el acero estructural son materiales susceptibles de gran deterioro en medios altamente agresivos, si no se realiza una adecuada protección.

En el caso del hormigón interesa fundamentalmente considerar la corrosión de tipo químico, producida por sustancias propias del medio (iones sulfato y cloruro) y aquéllas generadas biológicamente, como los productos del metabolismo bacteriano (metabolitos), que suelen ir acompañados de secreciones enzimáticas. La consecuencia final es el enriquecimiento del medio en ciertos compuestos muy agresivos para el hormigón (8).

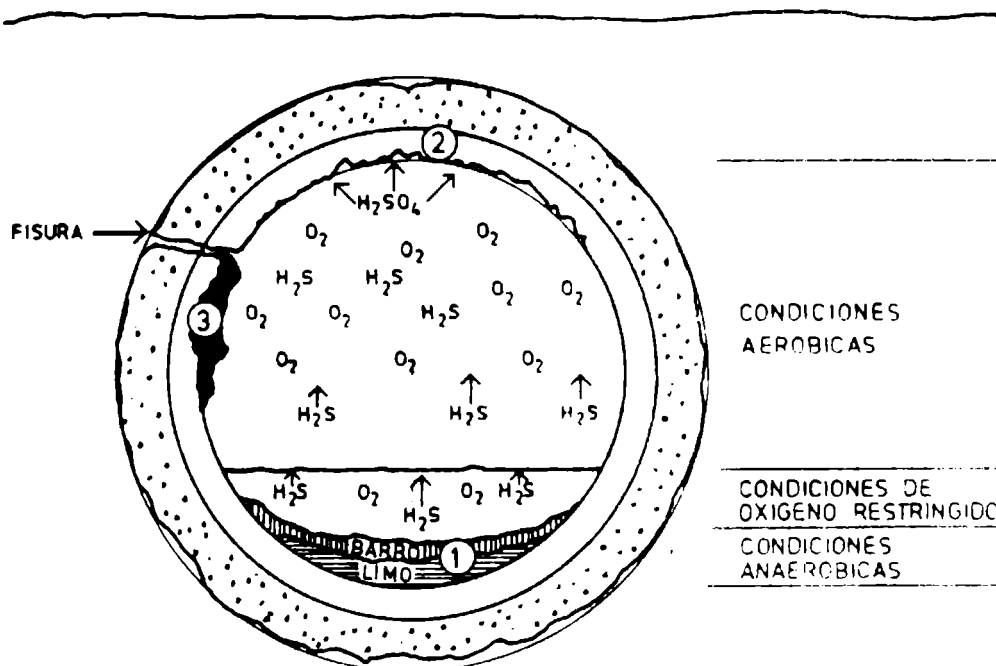


Fig. 1.- Corrosión microbiológica del hormigón

Considerando una canalización de efluentes líquidos, se pueden encontrar en ella tres condiciones diferentes, las que están representadas en la Fig. 1.

La primera es una condición anaeróbica, donde las bacterias actúan reduciendo los iones sulfato a ácido sulfhídrico, produciendo un medio ácido débil (alrededor de pH 5). En dicho lugar (zona 1) disminuye sensiblemente la concentración de iones sulfato.

Como consecuencia de esta acción, las bacterias sulfato-reductoras promueven un doble mecanismo de acción: un proceso de corro-

TABLA I

ACCIÓN BACTERIANA EN LA CORROSIÓN DEL HORMIGÓN ARMADO *

Tipo de corrosión	Mecanismo de acción	Algunas de las bacterias que pueden generar las condiciones citadas
1. Corrosión carbónico-ferruginosa	Acción del dióxido de carbono formando carbonatos cálcicos y magnésicos solubles o consumiendo el hierro presente.	<i>Crenothrix</i> <i>Leptothrix</i> <i>Gallionella</i>
2. Corrosión sulfhídrica	Acción anaeróbica de reducción de sulfatos presentes en el medio con producción de sulfuro de hidrógeno y azufre elemental (baja acidez).	<i>Desulfovibrio desulfuricans</i>
3. Corrosión ácida selenitosa	Acción simultánea del ion hidrógeno y del ion sulfato en altas concentraciones (alta acidez).	<i>Thiobacillus thiooxidans</i> <i>Ferrobacillus ferrooxidans</i>
4. Corrosión sulfoaluminica y sulfoaluminica selenitosa	Acción del ion sulfato sobre el hormigón en altas y bajas concentraciones (c \approx 1000 mg/l).	<i>Beeggiatoa</i> <i>Thiotrix</i> <i>Chromatium</i> <i>Chetobium</i>
5. Corrosión magnésica-selenitosa	Acción simultánea de los iones magnesio y sulfato	<i>Beeggiatoa</i> <i>Thiotrix</i>
6. Corrosión por nitritos, nitratos y sales amónicas	Acción de los nitritos, nitratos y del ion amonio transformando las sales cálcicas poco solubles en fácilmente solubles. Se produce nitrógeno elemental, amoníaco libre o hidróxido de amonio.	<i>Pseudomonas</i> <i>Nitrosomonas</i> <i>Nitrobacter</i>

Según Biczók - Corrosión del hormigón y su protección.

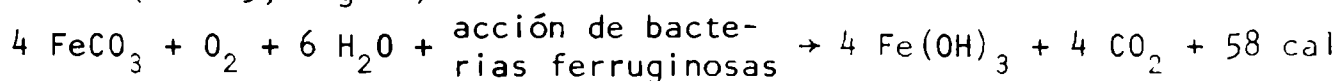
sión debido al medio ácido débil y otro de protección, al eliminar iones sulfato, muy agresivos para el hormigón (Tabla 1).

En la zona ubicada inmediatamente por encima del barro que se deposita sobre la estructura y hasta el nivel normal de líquido, las condiciones son de aireación restringida. El oxígeno presente satisface la demanda biológica local necesaria para producir los procesos de degradación de la materia orgánica en suspensión.

Una parte del sulfuro de hidrógeno producido por la acción bacteriana en condiciones anaeróbicas se disuelve en el efluente y el exceso asciende hacia la parte superior, donde se encuentra en condiciones aeróbicas en un ambiente saturado de humedad. Comienzan a actuar entonces las bacterias formadoras de sulfato (*Beggiatoa*, *Thiothrix*), produciéndose ácido sulfúrico, que ataca al hormigón (zona 2, Fig. 1):



Si por las condiciones de servicio o por movimientos del suelo se producen fallas estructurales y aparecen fisuras, es común que por ellas se filtre el agua proveniente del suelo, hacia el interior de la canalización. Como la misma puede tener apreciable cantidad de hierro disuelto, en forma de carbonato, se produce en contacto con el hormigón un gel de color marrón (colonia de bacterias ferruginosas), cuyo metabolito principal es el dióxido de carbono, que rápidamente se convierte en ácido carbónico. En estas condiciones el hormigón se hace friable y los granos desprendidos son arrastrados por el agua que circula por la grieta, aumentando rápidamente el deterioro (zona 3, Fig. 1):



Las principales bacterias actuantes son las de los géneros *Crenothrix*, *Leptothrix*, *Gallionella* y otras.

En un ambiente de las características de aquéllos donde se tratan efluentes industriales y domiciliarios, el acero es atacado con mayor velocidad que el hormigón armado, pues se producen celdas de ai reacción diferencial, celdas diferenciales de ion sulfuro, agresión del medio ácido, etc., dando lugar, en la mayoría de los casos, a corrosión por picaduras. Este tipo de corrosión aparece también cuando ocurre acción bacteriana en los fondos de los tanques de almacenamiento de petróleo, debido a la influencia del medio salino y a los sulfuros que acompañan al crudo.

La protección del acero en medio marino se realiza por medio de sistemas anticorrosivos y antiincrustantes de alta eficiencia, con lo que se evitan los procesos de corrosión generalizada. Sin embargo, en muchos casos puede ocurrir corrosión localizada, debida a fallas o daños de la película, por abrasión, golpes, etc., que alteran su continuidad.

En algunos casos especiales, como los de las estructuras fue-

ra de costa, fijas o flotantes, en las que generalmente se aplica protección anticorrosiva pero no antiincrustante, los organismos que colonizan la superficie pueden producir un daño rápido si la película de pintura no tiene suficiente dureza. Es particularmente agresiva la acción de los cirripedios (*Balanus amphitrite*, *B. trigonus*, etc.), organismos que rompen la película orgánica, y el proceso de corrosión que puede generarse dependerá de las condiciones del medio (concentración de oxígeno, pH, temperatura, velocidad de circulación del agua, etc.).

Luego de un cierto tiempo, que dependerá de la intensidad del "fouling" de la zona, el espesor de la comunidad incrustante aumenta, aislando el sustrato del medio, con lo que el fenómeno de corrosión tiende a retardarse. Cuando la biomasa produce condiciones anaeróbicas, intervienen las bacterias sulfatorreductoras, hasta que en un determinado momento la masa formada se desprende y el ciclo mencionado recomienza. Las condiciones existentes en el agua de mar (concentración de sulfato y alimento) permiten predecir que el proceso continuará indefinidamente (*).

A partir del momento en que se establecen las condiciones anaeróbicas, las bacterias comienzan una actividad gradual, que se manifiesta en los lugares de ataque por la aparición de sulfuro de hierro, de color negro (2). La intensidad del fenómeno dependerá de las condiciones existentes en cada lugar y de que los productos de corrosión sean removidos o no por acción de factores externos. En la Tabla II se indica la actividad biológica y los procesos de corrosión conexos, en diferentes lugares de exposición.

Resulta evidente la necesidad de desarrollar sistemas de protección anticorrosiva y antiincrustante adecuados para sustratos fijos, a fin de disminuir los gastos que ocasiona el mantenimiento periódico.

LA PROTECCION POR SISTEMAS DE PINTURAS

Los métodos que pueden emplearse para proteger los diversos materiales contra la corrosión microbiológica se basan en:

- a) control de las bacterias por el agregado de biocidas al medio, en la proporción adecuada;
- b) producción de cambios en las condiciones del medio que tornen desfavorable el desarrollo bacteriano;
- c) adecuado diseño de los equipos, en función del conocimiento de la ecología bacteriana, de modo que los mismos puedan luego ser protegidos adecuadamente por medio de pintu-

TABLA II

ACTIVIDAD BIOLÓGICA Y CORROSIÓN EN DIFERENTES LUGARES DE EXPOSICIÓN *

Lugar	Salinidad promedio (ppt)	Año de exposición	Tipo de fouling	Peso del fouling fijado en un año (g.dm ⁻²)	Pérdida anual de metal (g.dm ⁻²)	Bacterias sulfato-reductoras en un año
Panamá Pacífico (NAOS Is., Cz)	30	1969	Briozoos incrustantes	16	10,6	Muy densa
Panamá Caribe (Coco Solo, Cz)	31	1969	Barnacles (alta densidad)	90	7,3	Muy densa
Bahía de Chesapeake (Patuxent NATC)	16	1969	Algas y Barnacles	19	7,2	Moderada
Bahía de San Andrés (Panamá City, Fla.)	26	1971	Ostras y Tunicados en toda la superficie	53	11,0	Moderada
Cabo Fleming (Key West, Flam)	27	1970	Enteromorpha (alta densidad)	15	7,4	Densa

*Según Schumacher. Seawater Corrosion Handbook, Noyes Data Corp., N.J., USA, 1979.

ras y revestimientos; y

- d) empleo de recubrimientos de alta resistencia, con pinturas de fondo a base de pigmentos inhibidores de la corrosión.

En los próximos capítulos se describirán los aspectos más importantes en relación con lo expuesto precedentemente.

EL DISEÑO COMO FACTOR DE IMPORTANCIA EN LOS PROCESOS DE CORROSION

El campo de la ingeniería de diseño involucra gran cantidad de estructuras, maquinarias y equipos, destinados a cumplir diferentes funciones, operando en medios altamente agresivos.

Una extensa y variada gama de principios rectores se manejan con vistas a disminuir los riesgos de corrosión y los ingenieros deben tomar este problema como una parte importante dentro de la planificación y cálculo de costos de la obra ⁽¹⁰⁾.

Es fundamental evitar los lugares donde queden retenidos líquidos o donde se produzcan reducciones de flujo que impidan o dificulten la renovación del fluido, ya que en caso contrario se podrían generar condiciones óptimas para el desarrollo bacteriano y el ataque localizado del conducto o equipo. Se debe prestar especial atención a la geometría de diseño y al método de construcción, a la ubicación adecuada de drenajes y a lograr formas que reduzcan o prevengan la condensación. Un defecto de diseño puede generar lugares cerrados o "muertos", donde quedaría retenido el líquido agresivo, actuando así en forma continuada sobre el revestimiento protector.

Un diseño bien realizado facilita las operaciones de preparación y pretratamiento de la superficie metálica ⁽¹¹⁾ y la obtención de una película protectora continua, de espesor adecuado y constante ⁽¹²⁾. Para lograr esto se debe tener fácil acceso a todas las partes componentes del sistema y se considera a los componentes del esquema protector (ya sea pinturas, metalizado o protección catódica) como una parte integral de dicho diseño ⁽¹³⁾.

Al no haber partes ocultas a la inspección de obra se detectan fácilmente las fallas que puedan producirse, facilitando las tareas de mantenimiento preventivo.

Otros elementos de juicio a tener en cuenta están relacionados con el empleo de superficies planas, el reemplazo de ángulos agudos por zonas curvadas o redondeadas, debiéndose evitar fisuras debidas a operaciones de soldadura mal realizadas o el uso inadecuado de bridas o juntas de tamaño menor que el requerido (Fig. 2).

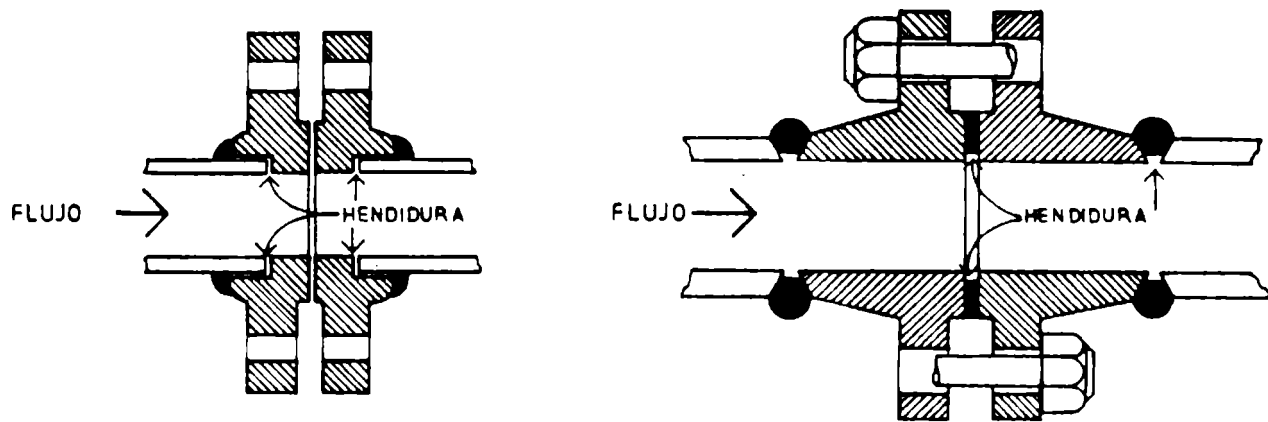


Fig. 2.- Diseños deficientes que favorecen procesos de corrosión

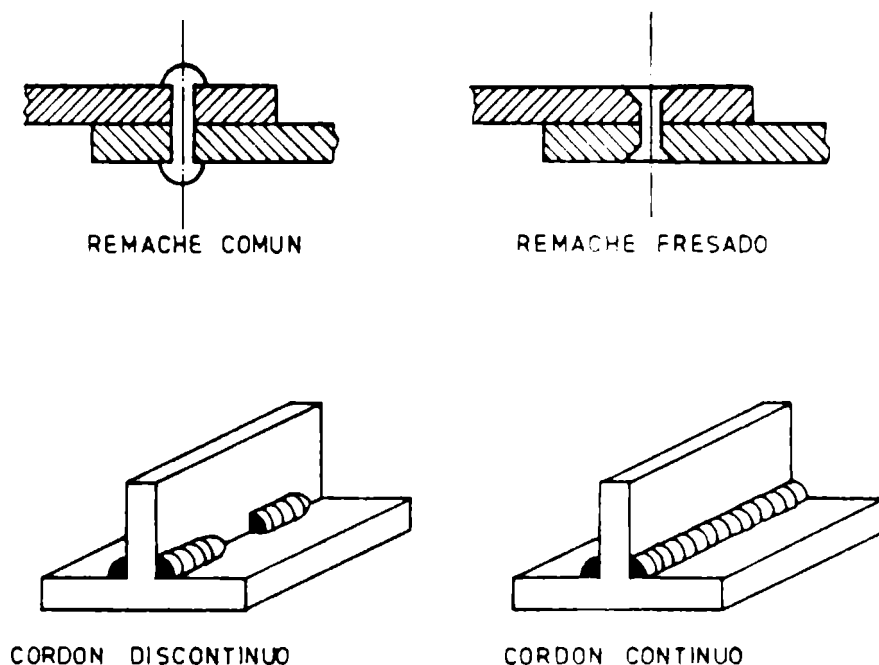


Fig. 3.- Diferentes tipos de remaches (común y fresado) y cordones de soldadura

Se debe proceder al maquinado de las soldaduras para mantener lisa y continua la superficie metálica ⁽¹⁴⁾, debiéndose preferir este tipo de unión al remachado. En caso de ser inevitable el empleo de remaches, es recomendable el uso de aquéllos de cabeza fresada, que se embuten en el orificio. Se deben soldar todas las uniones solapadas y debe preferirse la soldadura de cordón continuo (Fig. 3) antes que la efectuada con cordones discontinuos o intermitentes.

PREPARACION DE LA SUPERFICIE METALICA

La preparación de la superficie metálica debe realizarse an-

TABLA III

AUMENTO EN LA SUPERFICIE ESPECIFICA DEL MATERIAL POR EFECTO DEL DECAPADO
QUIMICO Y DEL GRANALLADO

Tratamientos	Longitud	Cuadrado de la longitud ²	Diferencias	Aumento de la superficie, %
A Chapa pulida	68,58	4 703	---	---
B Mezcla operativa S-230	910	828 100	A - B	76,0
C Mezcla operativa S-280	975	950 625	A - C	102,0
D Mezcla operativa S-330	1 030	1 060 900	A - D	126,0

Proporcionales a las superficies a pintar.

tes de la aplicación de la pintura, con el objeto de eliminar aceites, grasas, polvo, óxidos, sales higroscópicas que, de quedar retenidas entre el sustrato y la película, disminuirían la adhesión de aquélla o favorecerían fenómenos osmóticos en contacto con un electrolito. Los tratamientos que se realizan en la actualidad, tienden además a aumentar la rugosidad, con lo que se mejora la adhesividad de la imprimación y en consecuencia la de todo el esquema protector.

La rugosidad máxima para lograr un buen anclaje de la película de pintura al sustrato, varía entre 40 y 60 μm , dependiendo fundamentalmente del tipo de pintura que se va a emplear. Los valores de tensión de adhesión que se pueden obtener empleando un sustrato adecuadamente preparado, superan los $30 \text{ kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ para algunas pinturas de dos componentes (epoxídicas, poliuretánicas).

Es frecuente encontrar especificaciones donde se incrementa la rugosidad máxima indicada en el párrafo anterior, en algunos casos a valores que son el doble o el triple de dicha cifra ⁽¹⁰⁾. Ello trae como consecuencia un aumento significativo en el consumo de pintura, pues los espesores de película especificados deben obtenerse sobre los picos del perfil (Tabla III), sin obtenerse simultáneamente un incremento proporcional en la protección anticorrosiva.

Factores de gran importancia desde el punto de vista de la corrosión microbiológica son la calidad del material que se emplea en las construcciones y la limpieza inicial o la que se debe realizar después de un cierto tiempo de servicio.

Es de hacer notar que el acero estructural empleado en obras civiles, industriales o marítimas, es almacenado generalmente en lugares abiertos, donde está sometido a inclemencias climáticas, produciéndose su ataque con mayor o menor severidad según las condiciones ambientales imperantes y las impurezas presentes en la superficie metálica. Puede ocurrir un ataque intenso de la superficie (corrosión generalizada), con eventual corrosión localizada, caracterizada esta última por pequeñas picaduras o agrupaciones de picaduras (islotos de corrosión), distribuidas en forma irregular ⁽¹⁵⁾. Dichas imperfecciones o huecos permiten la acumulación de impurezas, las que son luego muy difíciles de eliminar. Los procesos osmóticos que pueden generarse se caracterizan por la aparición de ampollas, como las que se observan en la Fig. 4.

Las operaciones de repintado y la preparación previa de la superficie constituyen una tarea complicada en todos aquellos casos en que ha tenido lugar un importante deterioro por la acción de los agentes atmosféricos.

Munger ⁽¹⁶⁾ reconoce que es muy difícil efectuar el repintado de superficies que han sido afectadas por la acción del ácido sulfhídrico, o en aquéllas en que se ha formado sulfato ferroso por acción del dióxido de azufre existente en ambientes industriales altamente contaminados. Se trata de impurezas muy difíciles de remover y muchas veces quedan retenidas en los intersticios e irregula-

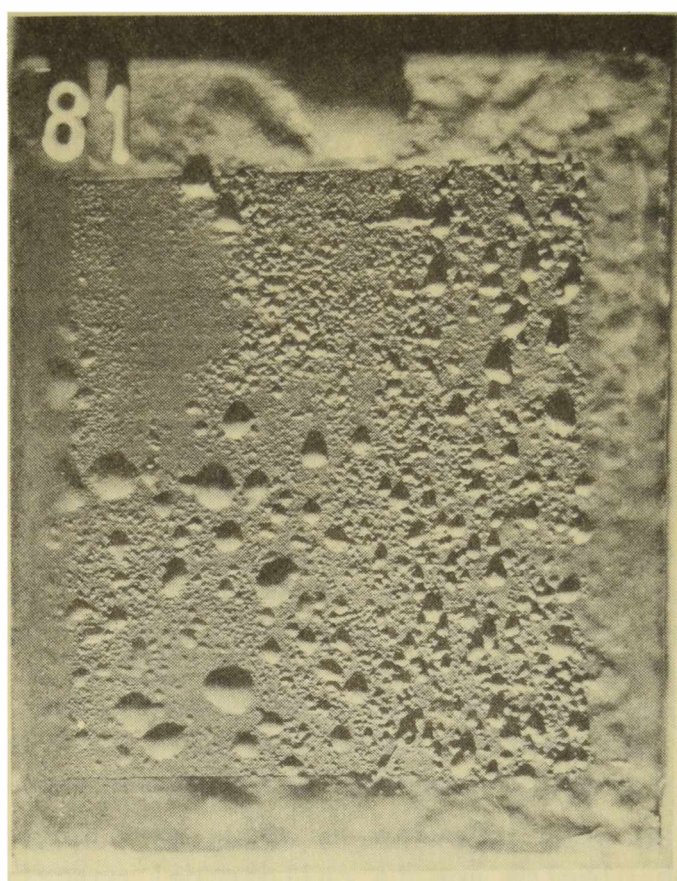


Fig. 4.- Ampollado de la película de pintura como consecuencia de los procesos osmóticos debidos a la presencia de impurezas sobre la superficie metálica

ridades de la superficie que se desea proteger (17).

SELECCION DEL METODO DE APLICACION DEL REVESTIMIENTO

Diversos son los factores que inciden sobre el método a emplear para aplicar una pintura. Fundamentalmente hay que considerar, además de las características del sustrato, las propiedades fisicoquímicas de las pinturas a utilizar y el esquema de pintado elegido.

Sobre superficies no absorbentes, tales como las de acero u otros metales, el pintado puede realizarse por cualquiera de los procedimientos usuales: pincel, rodillo o sopletes de diferente tipo (con y sin aire comprimido). Si el sustrato tiene pronunciado ataque por haber estado un tiempo prolongado en servicio o a la in-

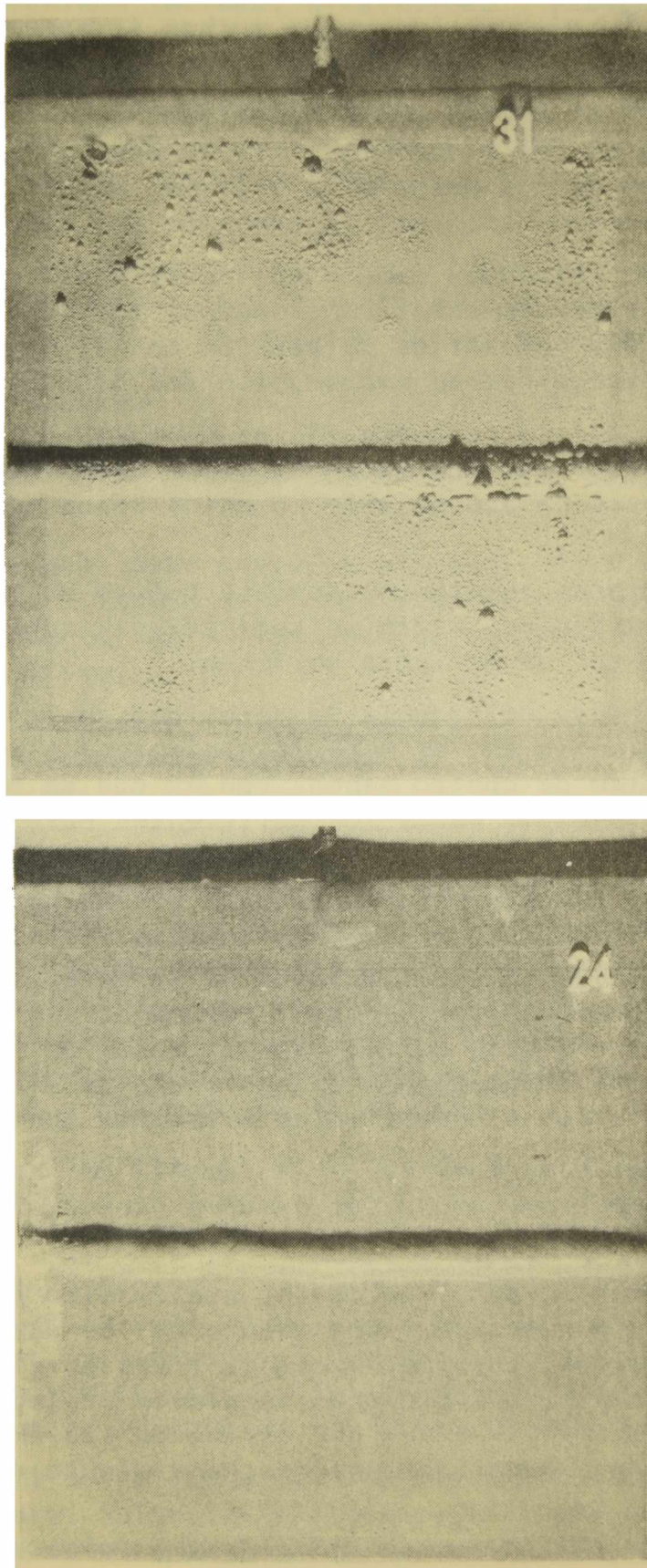


Fig. 5.- Influencia de espesor de película sobre el comportamiento del esquema protector: arriba, espesor 125 μm ; abajo, 250 μm

temperie antes del pintado y presenta muchas irregularidades, es conveniente aplicar la primera capa a pincel.

Algo similar ocurre con el hormigón, que es rugoso por naturaleza. El empleo del pincel facilita acceder a las irregularidades, el llenado de los poros y la eliminación del aire ocluido en los mismos, incrementando así la adhesión del esquema al soporte.

Las capas restantes pueden aplicarse indistintamente por cualquiera de los procedimientos mencionados, realizando sólo los ajustes de viscosidad necesarios de acuerdo con el método elegido, a fin de regular la velocidad de evaporación del producto.

No deben aplicarse a pincel las pinturas de secado muy rápido y en particular las que secan sólo por evaporación de la mezcla solvente, siendo aconsejable en estos casos el empleo de soplete.

Se recomienda también el soplete cuando se trata del pintado de grandes superficies, a fin de realizar el trabajo rápidamente y obtener un espesor de película uniforme.

Con el objeto de reducir la porosidad de la película de pintura, se recomiendan en las especificaciones los esquemas multicapa, con un mínimo de cuatro manos, con los que se pueden lograr espesores de 120-130 μm . Estos son suficientes para la protección del acero estructural expuesto a la intemperie en ambientes de agresividad moderada, y empleando pinturas de caucho clorado, vinílicas, epoxídicas, etc.

El desarrollo de formulaciones de características tixotrópicas permite lograr un mayor espesor por mano, sin chorreaduras ni corrimientos, elevándose así el espesor total del esquema a 350-400 μm , lo que es recomendable en ambientes de alta agresividad, como zonas marítimas e industriales altamente contaminadas.

En la Fig. 5 se muestra la influencia del espesor de película sobre el comportamiento de un esquema protector aplicado con dos espesores diferentes.

Se debe mencionar, finalmente, que existen pinturas con espesores críticos, por encima y por debajo de los cuales se producen efectos no deseados. Las imprimaciones ricas en cinc, de tipo inorgánico, por ejemplo, proporcionan excelente protección aplicando como mínimo 60 μm , mientras que por arriba de 120 μm se produce cuarteado, agrietado y eventualmente desprendimiento del esquema protector (¹⁸).

PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS DE LAS FORMULACIONES

Las condiciones que se generan en el medio como consecuencia

de la acción bacteriana (acidez, alcalinidad o presencia de sustancias químicas diversas) crean exigencias que muchos de los revestimientos protectores convencionales no soportan. Independientemente de la inercia química del revestimiento, hay otros factores que contribuyen a acelerar el deterioro, y que dependen del sustrato, tales como tensiones, fatiga, cuplas galvánicas, grietas, presencia de impurezas, etc.

La composición del medio agresivo, donde se pueden encontrar diversas sustancias ácidas (ácido sulfúrico, sulfuro de hidrógeno, ácidos orgánicos), álcalis (hidróxido de sodio, hidróxido de amonio) y reactivos químicos (sulfuro ferroso, azufre elemental, dióxido de azufre), aceleran el proceso. La interrelación que se establece entre varias sustancias puede aumentar la solubilidad de los productos de reacción poco solubles, produciendo despolarización anódica y catódica.

El revestimiento debe poseer propiedades físicas y químicas que permitan su utilización en el medio agresivo considerado, y soportar simultáneamente las variaciones de composición que puedan producirse en el mismo.

En primera instancia, la resistencia física y química de la pintura está dada fundamentalmente por el ligante. La composición de éste debe ser considerada especialmente en los revestimientos modernos, formulados a base de una resina (vinílica, epoxídica, poliamídica, caucho clorado), que en general proporciona una película dura y quebradiza y a la cual se confiere las necesarias características de flexibilidad mediante la incorporación de un plastificante a la formulación. Desde el punto de vista de la inercia química y propiedades físicas son en consecuencia dos los constituyentes a tener en cuenta, y el plastificante no debe alterar las propiedades de resistencia a los reactivos, al impacto, a la abrasión, ni la flexibilidad y adhesión de la película.

Existe una interrelación directa entre la dureza, la resistencia a la abrasión y la flexibilidad: cuando aumenta el valor de las dos primeras disminuyen marcadamente los de la última.

Los ligantes orgánicos tienen una temperatura máxima de trabajo, por arriba de la cual se descomponen. Las pinturas bituminosas, en particular, se ablandan y fluyen antes de alcanzar su temperatura de descomposición. En cualquiera de las dos situaciones mencionadas se reduce la protección conferida al sustrato.

La vida útil del sistema depende fundamentalmente de su adhesividad al sustrato. Salvo las pinturas vinílicas, que necesitan una imprimación especial ("wash-primer") cuando son aplicadas sobre acero, la mayoría de los productos modernos tiene buena adhesión cuando son aplicados sobre diversos materiales.

Todas las resinas convencionales, como por ejemplo las alquídicas, sus combinaciones con fenólicas, las fenólicas y las viní-

licas, tienen baja resistencia a la acción del amoníaco, álcalis y ácidos, mientras que los productos bituminosos no pueden emplearse en aquellos medios que contengan disolventes y diluyentes.

Las resinas que forman parte de los ligantes con que se elaboran los revestimientos de alta resistencia, son polímeros de alto peso molecular, capaces de formar películas duras, frágiles, brillantes y poco adherentes.

Las características citadas anteriormente deben ser modificadas mediante el agregado de plastificantes al sistema, cuya función fundamental es lograr un balance adecuado de propiedades.

La eficiencia física de un plastificante está determinada fundamentalmente por las propiedades de resistencia al pasaje de vapor de agua y a la absorción de agua y solubilidad en la misma sustancia. Todo ello determina su permanencia en la película cuando la pintura está en contacto con el medio agresivo.

Los plastificantes influyen fundamentalmente sobre la adhesividad de la película al sustrato, en relación con el carácter polar de su molécula. La mayoría de los plastificantes reducen la permeabilidad al vapor de agua con respecto a la de una película obtenida con la resina sin plastificar (19).

Se pueden encontrar diferentes niveles de absorción de agua para una misma concentración de plastificante. Estos valores son importantes por la influencia que pueden tener los fenómenos de ósmosis (si la probeta está sometida a corrosión libre) o electroósmosis (cuando la pintura está actuando conjuntamente con protección catódica). La mayor o menor absorción de agua por parte de la película incide sobre el ampollado, que se produce precisamente por la acumulación de agua o de solución acuosa (de acuerdo con el medio agresivo) en la interfase pintura/sustrato, con la consiguiente pérdida de adhesión y distensión del recubrimiento (20).

Es importante establecer la eficiencia química del plastificante, que depende de los grupos funcionales presentes en su estructura molecular. Estos grupos permiten definir la compatibilidad con las resinas y la resistencia frente a reactivos químicos diversos. Puede ocurrir que un producto presente inicialmente características satisfactorias, que se van perdiendo por efecto del envejecimiento (21). En términos generales puede decirse que las parafinas cloradas líquidas y los ftalatos tienen menor resistencia química que el resto de los plastificantes.

La eficiencia mecánica puede expresarse en términos de tensión-elongación específica, ya que para una relación resina/plastificante dada, se produce una deformación determinada por unidad de longitud, si se somete el sistema a una carga constante.

Durante el período de servicio, el sistema protector se halla sometido a contracciones y dilataciones importantes de la superficie de base, como así también a esfuerzos propios de la estructura.

El envejecimiento paulatino de la película por efecto de los factores físicos y químicos mencionados precedentemente, tiende a disminuir la resistencia mecánica de la película y, en consecuencia, sus propiedades protectoras.

En último término, dentro de los componentes de la pintura se debe mencionar el pigmento. El mismo provee de propiedades específicas al recubrimiento y su selección debe realizarse de acuerdo con las condiciones de servicio.

Poca es la bibliografía existente acerca de cuáles son las características de inercia química, resistencia mecánica y flexibilidad conferidas a la pintura por los pigmentos o por las mezclas de ellos (20).

Con respecto a la resistencia química, la selección de los pigmentos a emplear debe realizarse teniendo en cuenta la función de cada capa dentro del esquema. En general, las pinturas de terminación y las intermedias inertes cumplen con una función de barrera dirigida hacia el medio, debiendo retrasar al máximo el acceso del electrolito al contacto con el fondo anticorrosivo, con la imprimación o con el sustrato.

Los pigmentos blancos de mayor inercia química en ambientes con alto contenido de dióxido de azufre, sulfuros en general y sulfuro de hidrógeno, son el dióxido de titanio y el sulfuro de cinc. En ambientes con medio y bajo contenido de los contaminantes citados se comporta bien el litopón (sulfuro de cinc-sulfato de bario).

El óxido de cinc reacciona con las sustancias citadas anteriormente, sin que haya evidencia de la reacción que se produce; la superficie mantiene su color blanco, aún cuando se está produciendo una alteración importante de la película.

El carbonato básico de plomo es afectado por la acidez de reactivos tales como el ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, etc. Durante el envejecimiento de ciertos ligantes se forman ácidos libres que reaccionan con los pigmentos, influyendo así sobre la dureza, flexibilidad y resistencia al agua de la película.

Como las pinturas se formulan con mezclas de pigmentos reactivos y no reactivos, debe lograrse un balance adecuado para conferir a la película las propiedades requeridas.

En el caso de las películas coloreadas con colorantes orgánicos, puede ocurrir un cambio de color por la influencia del pH del medio, ya que algunos de ellos actúan como indicadores. Queda así afectado el aspecto decorativo pero podría mantenerse sin modificaciones el efecto protector.

La selección del pigmento debe realizarse muy cuidadosamente cuando es necesario proteger en medio ácido o alcalino estructuras de hierro, ya que los esquemas protectores incluyen pinturas anticorrosivas de fondo, cuyos pigmentos son sensibles a cambios del

TABLA IV
 DETERIORO DE UN LIGANTE OLEOSO POR EFECTO DE LOS MICROORGANISMOS

Microorganismo	Solubilidad en agua	Materia volátil %	Indice de iodo	Conjugados %	No conjugados %
Aceite no polimerizado testigo	0,15	---	182,4	0,17	67,09
Aceite polimerizado testigo	0,12	23,60	117,73	0	7,82
<i>Pullularia pullulans</i>	0,28	45,56	60,24*	0	0
<i>Flavobacterium maximum</i>	0,30	57,91	53,69**	0	0

Valor atribuido a la presencia de ácido oleico y cadenas hidrocarbonadas con una sola linadura doble

pH, presentando límites de resistencia a esas variaciones que oscilan entre 3 y 5 para medio ácido y entre 9 y 10 para medio alcalino (22).

En lo referente a la influencia de la pigmentación sobre las propiedades mecánicas de la película, hay que considerar las variables vinculadas con el PVC, forma y tamaño de partícula del pigmento, absorción de éste frente al ligante y grado de homogeneidad del sistema.

ACCION DE LAS BACTERIAS Y HONGOS SOBRE ALGUNOS COMPONENTES DE LAS PINTURAS



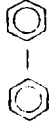

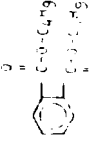
Los estudios realizados hasta el presente revelan que los organismos que actúan sobre los componentes de las pinturas son las bacterias, hongos y algas. Estos organismos pueden producir el deterioro de las superficies pintadas en tres formas: destrucción mecánica de la película por disrupción micelar de los mohos, acción corrosiva o deteriorante de los metabolitos bacterianos o deterioro producido por la actividad enzimática y por los productos generados por las bacterias. Los dos primeros mecanismos no están relacionados con el empleo de los componentes del sustrato como alimento, mientras que el último sí está vinculado con la nutrición microbiana.

Independientemente del mecanismo de deterioro que se considere, si los microorganismos se constituyen en agentes destructores deben encontrarse sobre o dentro de la pintura en forma de células que puedan reproducirse. Tanto el desarrollo de dichas células como su crecimiento y reproducción requieren fuentes de energía (agentes nutrientes) que incluyen elementos tales como carbono, nitrógeno, oxígeno, fósforo y azufre. Los tres primeros son componentes fundamentales de las resinas que forman parte de los recubrimientos protectores: las resinas amínicas (urea-formaldehído, melamina-formaldehído, aminas sustituidas, alquílicas y arílicas), los derivados de la colofonia ("ester-gum", ésteres de pentaeritritol, aductos de colofonia con resinas maleicas o fenólicas modificadas, resinas de parafe-nilfenol, butilfenol, amilfenol, derivados de la celulosa, resinas epoxídicas curadas con aminas, aductos, etc.). Ross (23), estudiando el ataque sufrido por ligantes oleosos sometidos a la acción de bacterias comunes presentes en pinturas, ha demostrado que se producen cambios de propiedades, tales como la solubilidad en agua, el contenido de materias volátiles y el índice de iodo.

La solubilidad en agua se modifica en función de la especie bacteriana considerada, variando significativamente el contenido de materiales volátiles de la película que sufre ataque microbiano. El

TABLA V

COMPUESTOS QUÍMICOS EMPLEADOS EN PINTURAS QUE SON ATACABLES POR MICROORGANISMOS EN MEDIO ACUOSO

Especie química	Compuesto tipo	Estructura tipo	Compuesto de la estructura de	Bacterias que producen la degradación del compuesto tipo
Fenólicas	Fenol		Resinas fenólicas Resinas poliuretánicas Plastificantes	<i>Pseudomonas putidas</i>
Aromáticos monocíclicos	Xileno		Resinas de melamina-formaldehído Plastificantes	<i>Pseudomonas putidas</i>
Aromáticos bicíclicos	Difenilos		Plastificantes	Bacterias del suelo
Bicíclicos halogenados	Difenilos clorados		Plastificantes	<i>Pseudomonas</i> spp. <i>Alphaproteobacterium</i> spp.
Compuestos alquilados	Ftalato de dibutilo		Plastificantes	<i>Brucella bacterium</i> spp.

Se incluye esa estructura tipo, pero la ubicación del cloro dentro de la molécula depende de su porcentaje dentro del producto.

análisis químico de dicha muestra indica que se ha producido el desdoblamiento de los triglicéridos y la oxidación de los productos de dicha reacción. Es probable que ello sea una indicación de la descomposición del gliceraldehído y de los ácidos grasos presentes.

La disminución del índice de iodo se correlaciona bien con la formación de aldehídos e indica una oxidación de los ácidos grasos conjugados y no conjugados, en mayor proporción con respecto a lo que ocurre durante la polimerización oxidativa (Tabla IV).

Las dos bacterias mencionadas en dicha tabla son las que aparecen con mayor frecuencia acompañadas de *Cladosporium*, *Phoma* y *Penicillium*. Estas son las especies que se encuentran en locales de fábricas de productos alimenticios, donde la humedad elevada condensa sobre las paredes, y comienzan su acción a expensas de los materiales nutritivos que se están elaborando. En este caso el deterioro del recubrimiento se produciría por los dos primeros mecanismos mencionados (disrupción de la película y acción de metabolitos).

El proceso de deterioro microbiano es lento y constante, siendo acelerado en muchos casos por la acción sinérgica de mohos y bacterias, que actúan sobre los ésteres que constituyen los aceites, produciendo glicerina y ácidos grasos, los que son posteriormente oxidados. Este efecto indica que las bacterias generan enzimas específicas para la degradación de enlaces tipo éster y oxidación de enlaces insaturados en los ácidos grasos. Queda así afectado el aspecto decorativo del recubrimiento y se degrada la estructura de la película, acortando su vida útil (24).

La degradación de los componentes de la pintura se produce generalmente en medio aeróbico y de alta humedad. Por otros mecanismos y posiblemente con diferente intensidad se produce la degradación en medios acuosos.

Si bien la mayoría de los estudios realizados sobre productos orgánicos lo han sido considerando el punto de vista ecológico y tienden a analizar la polución producida en medios acuosos, diversos autores apuntan a enfocar este estudio desde el punto de vista de los recubrimientos protectores.

Existen factores físicos y químicos que hacen que un compuesto, en mayor o menor escala, sea susceptible a la degradación microbiológica. Así, tanto la luz ultravioleta como la visible alteran los plásticos y los ligantes, producen pérdida de cloro en polímeros clorados o desdoblamiento de productos que contienen difenilos clorados o de aquéllos en cuya estructura se encuentran anillos aromáticos, produciéndose en muchos casos compuestos tóxicos que afectan el medio ambiente (25).

En la Tabla V se resumen los compuestos químicos susceptibles de ser biodegradados por diferentes bacterias (26), indicando además las sustancias empleadas en la elaboración de pinturas que contienen los correspondientes grupos funcionales.

TABLA VI
 INTENSIDAD DE ACCION DE DIFERENTES MICROORGANISMOS SOBRE MATERIALES ASFALTICOS

Intensidad de acción	Tipo de material bituminoso		
	Betún asfáltico base parafínica	Betún asfáltico base asfáltico-nafténica	Alquitrán base aromática
Baja	<i>Aerobacter</i>	<i>Aerobacter</i>	<i>Aerobacter</i>
	<i>Bacillus</i>	<i>Bacillus</i>	<i>Bacillus</i>
	<i>Pseudomonas</i>	<i>Pseudomonas</i>	<i>Corynebacterium</i>
Media	<i>Corynebacterium</i>	<i>Corynebacterium</i>	<i>Brevibacterium</i>
	<i>Acinetobacterium</i>	<i>Acinetobacter</i>	<i>Microrhizococcus</i>
	<i>Microrhizococcus</i>	<i>Microrhizococcus</i>	<i>Nocardia</i>
Alta	<i>Brevibacterium</i>	<i>Brevibacterium</i>	<i>Acinetobacter</i>
	<i>Nocardia</i>	<i>Nocardia</i>	<i>Mycobacterium</i>
	<i>Mycobacterium</i>	<i>Mycobacterium</i>	<i>Pseudomonas</i>

Colwell y Saylor (26) explican el mecanismo por el cual se produce la degradación e indican que esto ocurre a mayor velocidad cuando algunos factores externos han actuado sobre estas sustancias (p.ej. una fotodegradación previa), basando su estudio en difenilos policlorados con diferente contenido de cloro.

En base a los estudios realizados se ha podido establecer un gradiente de resistencia de los plastificantes a su degradación por bacterias, dividiéndolos en resistentes al ataque, como en el caso de los derivados del ácido ftálico (ftalato de diisodécilo, ftalato de dibutilo) y de los derivados del ácido fosfórico (fosfato de tricresilo, fosfato de trifenilo) y aquéllos de alta susceptibilidad o poco resistentes al ataque, como algunos ésteres de los ácidos azelaico, adípico, sebáico y succínico y derivados epoxídicos (aceite de soja epoxidado), la mayor parte de los cuales se emplean en la elaboración de ligantes para pinturas, especialmente en aquéllos para productos que deben poseer alta resistencia.

En las pinturas elaboradas a base de resinas con secado químico (en especial las epoxídicas), cuyo agente de curado sea una amina, su proceso de entrecruzamiento puede ser interferido por la acción de bacterias que emplean nitrógeno para su metabolismo y que actúan descomponiendo el agente de curado, influyendo así sobre la dureza final de la película (17).

Las pinturas epoxibituminosas se componen de una base pigmentada fundamentalmente con asfaltos derivados del alquitrán de hulla o del petróleo y de un agente de curado tipo amina o aducto. En consecuencia, dado que existe la posibilidad de ataque del agente de curado y que se ha comprobado la degradación microbiológica de los materiales bituminosos, se tiene un conjunto vulnerable a la acción de los microorganismos.

Los materiales bituminosos poseen estructuras químicas complejas, formadas por cadenas hidrocarbonadas parafínicas y aromáticas, con grupos funcionales que contienen oxígeno, azufre o nitrógeno, y pesos moleculares elevados. Constituyen en su conjunto una estructura coloidal, en la que las diferentes fases guardan un equilibrio del que dependen sus propiedades.

Cualquier variación o modificación fisicoquímica altera el producto, envejeciéndolo y degradándolo de manera irreversible. Uno de los trabajos más completos sobre el tema lo ha realizado Muñoz Cebrián (27), quien ha establecido una clasificación de las bacterias en función de la intensidad del ataque que producen sobre materiales bituminosos, muchas de las cuales ya se han señalado como responsables de los procesos de corrosión microbiológica (Tabla VI).

En el análisis que dicho autor realiza de las variaciones químicas detectadas por espectroscopía infrarroja, indica que las bacterias consideradas han alcanzado diferente grado de oxidación, lo que es función de su especificidad metabólica y de la composición química de los materiales asfálticos. Ocurre oxidación en todos los

grados de las cadenas parafínicas lineales de más de cuatro átomos de carbono, siendo el efecto más marcado el que se produce sobre aquellos betunes asfálticos de base parafínica.

También se oxidan las cadenas laterales del benceno, con mayor intensidad sobre el betún asfáltico de base aromática. Se produce una oxidación terminal y subterminal, seguida de β -oxidación de las cadenas parafínicas largas, oxidación de cicloalcanos y del anillo bencénico.

Por último es necesario remarcar que, en ambiente natural, la degradación puede ser muy lenta y que los resultados indicados precedentemente son válidos para películas de materiales asfálticos solos, que no incluyen resinas epoxídicas ni endurecedor.

La falta de estudios sistemáticos sobre este tema impide prever el comportamiento de estos materiales cuando forman parte de una película de pintura.

PINTURAS PARA LA PROTECCION ANTICORROSIVA EN AMBIENTES DE ALTA AGRESIVIDAD

Los estudios realizados en el CIDEPINT sobre pinturas anticorrosivas para uso marino reconocen dos etapas claramente diferenciadas. Desde 1964 hasta 1972 estuvieron orientados a ofrecer una ayuda efectiva a la industria nacional, que contribuyera al adelanto tecnológico de la misma y a mejorar los productos convencionales empleados hasta ese momento.

Desde 1973 en adelante se impulsó el estudio de los sistemas anticorrosivos de gran resistencia, basados en pinturas de alto espesor formuladas con resinas de caucho clorado, epoxídicas y vinílicas. Los trabajos experimentales realizados incluyeron el estudio de variables tales como la influencia del vehículo, el efecto de la pigmentación, el tipo y proporción de plastificante y el efecto del esquema protector, tanto para resinas de caucho clorado como para vinílicas (28,29).

Las conclusiones extraídas indicaron que además era necesario considerar las características fisicoquímicas y mecánicas del sistema, impulsándose estudios relativos a la importancia del plastificante empleado y su influencia sobre la inercia química del producto (19).

Se completaron estos estudios con el análisis de la influencia que sobre dichos sistemas ejerce la protección catódica, su comportamiento en condiciones de inmersión alternada (30) y la formulación de pinturas de alto espesor para aplicación con soplete sin aire comprimido ("airless spray") (28).

El desarrollo de esquemas protectores de tipo bituminoso (31) incluyó resinas epoxídicas y de caucho clorado. Se prestó en este caso particular atención al esquema aplicado y a las condiciones de secado de las pinturas.

El uso de pretratamiento ("wash-primer" vinílico), mejora en todos los casos el comportamiento de los esquemas protectores. En cambio los resultados que se obtienen cuando se aplican los mismos esquemas sobre imprimaciones de protección temporaria ("shop-primers") envejecidos no son satisfactorios (32).

Muchas de las pinturas estudiadas se formularon en base a plastificantes y resinas que se han mencionado como biodegradables en medio acuoso; sin embargo no se ha observado ataque importante por acción del agua de mar luego de una inmersión durante períodos prolongados (12-24 meses). Esos resultados están asociados siempre al buen comportamiento de la pintura antiincrustante empleada para completar el esquema, la que al impedir la fijación de incrustaciones biológicas evita se generen las condiciones anaeróbicas que posibilitan los procesos de ataque y corrosión microbiológica.

DESARROLLOS FUTUROS EN PROTECCION ANTICORROSIVA

La tendencia mundial actual dentro del campo de la protección en medio marino es la de prevenir la corrosión en aquellos casos en que el mantenimiento es costoso y difícil. Eso es lo que ocurre en el caso de las estructuras fuera de costa ("off-shore"), construidas tanto en acero como en hormigón, y el de los conductos de transporte de petróleo sumergidos en el mar.

Algunos problemas de protección han sido solucionados con una adecuada planificación del diseño, de la construcción y mediante la elección de esquemas de pintado adecuados. En la actualidad es factible lograr, por medio de pinturas, la protección en medio marino de estructuras durante largos años de servicio, si se aplican conceptos adecuados en los puntos mencionados precedentemente.

Las mayores dificultades se registran en las operaciones de mantenimiento que insumen, dadas las condiciones existentes en alta mar, movilización de medios complicados y costosos. En la actualidad han tomado un interés creciente los esquemas anticorrosivos que pueden aplicarse y endurecer bajo agua. Según Capeller (33) las pinturas para este fin deben reunir las siguientes características: estar formuladas con un ligante insoluble en agua y libre de solventes; endurecer bajo agua y a bajas temperaturas por reticulación autocatalítica, mecanismo éste que no deberá ser alterado por

la presencia de electrolito; tener un "pot life" suficientemente largo como para permitir el trabajo bajo agua en condiciones difíciles, buenas propiedades de impregnación de la superficie de base en presencia de agua o bien desplazar a ésta del íntimo contacto con el sustrato; finalmente, el ligante deberá ser estable frente al agua de mar, contribuyendo en gran medida a la estabilidad mecánica de la película durante el proceso de endurecimiento.

Las condiciones enumeradas precedentemente conducen a la elección de una resina epoxídica de baja viscosidad y alta reactividad, combinada con un endurecedor que tenga también baja viscosidad y una reactividad alta pero controlable, conformando ambas un revestimiento de buena penetración en los poros e intersticios de la superficie, sea ésta de acero o de hormigón. La velocidad de conversión y entrecruzamiento puede ser modificada cambiando la composición de los amino-componentes dentro de las mezclas que componen el endurecedor, adaptando el producto a las condiciones de aplicación que se encuentren en el lugar.

En cuanto a la pigmentación, la tendencia es al empleo de bióxido de titanio mezclado con extendedores (baritas, talco, etc.) o empleando derivados asfálticos como los mencionados en este trabajo.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Rigdow, J. H.- *Mat. Perf.*, 23 (2), 18 (1984).
- (2) Schumacher, H.- *Seawater Corrosion Handbook*. Noyes Data Corp., New Jersey (1979).
- (3) Shreir, L.- *Corrosion, Vol. 2, Corrosion Control*. Newnes-Butterworths, London (1979).
- (4) Tatnall, R.- *Mat. Perf.*, 20 (9), 32 (1981).
- (5) Pope, D. H. et al.- *Mat. Perf.*, 23 (4), 14 (1984).
- (6) von Wolzogen, K., van del Vlugt E.- *Water*, 18, 147 (1934).
- (7) Iverson, W. P.- *Mat. Perf.*, 23 (3), 28 (1984).
- (8) Biczók, I.- *Corrosión y protección del hormigón*. Ed. Urmo, España (1972).
- (9) Freeman, J. H.- *The marine fouling of fixed offshore installations*. OTP-1, Department of Energy, London (1977).
- (10) Pludek, V. R.- *Design and Corrosion Control*.- The MacMillan Press Ltd., London (1977).

- (11) Caprari, J. J.- Manual ECOMAR de Preparación y Pretratamiento de Superficies Metálicas para pintar. SENID, Buenos Aires (1982).
- (12) Caprari, J. J.- Manual ECOMAR de Aplicación de Pinturas. SENID, Buenos Aires (1983).
- (13) Podestá, J. J.- Manual ECOMAR de Prevención de la Corrosión Metálica en la Etapa de Diseño. SENID, Buenos Aires (1983).
- (14) Caprari, J. J. et al.- Corrosión y Protección, 10 (2), 19 (1979).
- (15) Caprari, J. J. et al.- Rev. Iberoam. de Corrosión y Protección, 10 (3), 45 (1979).
- (16) Munger, C. G.- Mat. Perf., 17 (1), 20 (1978).
- (17) Munger, C. G.- Mat. Perf., 15 (3), 17 (1976).
- (18) Weaver, P.- Industrial Maintenance Practice. Published by NACE, Texas, EE. UU. (1976).
- (19) Caprari, J. J. et al.- Corrosión y Protección, 9 (9-10), 35 (1978).
- (20) Payne, H. F.- Organic Coatings Technology, Vol. II. J. Wiley and Sons Ltd., London, UK (1961).
- (21) Nylén, P., Sunderland, E.- Modern Surface Coatings. J. Wiley and Sons Ltd., London, UK (1965).
- (22) Colores Hispania S. A.- Catálogo sobre Pigmentos, Barcelona. España (1978).
- (23) Ross, R.- Off. Digest, 30 (399), 377 (1958).
- (24) Parker, D. H.- Tecnología de los Recubrimientos de Superficie. Tomo VII. España (1970).
- (25) Crosby, D., Moilanen, K.- Bull. Environm. Contam. Toxicol., 10, 372 (1973).
- (26) Colwell, R., Saylor, G.- Water Pollution Microbiology, Vol. 2, Chap. 5, p. 111. J. Wiley and Sons, Canadá (1978).
- (27) Muñoz Cebrián, J. M.- Proc. XXII Reunión Permanente del Asfalto, 149 (1980).
- (28) Caprari, J. J. et al.- Rev. Iberoam. de Corrosión y Protección, Núm. Extraord. III Congreso Iberam. de Corrosión y Protección, 14, 274 (1983).
- (29) Caprari, J. J. et al.- Proc. V Congreso Intern. de Corrosión Marina e Incrustaciones, Vol. II, 469. Barcelona, España (1980).
- (30) Caprari, J. J. et al.- Proc. V Congreso Intern. de Corrosión Marina e Incrustaciones, Vol. II, 453. Barcelona, España (1980).
- (31) Caprari, J. J. et al.- J. Oil Col. Chem. Assoc., 66 (1), 6 (1983).
- (32) Caprari, J. J. et al.- Corrosión y Protección, 5 (4), 91 (1973).

(³³) Capeller, L.- Proc. XVth. FATIPEC Congress, Vol. III, 309. Amsterdam, P. Bajos (1980).

ESTUDIO PRELIMINAR DE LA ACCION DE
DISOLVENTES CLORADOS SOBRE SUPERFICIES
DE HIERRO, ALUMINIO Y COBRE

J. J. CAPRARI*, O. SLUTZKY, M. J. CHIESA Y P. L. PESSI

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

SUMMARY*

This paper corresponds to a study of steel, aluminium and copper corrosion due to cleaning treatments with chlorinated solvents, and the alterations which are produced on such solvents in the experimental conditions.

It is important to remark that chlorinated solvents are used for cleaning metallic or wood surfaces, before paint systems application, thus increasing film adhesion to the substrate. Cleaning process can be carried out by immersion or in vapour phase, depending with the solvent selected, contact time and quality and quantity of surface contaminants.

Chlorinated solvents have the advantage of high flash point, avoiding fire danger, specially in the case of cleaning of electrical equipment or instruments.

Four chlorinated solvents were studied: Carbon Tetrachloride, 1-1-1 Trichloroethane, Tetrachloroethylene and Trichloroethylene.

Steel, aluminium and copper test samples (76 x 13 x 2 mm, polished by means of abrasives), were submerged in the different solvents and exposed to natural light and to artificial light (near UV radiation) in a special chamber. Hot immersion tests at solvent boiling point and vapour phase exposition were performed.

Metals attack was controlled by determination of weight variation of the plates, measured with a 0.01 mg precision.

Solvent acidification during the test was corroborated by potentiometric titulations. The chloride ion was detected in the solvent and in the gases or vapours produced during the reaction.

Changes in the characteristics of some solvents were produced during their exposition to natural and artificial light radiation, specially in the case of Trichloroethylene and Carbon Tetrachloride, producing metallic corrosion. Carbon Tetrachloride is the solvent which has the bigger influence on steel and copper corrosion, while Trichloroethylene attacks steel and aluminium.

Chloride generation is a characteristic of each chlorinated solvent-metal system. Therefore, aluminium only generates chloride with Trichloroethylene, copper in the presence of Trichloroethylene and Carbon Tetrachloride, while steel produce chlorine in contact with the four solvents tested, though the quantities are very different in each case.

About solvent decomposition, it is necessary to point out that Trichloroethylene was the most unstable at artificial light (near UV radiation), giving a large quantity of chloride, with a

high solvent acidity.

It was established that metal corrosion and solvent decomposition are produced more rapidly when samples were exposed to light.

* Caprari, J. J., Slutzky, O., Chiesa, M. & Pessi, P.- A preliminary study of chlorinated solvents action on steel, aluminium and copper surfaces. CIDEPINT-Anales, 1986, 242 .

INTRODUCCION

Una gran cantidad de superficies metálicas deben ser utilizadas en perfecto estado de limpieza, para lo cual se deben eliminar los aceites y grasas, así como también cualquier otro tipo de contaminante existente.

Es un tratamiento al que es sometido el metal previo a la aplicación de la cubierta orgánica protectora o a la deposición de otro metal. El objetivo fundamental de esta operación es mejorar la adhesión al sustrato de los depósitos realizados.

Para lograr este objetivo pueden emplearse los denominados limpiadores químicos de superficies, que cubren una amplia variedad de materiales: disolventes obtenidos del alquitrán de hulla, alcoholes, éteres, cellosolve, carbitol, disolventes alifáticos y aromáticos, productos derivados de la destilación del petróleo, etc., y que se utilizan tanto en fase líquida como en fase vapor, según el tipo y grado de suciedad existente.

Todos los disolventes son potencialmente peligrosos y deben usarse en condiciones tales que su concentración en el ambiente de trabajo sea lo suficientemente baja como para evitar inconvenientes desde el punto de vista de la seguridad y salubridad. El valor umbral límite, para cada caso particular, está dado generalmente por regulaciones gubernamentales que son revisadas periódicamente.

Los disolventes aromáticos, que se utilizan cuando se requiere un alto grado de desengrasado, y los alifáticos, producen vapores inflamables y tóxicos, aumentando los riesgos de accidentes por incendio o explosión y pueden afectar la salud de los operarios.

Las causas enunciadas precedentemente provocaron la rápida difusión del empleo de los disolventes clorados, especialmente cuando las operaciones de limpieza se deben realizar sobre instrumental o equipamiento eléctrico.

Los tres métodos fundamentales de uso de los disolventes clorados son los de inmersión total, sopleteado y fase vapor.

En las operaciones de inmersión las piezas se sumergen en el disolvente a temperatura ambiente, dejándose actuar el mismo un tiempo que depende fundamentalmente del grado de suciedad. Este proceso se puede acelerar calentando el disolvente a una temperatura un poco por debajo de su punto de ebullición.

En el sopleteado, el disolvente es pulverizado a presión sobre la pieza a limpiar, en circuito cerrado, reciclando el disolvente y volviéndolo a usar. Se debe realizar un tratamiento final con disolvente limpio.

En fase vapor, el desengrasado se produce por condensación del disolvente sobre la superficie fría del metal, disolviendo el líquido las impurezas solubles y arrastrando mecánicamente el polvo y las partículas insolubles.

Los disolventes clorados más utilizados son el tricloroetileno, el percloroetileno, el 1-1-1 tricloroetano y el tetracloruro de carbono.

La selección del disolvente apropiado depende de varios factores: tipo de metal de base, temperatura máxima a la que se puede aplicar, tipo y cantidad de impurezas depositadas, etc. Como ejemplo, se puede mencionar que para piezas que no pueden ser calentadas a temperaturas mayores de 80°C se emplea el tricloroetileno por su bajo punto de ebullición, mientras que el percloroetileno se utiliza en piezas con mucha humedad depositada, debido a la buena tolerancia de este disolvente por el agua. Para limpieza de transformadores y equipos eléctricos se utiliza el 1-1-1 tricloroetano, por su inercia química frente a los metales y a los barnices aislantes, mientras que el tetracloruro de carbono es el menos empleado debido a su toxicidad y se lo utiliza sólo cuando priman consideraciones económicas.

En el presente trabajo se estudia en forma comparativa la acción de los disolventes clorados sobre diferentes metales, empleándose para ello ensayos de inmersión total y en fase vapor y se compara el efecto de la acción de la luz natural y una de fuente artificial (ultravioleta cercano). De esta manera se ha logrado evaluar la corrosión producida en la superficie metálica y la estabilidad de cada disolvente.

PARTE EXPERIMENTAL

Se ensayaron cuatro disolventes clorados, seleccionados entre los de mayor uso en la industria: tetracloruro de carbono, 1-1-1 tricloroetano, percloroetileno y tricloroetileno, que ya fueron mencionados precedentemente. Las características de los mismos se indican en la Tabla I.

La acción de estos disolventes fue evaluada sobre probetas de acero SAE 1010, de aluminio y de cobre, de 76 x 13 x 2 mm. En el último caso se empleó cobre electrolítico de 99,9 % de pureza.

Para uniformar las condiciones de trabajo, se realizó un pulido a espejo, utilizando papel esmeril de diferente granulometría, comenzando con el tipo 240 para la eliminación de imperfecciones groseras y finalizando con el tipo 600. Luego las probetas se midieron exactamente y se pesaron al 0,01 mg, previo a la exposición al disolvente

TABLA I

CARACTERISTICAS DE LOS DISOLVENTES CLORADOS

	Punto de ebullición °C	Punto de fusión °C	Peso específico g.cm ⁻³	Indice de evaporación respecto a CCl ₄	Toxicidad TLV* ppm	Solubilidad en agua g %
Tetracloruro de carbono.....	76,8	- 22,6	1,595	100	50	0,097
1-1-1 tricloroetano...	74,1	- 58,0	1,325	139	350	insoluble
Tricloroetileno.....	87,2	- 73,0	1,466	84	100	0,100
Percloroetileno.....	120,8	- 19,0	1,624	39	100	insoluble

* Valor umbral límite (ppm en aire), de acuerdo con la American Conference of Governmental Industrial Hygienists.

o a sus vapores.

Los métodos de inmersión total y fase gaseosa siguen los lineamientos de la Norma ASTM D-2251/78¹.

El método de inmersión total consiste en sumergir completamente la probeta en el disolvente, a la temperatura de ebullición, durante 60 minutos. El disolvente evaporado se condensa en un refrigerante de reflujo y vuelve luego al ciclo.

Para el ensayo en fase gaseosa, las probetas se suspenden del equipo de reflujo, de manera de lograr un contacto uniforme con los vapores que ascienden y el condensado que retorna. Este ensayo tiene también una duración de 60 minutos.

Los ensayos de exposición a la acción de la luz se realizaron empleando dos equipos, uno con luz natural y otro con luz ultravioleta (UV cercano).

En el primer caso se dispusieron las probetas metálicas sumergidas en los disolventes, en tubos de ensayo, adaptando un tubo de desprendimiento de gases y vapores, el que se introdujo en una solución de carbonato de sodio 1 M, a los efectos de titular luego los productos ácidos de descomposición del disolvente.

La duración total de este ensayo fue de 25 días. Las probetas fueron retiradas del medio y pesadas al 0,01 mg en forma periódica, para determinar el ataque producido, expresándose los resultados como variación de peso por unidad de área.

El ensayo en cámara de luz UV se realiza en un recipiente termos-tatizado, de paredes reflectantes, utilizando como fuente de energía radiante dos tubos fluorescentes, cuyo espectro de emisión indica que la mayor radiación corresponde al ultravioleta cercano (Fig. 1).

Las probetas de metal se colocaron, como ya se indicó, en condiciones de inmersión total en tubos construidos con transmisión de luz dentro de la zona de 300-400 nm (Fig. 2), acoplando a los mismos los dispositivos accesorios para desprendimiento de gases y vapores, absorbiéndose estos también en una solución de carbonato de sodio 1 M. La duración total del ensayo fue de 15 días.

En ambos estudios se determinó periódicamente, luego de retirar la muestra del disolvente y dejar evaporar el que queda depositado sobre la superficie, la variación de peso con respecto al estado original, el que fue expresado por unidad de área.

Al finalizar el período de exposición se determinó la acidez de los disolventes originales y la acidez residual del contenido en los tubos expuestos; se realizó también la determinación en un blanco constituido por el disolvente, sin agregado de la probeta metálica.

Esta determinación se realizó por titulación potenciométrica, luego de incorporar una solución base de isopropanol (49,5 %), tolueno (50 %) y agua (0,5 %). Como indicador de referencia se usó fe-

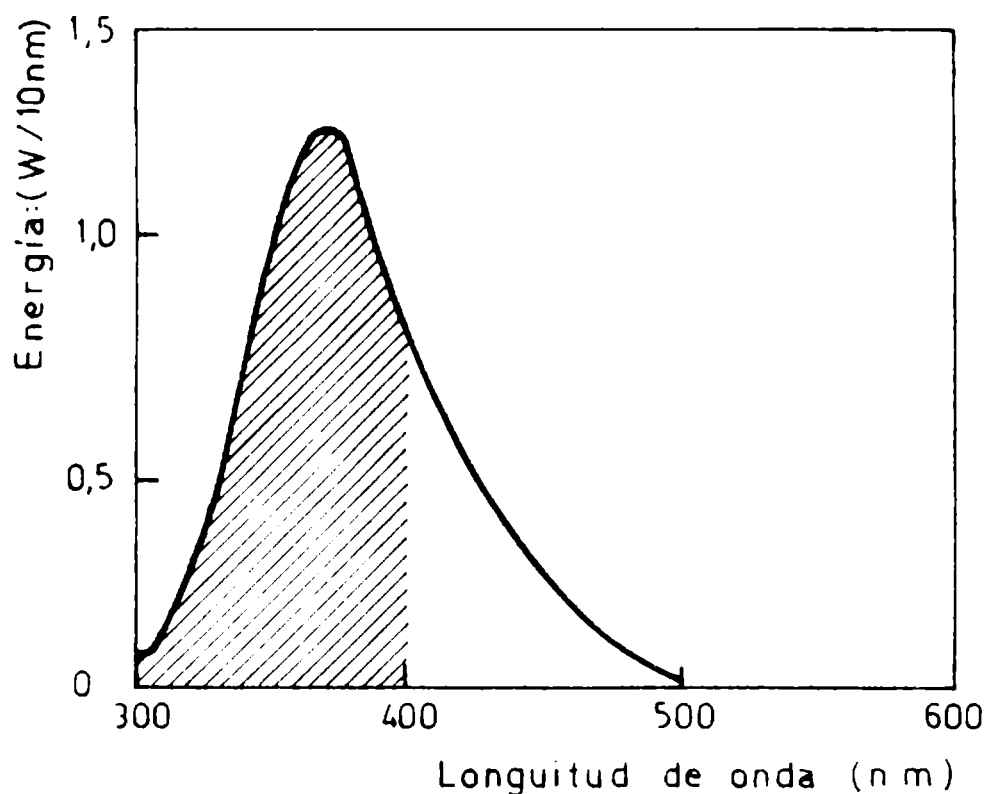


Fig. 1.- Radiación espectral de la lámpara fluorescente utilizada; la zona rayada indica el UV cercano

nolftaleína, y los resultados se expresaron como cloruro total en el disolvente empleado.

Se determinó también cloruro en los disolventes originales y el generado durante la experiencia. Este último fue determinado sobre el disolvente luego del lapso de exposición, sobre las probetas metálicas y también el desprendido y recogido en la solución de carbonato de sodio.

DISCUSION DE RESULTADOS

La reacción de los metales con los hidrocarburos policlorados o la degradación catalítica del disolvente en la superficie del metal, son factores que deben ser tenidos en cuenta en el uso industrial de estos productos.

Por lo tanto, es necesario considerar dos aspectos: el grado de ataque que sufre el metal por efecto de las sustancias agresivas generadas por la descomposición del disolvente y la estabilidad de éste en relación con su degradación por acción catalítica del metal.

Los resultados obtenidos en ensayos de corrosión de hierro, aluminio y cobre por disolventes clorados, realizados según norma ASTM

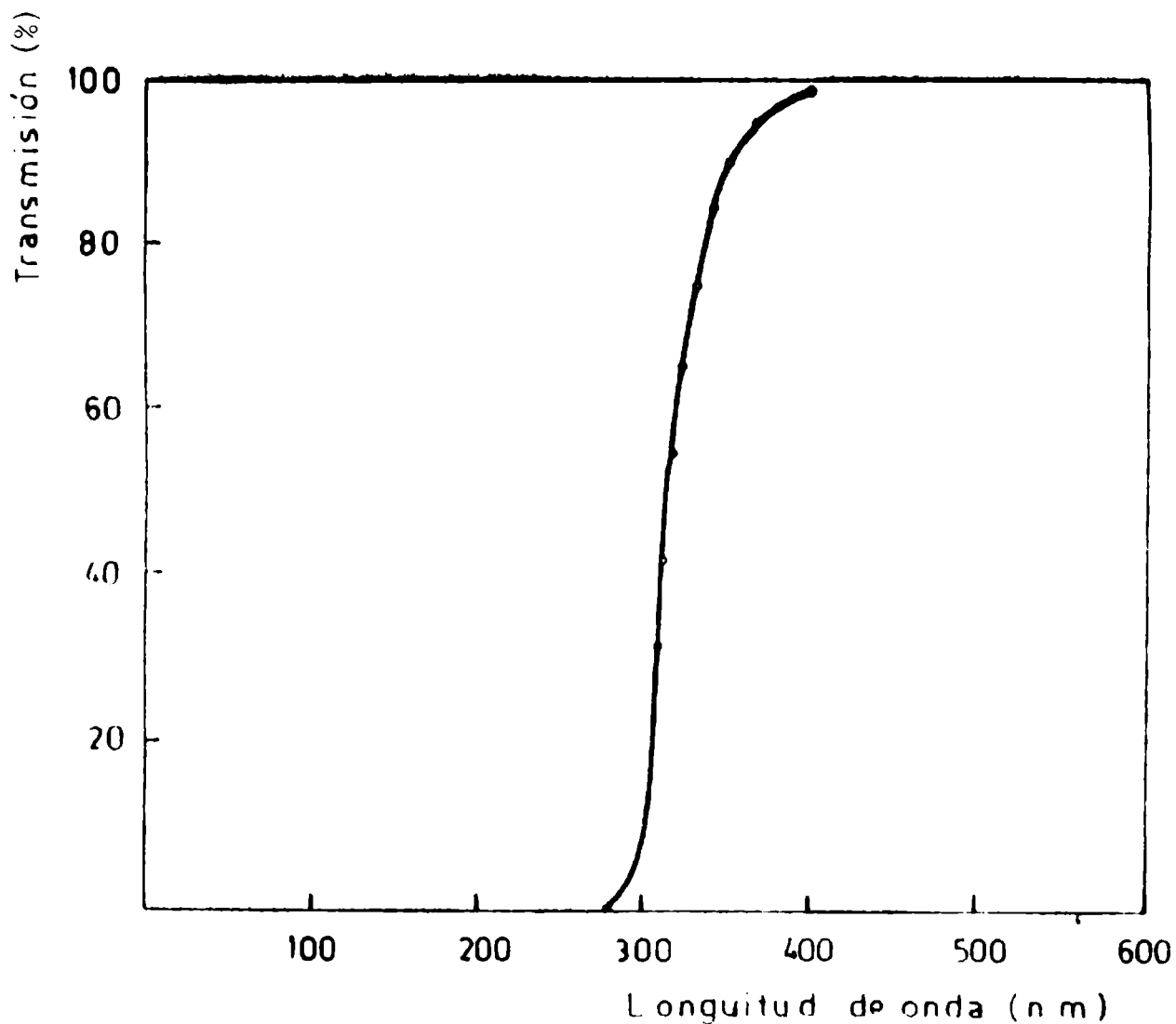


Fig. 2.- Curva de transmisión de la luz del vidrio utilizado en el equipo

D-2251/78, dan valores que no permiten determinar diferencias en los niveles de corrosión que se producen, cuando se utilizan dichos agentes de limpieza en estado puro, sin inhibidor.

Diversos autores²⁻⁴ indican la existencia de un período de inducción para que los disolventes clorados se descompongan y comiencen a actuar sobre los metales. Dicho período depende de las sustancias que reaccionan y de la energía que se suministre al sistema, pudiendo variar según el metal y de acuerdo con su composición. Según Stern y Uhlig⁵, en el caso del aluminio y sus aleaciones puede extenderse desde 55 minutos hasta 30 horas.

Lo anteriormente expuesto determinó la decisión de realizar el estudio del comportamiento de los metales frente a los disolventes clorados, utilizando como agente activante la energía radiante proveniente de la luz natural y la de una fuente artificial, lo que ya se describió en la parte experimental. La luz UV influye en forma notoria en la descomposición de los disolventes, con producción de com-

TABLA II
CORROSION RELATIVA DE LOS METALES EN LAS CONDICIONES DEL ENSAYO

Condición	Metal	Disolvente			
		CCl ₄	Cl ₃ C-CH ₃	Cl ₂ C=CCl ₂	C HC=CCl ₂
Luz natural	Hierro	1	3	3	2
	Aluminio	6	7	6	4
	Cobre	5	9	7	8
Cámara luz UV	Hierro	2	5	5	4
	Aluminio	5	6	5	3
	Cobre	5	7	9	6

Clave de la tabla: 10, sin corrosión; 8, muy poco corroído; 6, poco corroído; 4, regularmente corroído; 2, muy corroído; 0, extremadamente corroído.

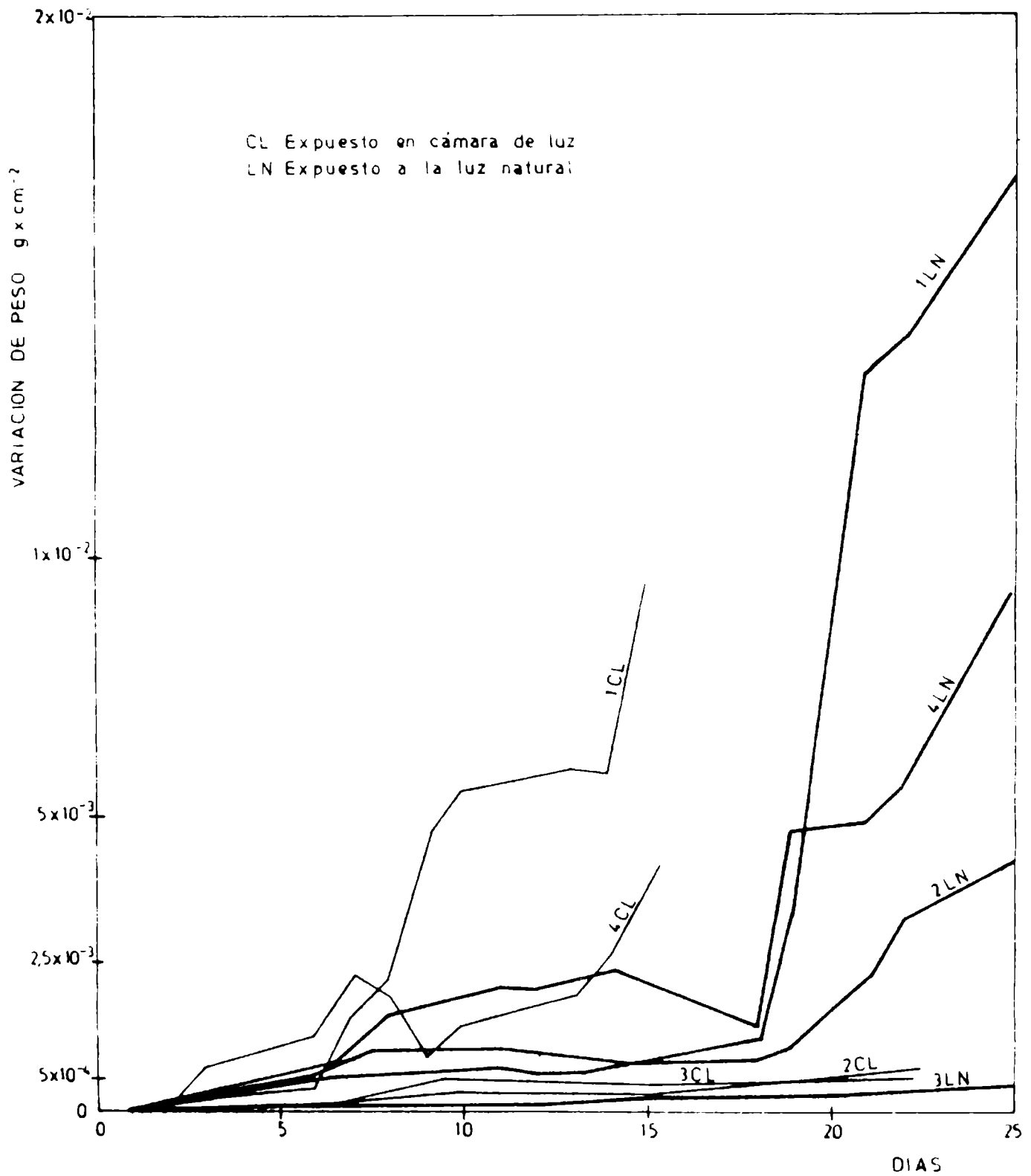


Fig. 3.- Corrosión del hierro frente a diferentes disolventes clorados, expuestos a la luz natural y cámara de luz artificial: (1) tetracloruro de carbono; (2) 1-1-1 tricloroetano; (3) percloroetileno; (4) tricloroetileno

TABLA III
 CARACTERISTICAS DE LOS PRODUCTOS DE CORROSION

Disolvente	Metal		
	Hierro	Aluminio	Cobre
CCl_4	Adherencias color marrón-rojizo, que se desprenden	Manchas muy pequeñas	Chapa coloreada en violáceo - verdoso; líquido azulado
$\text{Cl}_3\text{C}-\text{CH}_3$	Manchas y puntos en la superficie	Manchas color beige, con oscurecimiento de chapa	Manchas color marrón-verdoso; líquido coloreado
$\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2$	Leve formación de manchas rojizas	Manchas blancas y picaduras	Manchas y puntos negros
$\text{HCl}=\text{CCl}_2$	Abundante adherencia color marrón-rojizo, que se desprende y cambia al gris-blanco en contacto con el aire	Manchas blancas y precipitado; chapa oscurecida	Amarillamiento de la chapa; líquido color celeste

puestos responsables de la corrosión de los metales, según fue establecido por Archer y Simpson².

En las experiencias efectuadas se han obtenido distintos tiempos de inducción para las diferentes condiciones de ensayo utilizadas. El caso más ilustrativo es el del hierro, cuyo período de inducción es de aproximadamente 18 días frente a la luz natural y de 3 a 6 días cuando está expuesto al UV cercano (Fig. 3).

Un análisis del comportamiento de los metales ensayados en los distintos disolventes y en ambas condiciones de exposición a la luz, indica que para el hierro el tiempo de inducción es función del metal e independiente del tipo de disolvente utilizado.

El tiempo de inducción para el aluminio oscila entre 6 y 8 días frente a la luz artificial y se vuelve cero para el mismo metal con luz natural. Ambos valores son nulos para el cobre en las dos condiciones experimentales.

Los resultados obtenidos permiten definir un orden de susceptibilidad a la corrosión de los metales citados, que es: $Fe > Al > Cu$.

En la Tabla II se incluyen los grados relativos de corrosión observados durante el ensayo, y están basados en el aumento de peso registrado por las probetas expuestas.

La corrosión ocurre en mayor o menor grado en todos los metales y con todos los disolventes cuando se los somete a la acción de energía lumínica, sin intervención de ningún otro agente activante.

Se observa una variación en la naturaleza, cantidad y tipo de adherencias superficiales registradas, en función del metal considerado. Las características de estas adherencias se indican en la Tabla III y son similares a las establecidas por Archer y Harter³.

Las observaciones realizadas indican que para ambas condiciones de exposición, los cambios observables a simple vista son similares, aunque se producen a diferentes intervalos de tiempo a partir del comienzo de la experiencia. La capa de productos de corrosión es muy fina, por lo que no se han podido detectar sus componentes ni aún mediante análisis por rayos X.

El aspecto típico que presentan las superficies de hierro y de aluminio durante el período de exposición a la luz natural, en presencia de tricloroetileno, puede observarse en las Fig. 4 y 5, respectivamente.

Los disolventes clorados sufren descomposición por acción catalítica de los metales y de la energía lumínica, generándose ácido clorhídrico⁶. Al mismo tiempo se produce una oxidación de la molécula del disolvente, originándose aldehídos y ácidos orgánicos clorados y otros productos de carácter ácido, como fosgeno². Este doble efecto depende tanto de la estructura química del disolvente como del tipo de metal que actúe como catalizador de dichas reacciones, notándose que la acción catalítica se produce con el siguiente grado

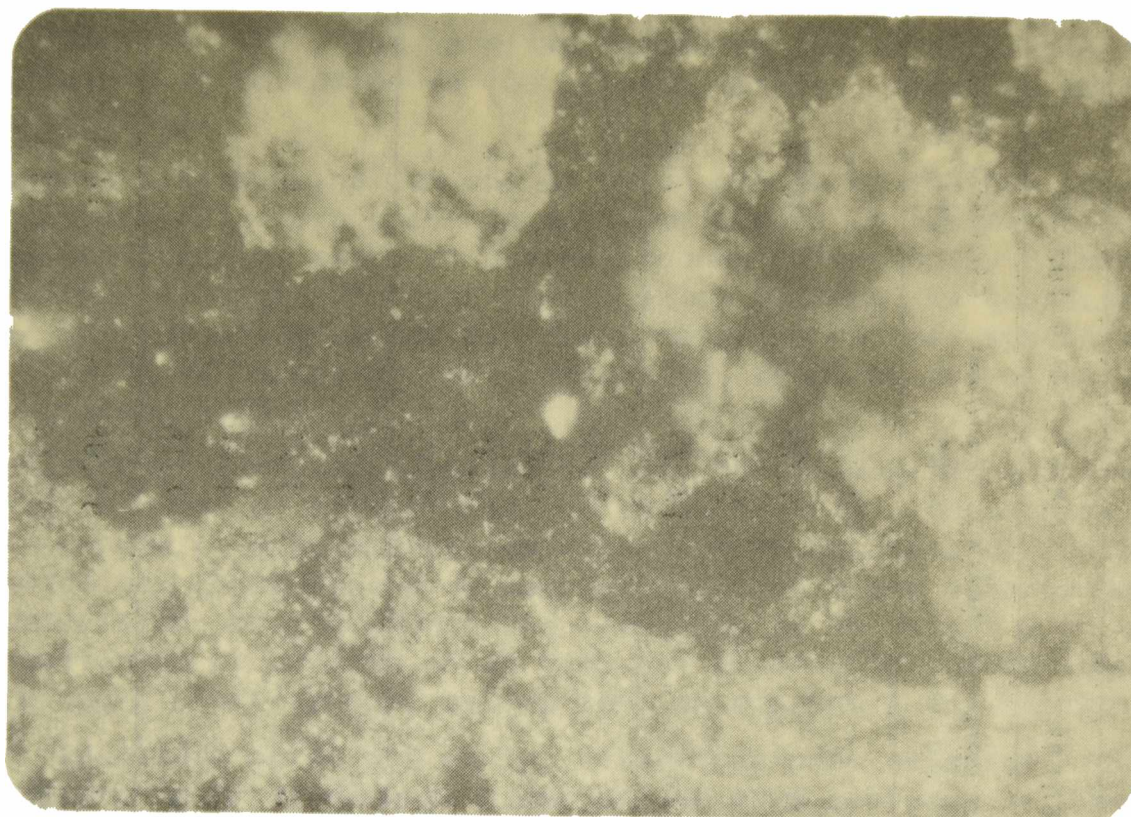


Fig. 4.- Acción del tricloroetileno sobre una superficie de hierro, exposición a luz natural; adherencias color marrón-rojizo, que se desprenden

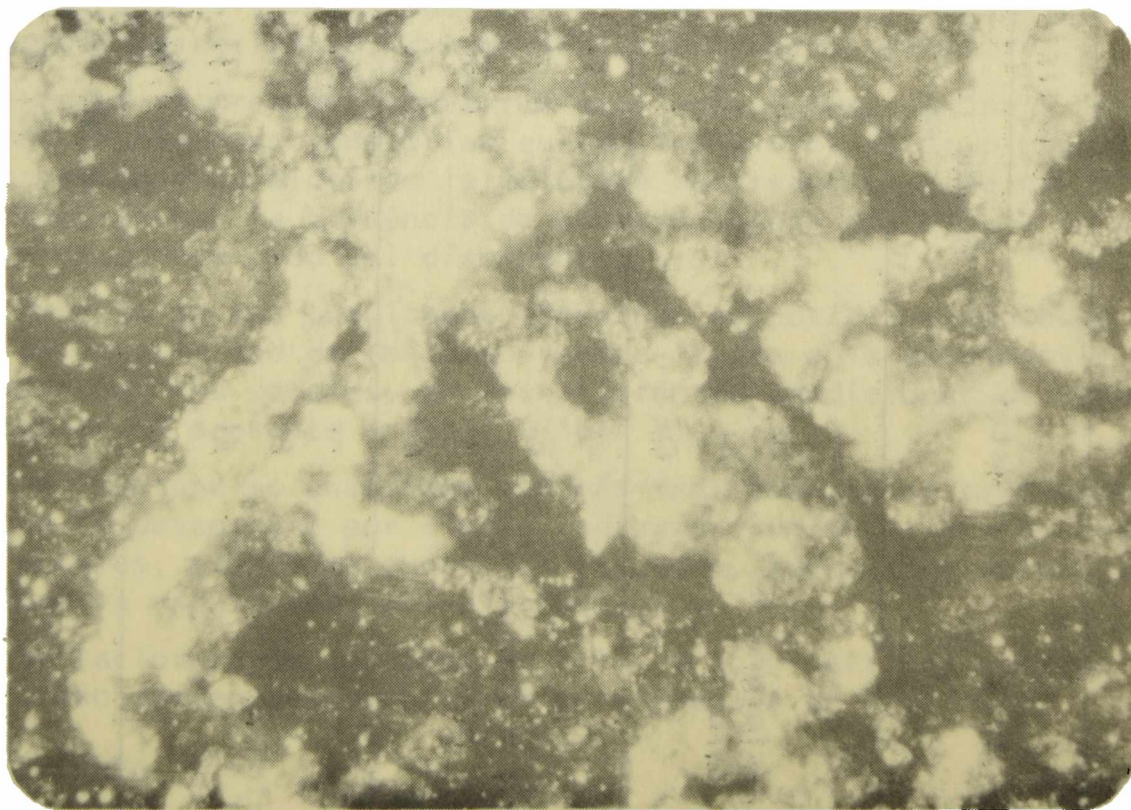


Fig. 5.- Acción del tricloroetileno sobre una superficie de aluminio, exposición a luz natural; manchas blancas y precipitado

TABLA IV
ACIDEZ Y CLORURO PRODUCIDOS

Disolvente	Metal	Exposición a luz natural		Exposición a luz UV	
		Acidez residual mg Cl ⁻	Cloruro gene- rado, mg	Acidez residual mg Cl ⁻	Cloruro gene- rado, mg
Tetracloruro de carbono	--	0,15	--	0,71	--
	Fe	4,85	5,3	4,60	10,9
	Al	1,52	--	5,31	--
	Cu	1,52	3,2	12,74	7,9
1-1-1 Tricloro- etano	--	0,13	--	0,29	--
	Fe	0,76	3,4	0,29	6,7
	Al	0,50	--	2,35	--
	Cu	0,50	--	2,06	--
Percloroetileno	--	0,62	--	0,72	--
	Fe	0,15	3,6	3,24	5,6
	Al	0,31	--	3,60	--
	Cu	0,62	--	2,16	--
Tricloroetileno	--	209,10	4,3	91,08	12,5
	Fe	552,03	8,1	227,69	28,1
	Al	69,70	5,2	793,66	27,4
	Cu	0,14	--	0,33	10,5

de actividad: $Fe > Al > Cu$. La misma concuerda con la diferente susceptibilidad a la corrosión de los citados metales, según se mencionó anteriormente.

Archer y Simpson² indican que la unión olefínica influye sobre la reactividad del cloro presente en la molécula. La insaturación es un lugar común en los casos en que se produce oxidación, y disminuye la labilidad del átomo de cloro frente a los metales. En consecuencia, tanto el percloroetileno como el tricloroetileno son más susceptibles a la rotura de la cadena por auto-oxidación, reacción que es acelerada por la energía UV.

En las experiencias realizadas se comprobó lo manifestado precedentemente, ya que el tricloroetileno se auto-oxida y descompone cuando se lo expone a la actividad lumínica, aún en ausencia del catalizador metálico. La presencia de metales incrementa esa auto-oxidación y descomposición, produciéndose una elevación de la acidez y un aumento del contenido de cloruro en el seno del disolvente. Se ha comprobado que el percloroetileno se activa sólo en presencia del hierro.

Los resultados obtenidos en las determinaciones de acidez residual efectuadas sobre el disolvente y expresadas como cloruro, se pueden comparar con las valoraciones de cloruro total efectuadas sobre el disolvente y metal; sólo en el caso del tricloroetileno se encuentran valores coincidentes de alta acidez, con alto contenido de cloruro en presencia de hierro y aluminio solamente.

Similar análisis realizado para el cobre permite inferir que éste puede actuar desactivando la reacción de oxidación (Tabla IV).

Los bajos valores de acidez residual que se observan para los otros tres disolventes indicarían que en los mismos no se producen transformaciones químicas de la molécula por reacciones de oxidación, mientras que la presencia de cloruro señala que existe un principio de descomposición del disolvente.

En función de los resultados obtenidos es posible establecer una escala de estabilidad de los disolventes frente a la descomposición catalizada por los metales, en las diferentes condiciones de ensayo empleadas en el presente trabajo (Tabla V).

De las sustancias ensayadas, la más inestable es el tricloroetileno, que se descompone por simple radiación lumínica, aún en ausencia de metales, siendo la excepción el cobre, que parece actuar favoreciendo la estabilidad del disolvente.

El tetracloruro de carbono, el 1-1-1 tricloroetileno y el percloroetileno sufren descomposición en presencia de hierro.

AGRADECIMIENTO

Los autores agradecen a la Comisión de Investigaciones Científicas (CIC) y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Téc-

TABLA V
GRADO DE ESTABILIDAD RELATIVA DE LOS DISOLVENTES
EN LAS CONDICIONES EXPERIMENTALES

Condición	Disolvente	Sin metal	Metal			
			Hierro	Aluminio	Cobre	
Luz natural	Tetracloruro de carbono	10	6	8	7	
	1-1-1 Tricloroetano	10	8	9	9	
	Percloroetileno	9	6	10	9	
	Tricloroetileno	4	2	4	9	
Luz UV	Tetracloruro de carbono	9	3	8	6	
	1-1-1 Tricloroetano	10	5	8	8	
	Percloroetileno	10	5	9	9	
	Tricloroetileno	5	3	1	6	

Clave de la tabla: 10, excelente; 8, muy estable; 6, estable; 4, regularmente estable; 2, poco estable; 0, inestable.

nicas (CONICET) por la contribución económica que ha permitido el desarrollo de este trabajo.

REFERENCIAS

- 1 ANSI/ASTM D-2251/78.- Standard Test Method for Metal Corrosion by Halogenated Organic Solvents and their Admixtures. EE.UU., (1978).
- 2 Archer, W. L. y Simpson, E. L.- Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 16 (2), 158 (1977).
- 3 Archer, W. L. y Harter, M. K.- Corrosion, 34 (5), 159 (1978).
- 4 Hamstead, A. C., Elder, G. B. y Canterbury, J. C.- Corrosion, 14 (4), 189^t (1958).
- 5 Stern, M. y Uhlig, H. H.- J. Electrochem. Soc., 99 (10), 381 (1979).
- 6 Gupta, S. A. y Sanyal, B.- Br. Corros.J., 14 (3), 155 (1979).

APLICACION DE LA COMPUTACION A LA
BUSQUEDA DOCUMENTARIA

J. F. MEDA*, M. I. LOPEZ BLANCO** Y M. P. DAMIA*

* Sector Computacion del CIDEPIINT.

** Sector Documentación Científica del CIDEPIINT.

SUMMARY*

The actual industrial development is characterized by the high increase of the information storage in files rapidly accesible, so that the data can be quickly obtained.

Thus, the countries with a high technological development have managed different systems. For example, a significative percentage of the gross product of the USA derives from goods caused in the information processing.

The sense of the modern industry is to look at the data as a fundamental resource that must be properly organized so as to increase its real value.

The scientific documentation has reached a high development in those aspects, so as today is possible from a computer terminal, to ask by satellite a bibliographic search to a data base far located.

In this paper, starting from the definition of data base, the fundamentals for the establishment of a storage, search and retrieval documents system is considered. It was thought, far from fulfill all the data base requirements, for the aplication in BASIC minicomputers and as a technical support for a medium-size scientific researchers set.

The logic organization to be used is defined employing key words for the input and with the Amble algorithm which makes possible a rapid search.

Some application examples to the documentation search of the developed system are shown, including the respective computer outputs.

* Meda, J. F., López Blanco, M. I. y Damia M. P.- The application of computation to the scientific documentation search. CIDEPINT-Anales, 259 (1986).

INTRODUCCION

Uno de los parámetros que caracterizan a la sociedad post-industrial es el crecimiento explosivo de la capacidad de almacenamiento de la información en archivos a los que se accede a gran velocidad, lo que permite que la misma pueda trasmitirse rápidamente.

Así lo han comprendido los países que manejan tecnología de punta, los que han desarrollado sistemas de alta eficiencia. Prueba de ello es que un significativo porcentaje del producto bruto de los EE.UU. de Norteamérica es generado por bienes y servicios que tienen su origen en el acopio de información¹.

El desarrollo en "software" de diseños de alta tecnología aplicados al almacenamiento de datos y la facilidad que dichos desarrollos brindan al acceso a la información, están íntimamente ligados a la reducción de costos que necesariamente debe producirse para que la misma sea accesible a un mayor número de usuarios.

Desde el punto de vista de la empresa moderna los datos se miran cada vez más como un recurso vital que debe ser debidamente organizado con el objeto de acrecentar su valor. En la actualidad puede observarse en empresas de nivel medio un crecimiento inusitado de la necesidad de almacenar y procesar información, ya sea por el uso de tecnologías de producción más sofisticadas o por la necesidad de ampliar sus mercados.

En el área de la documentación científica se ha avanzado con mucha rapidez en los aspectos citados, de tal forma que hoy es posible, desde una terminal de computadora, solicitar vía satélite una búsqueda bibliográfica a una base de datos que puede encontrarse en otro hemisferio. Indudablemente estos sistemas representan la máxima sofisticación actual en esta disciplina y son aplicados a la búsqueda documentaria en base a una selección realizada sobre toda la disponibilidad mundial.

La necesidad de manejar grandes volúmenes de datos llevó, a comienzos de la década del 60, a la aparición del concepto de Base de Datos, que implicó, más que una evolución, una revolución en los métodos y técnicas de almacenamiento de datos.

Una Base de Datos puede definirse como una colección de datos interrelacionados en un conjunto sin redundancias perjudiciales o innecesarias y cuya finalidad es servir a una o más aplicaciones de la mejor manera posible. Los datos se almacenan en forma independiente de los programas que los usan y se emplean medios bien determinados para incluir nuevos y extraer los existentes.

Las Bases de Datos pueden ser instaladas en un minicomputador y

su uso en la mediana empresa es casi obligado, ya que de esta manera puede disponerse de la información destinada a diversas áreas en forma ordenada y relacional, tal que sirva a diversas publicaciones. En el área de la documentación científica se emplea principalmente en el almacenaje de la información y en la tarea de búsqueda bibliográfica.

En este trabajo se provee de los lineamientos básicos para la creación de un sistema de almacenamiento, búsqueda y recuperación de documentos el cual, aún sin cumplir todas las exigencias requeridas de una Base de Datos, fue concebido para ser utilizado en minicomputadoras que emplean el lenguaje BASIC y que sirven a un plantel de investigadores de tamaño mediano.

CONDICIONES DE ACCESO A LA INFORMACION

Un *Documento* puede definirse como todo soporte de información susceptible de transmitir conocimiento. Por lo tanto, la finalidad de la documentación es facilitar al usuario el acceso a la información disponible en las mejores condiciones posibles.

Esto puede lograrse mediante el empleo de dos técnicas que se complementan: la *técnica documentaria*, que incluye la selección de los documentos a archivar, la definición del tipo de indización a adoptar y la elección de la relación que existirá entre los diversos índices y la *técnica de análisis de sistemas y programación*, que debe proveer de un sistema eficiente de archivo y búsqueda que responda a las pautas dadas por el documentalista.

Las condiciones en las cuales el usuario tiene acceso a la información pueden ser definidas como *pertinencia, exhaustividad, rapidez y economía*. Estas condiciones son contradictorias dos a dos, como lo señala Van Dijk², ya que la pertinencia varía en función inversa a la exhaustividad y la rapidez lo es con respecto a la economía.

Si se solicita una búsqueda que agote la información existente (es decir que sea *exhaustiva*) pueden llegar a obtenerse datos que no conciernen o no corresponden al tema principal (no son *pertinentes*). Si ante un requerimiento se desean obtener todos los documentos, serán extraídos una gran cantidad de ellos que no responden en forma total a los requerimientos formulados, mientras que si se desea que todos los documentos respondan en todo a lo solicitado, es inevitable que se dejen de lado aquéllos que toquen el tema tangencialmente.

Todas estas consideraciones son tenidas en cuenta por Cleverdon³ cuando define ambos factores por relaciones matemáticas que son

Las expresiones del *Índice de pertinencia* y el *Índice de exhaustividad*, respectivamente:

$$i_p = \frac{a}{a + c}$$

$$i_e = \frac{a}{a + b}$$

dónde:

i_p : índice de pertinencia

i_e : índice de exhaustividad

a: documentos pertinentes extraídos

b: documentos pertinentes no extraídos

c: documentos no pertinentes extraídos

Puede plantearse además que la información deba ser suministrada velozmente, para lo cual la Base de Datos debe contar con sistemas de almacenamiento optimizados, los cuales tienen un mayor costo inicial pero menor costo de procesamiento.

La evaluación cuidadosa de la relación existente entre ambos lleva a optimizar el balance económico de la operación; en la mayoría de los casos queda demostrado que la mayor rapidez se contrapone a la economía del proceso.

DESARROLLO DE LOS INDICES DE BUSQUEDA

Las situaciones mencionadas precedentemente plantean la necesidad de establecer una estrategia de búsqueda acorde con los requerimientos de los usuarios, la que depende de las formas de acceso a la información. La forma más común de acceso es por medio de *índices*, los que permiten definir un *subconjunto* dentro del conjunto universal de datos documentarios, con un determinado grado de especificidad.

Por lo tanto la elección correcta del *sistema de indización*, que es realizada por el especialista en técnica documentaria, determinará el grado de especificidad de la información suministrada y permitirá al técnico en análisis de sistemas y programación aumentar la eficiencia de su labor.

A los fines del desarrollo del trabajo, se definirá como índice a cualquier juego de caracteres señalado por el documentalista como

el elemento que permite identificar un subconjunto de datos documentarios que se encuentra dentro de un conjunto universal X . Los elementos que constituyen dicho conjunto universal son la totalidad de los asientos documentarios disponibles, cuyos índices asociados se notarán como $X(a, b, c, \dots)$.

De esta manera pueden definirse los n subconjuntos del conjunto X , cuyos elementos serán los que posean cada uno de los n índices disponibles.

Para una mejor comprensión de las definiciones citadas precedentemente puede definirse un sistema tal que:

- Conjunto universal: X .
- Subconjuntos: A, B, C, D, E, F .
- Cita documentaria: J, K, L, M, N .
- Índices: a, b, c, d, e, f .

Dicho sistema puede ser representado como se indica a continuación:

A $J(a, b, c, d), K(a, b, e, f), L(a, f)$
 B $J(a, b, c, d), K(a, b, e, f), M(b), N(b, c, f)$
 C $J(a, b, c, d), N(b, c, f)$
 D $J(a, b, c, d)$
 E $K(a, b, e, f)$
 F $K(a, b, c, f), N(b, c, f), L(a, f)$

Es decir que dentro del conjunto universal X , el subconjunto C estará compuesto por la cita documentaria J asociada a los índices a, b, c, d y la cita documentaria N , que tiene asociados a los índices b, c, f .

De esta manera puede plantearse entre los n subconjuntos cualquier operación entre conjuntos que permita obtener un *conjunto resultado* R , tal que sus elementos respondan a las combinaciones de índices requeridas. Por ejemplo, si sobre los conjuntos descritos se desearan obtener los asientos documentarios que contengan los índices d y c , la operación planteada es $R = D \cup C$, conjunto resultado que contendrá los elementos $J(a, b, c, d)$ y $N(b, c, f)$.

Planteado de esta manera, lo que interesa saber frente a un elemento $Z(a, b, \dots)$ de X es si pertenece o no a R , lo que queda definido por las operaciones entre conjuntos correspondientes. Puede entonces indicarse una expresión Booleana tal que su resultado será V (verdadero) si $Z(a, b, \dots) \in R$ y será F (falso) si $Z(a, b, \dots) \notin R$.

Si a los índices de búsqueda se los considera variables con valor V si están asociadas con el elemento referido, y con valor F si no lo están, puede plantearse la expresión correspondiente, donde las opera-

ponen un determinado subconjunto, lo que implica que deben existir tantas cadenas como índices tiene incorporado el sistema. Por lo tanto el acceso a un índice debe direccionar el inicio de la cadena asociada a él.

El empleo del concepto de elementos de un subconjunto dado, conformando una cadena, define tanto la organización lógica como la organización física que tendrán los datos en el sistema.

La recuperación de la información debe hacerse según este esquema, recorriendo una cadena y verificando en cada elemento de la misma a qué otros subconjuntos pertenece el dato. Con esta información se establece cuál de los dos resultados de la expresión Booleana es el que corresponde.

La cadena a recorrer es alguna de las que se encuentran definidas en la expresión de búsqueda y que se encuentra afectada por el operador lógico {Y}. Si existen varias cadenas en estas condiciones, el sentido común indica recorrer el perteneciente al índice de menor frecuencia, es decir recorrer la cadena más corta.

EJEMPLO DE ORGANIZACION LOGICA

La explicación precedente permite exponer el funcionamiento lógico de una expresión de búsqueda en la que se deben obtener los documentos que contengan las palabras claves G y D y además C o F, cualquiera de estos últimos o ambos (o no exclusivo).

Esta expresión es ingresada al sistema representado en la Fig. 1 como $G\{Y\}D\{Y\}(C\{o\}F)$. Luego de verificada la sintaxis, el sistema selecciona las palabras claves pedidas que se encuentran entre operadores y la de menor frecuencia, en este caso G.

El acceso al archivo de claves se realiza mediante el algoritmo de Amble⁵, de manera que la búsqueda puede realizarse en el menor tiempo posible.

Como puede verse en la Fig. 1, un puntero de este archivo direcciona al comienzo de la cadena la palabra clave seleccionada. Reemplazando las variables correspondientes en la expresión Booleana, se obtiene el resultado verdadero o falso. Si la expresión es verdadera, se utiliza el puntero que direcciona al grupo de registros que contiene la cita documentaria y ésta se imprime, continuándose la revisión de la cadena.

La organización lógica y física presentada tiene la ventaja de permitir un acceso rápido mediante un grupo de claves que forman una expresión Booleana. Esto posibilita realizar la búsqueda de una manera muy similar a la empleada cuando se realiza la solicitud oral.

Si bien la estructura presentada permite un acceso rápido, el ingreso de los datos o el mantenimiento de los archivos es lento; es decir que la respuesta rápida en la obtención de un documento se consigue a expensas de alargar los tiempos de ingreso.

Esta disposición no permite el ingreso en tiempo real y los documentos son archivados provisoriamente para realizar posteriormente el proceso de incorporación a los archivos. Esto se debe a la propia base lógica del algoritmo de Amble, cuya concepción hace necesario reordenar totalmente el archivo cada vez que se desea incorporar una nueva clave. Una situación similar se produciría si se utilizara el método de búsqueda por partición binaria.

Una forma de diferir o hacer menos frecuente el reordenamiento es disponer los nuevos datos en una zona del archivo no reordenada y con alguna frecuencia incorporar un grupo de datos a la zona de trabajo del algoritmo.

APLICACION DEL SISTEMA DESARROLLADO A LA BUSQUEDA BIBLIOGRAFICA

Esta forma de concebir la búsqueda documentaria provee al sistema de la máxima flexibilidad, ya que pueden plantearse requerimientos de diferente tipo.

a) Caso n° 1

"Obténgase los artículos del autor REPETTI que traten sobre el pintado de gasoductos".

Para ello se introduce a la máquina la sentencia siguiente:

```
REPETTI   Y   7.6
  ↓         ↓
(autor)   † (tema: pintado de gasoductos)
          (operador lógico)
```

La salida indicada por el sistema se presenta a continuación:

REPETTI [Y] 7.6.

```
REPETTI , Giorgio
(85)      Il rivestimento esterno delle
1.9.2.    tubazioni interrati. PITT. UER.
F41      58 (11) 19-21 1982
```

1915
1982

1.9.2.	4.2.
7.6.	x
x	x

REPETTI , Giorgio

(05) Prescripciones per il rivestimen-
1.9.2. to esterno di tubazioni interra-
P41 te. PITT.VER. 58 (9) 27-29 1982

1915
1982

1.9.2.	4.2.
7.6.	x
x	x

REPETTI , Giorgio

(05) Prescripciones per il rivestimento
1.9.2. interno di tubazioni interrate.
P41 PITT.VER. 58 (8) 13-15 1982

1915
1982

1.9.2.	4.2.
7.6.	x
x	x

La multiplicidad de índices tiene como ventaja la posibilidad de elección de temas y autores y, opcionalmente, los artículos vinculados con el índice principal en función de los componentes del sistema de protección (p.ej. resinas sintéticas, pigmentos anticorrosivos, aditivos, etc.).

b) Caso nº 2

"Se requiere obtener los artículos que traten sobre pinturas anticorrosivas, que incluyan los trabajos del autor REPETTI si los tiene, o también el de aquellos autores cuyos estudios sobre dichas pinturas se hayan realizados con distintas resinas sintéticas".

Para ello se introduce en la máquina la siguiente sentencia:

1.9.2	{Y}	(REPETTI	{0}	2.2.2)
↓	↓	↓	↓	↓
(tema pintu- ras anticorr.)	+	(autor)	(y opcional)	(tema, resinas sintéticas)

y efectivo

y la salida impresa que se obtiene es la siguiente:

1.9.2. [Y] (REPETTI [O] 2.2.2.)

KRISHNAMURT , N.

(85) Water soluble epoxy vehicles.
1.6. JOCCA 65 (8) 301-305 1982
J60
1899
1982

Co-autores

SHIRSALKAR , M.M.

SIVASAMBAN , M.A.

1.6. 2.4.2.
2.2.2. 1.9.2.
4.2. x

VON SZADKOW , Gerd

(85) Alcune ricerche sull'influsso
1.9.2. di diversi materiali di carica
P41 in fondi anticorrosivi. PITT.
1915 UER. 58 (12) 13-19 1982
1982

1.9.2. 2.2.2.
8.2. 2.1.2.
2.1.6. x

REPETTI , Giorgio

(85) Il rivestimento esterno delle
1.9.2. tubazioni interrati. PITT. UER.
P41 58 (11) 19-21 1982
1915
1982

1.9.2. 4.2.
7.6. x
x x

REPETTI , Giorgio

(85) Prescrizioni per il rivestimen-
1.9.2. to esterno di tubazioni interra-
P41 te. PITT. UER. 58 (9) 27-29 1982
1915
1982

1.9.2. 4.2.
7.6. x
x x

REPETTI , Giorgio

(85) Prescrizioni per il rivestimento
1.9.2. interno di tubazioni interrate.
P41 PITT. UER. 58 (8) 13-15 1982
1915
1982

1.9.2.	4.2.
7.6.	x
x	x

c) Caso nº 3

Una mención interesante es el uso de la sentencia {E} indicada como 0 excluyente.

"Obténganse los artículos sobre pinturas anticorrosivas a base de resinas epoxídicas que hayan sido publicados por el autor REPETTI".

" Si no se encontraran referencias, los realizados sobre el tema por otros autores que incluyan resinas epoxídicas como la totalidad o parte del estudio".

La sentencia introducida en este caso es:

1.9.2	{Y}	(REPETTI	{E}	1.6)
↓	↓	↓	↓	↓
(tema: pint. anticorros.)		(autor)		(resinas epoxídicas)
	(y efectivo)		(0 excluyente)	

La salida que se obtiene es la siguiente:

1.9.2. [Y] (REPETTI [E] 1.6.)

 KRISHNAMURT , N.
 (05) Water soluble epoxy vehicles.
 1.6. JOCOA 65 (8) 301-305 1982
 J60
 1899
 1982

Co-autores

 SHIRSALKAR , M.N.
 SIVASAMBAN , M.A.
 1.5. 2.4.2.
 2.2.2. 1.9.2.
 4.2. x

 REPETTI , Giorgio
 (05) Il rivestimento esterno delle
 1.9.2. tubazioni interrati.PITT.VER.
 P41 58 (11) 19-21 1982
 1915
 1982

1.9.2.	4.2.
7.6.	x
x	x

(85) AGUAPON. PITT.VER. 58 (10) 32

1.9.2. 1982

P41

1915

1982

1.9.2. 1.6.

3.3.14. x

x x

REPETTI , Giorgio

(85) Prescrizioni per il rivestimen-

1.9.2. to esterno di tubazioni interra-

P41 te. PITT.VER. 58 (9) 27-29 1982

1915

1982

1.9.2. 4.2.

7.6. x

x x

REPETTI , Giorgio

(85) Prescrizioni per il rivestimento

1.9.2. interno di tubazioni interrato.

P41 PITT.VER. 58 (8) 13-15 1982

1915

1982

1.9.2. 4.2.

7.6. x

x x

Como elementos comunes a cada salida se tiene a la sentencia introducida, que es impresa encabezando la información. Luego se imprime el apellido y nombre del autor principal, título en idioma original y publicación periódica (volumen, número, página y año).

A la izquierda se imprime la indización que permite ubicar el trabajo dentro del Centro de Documentación y debajo los datos de los coautores (si los hay) y los índices de las diferentes entradas mediante las cuales se puede obtener la misma información.

Es evidente que los autores principales deben formar parte de los índices y que en ellos debe incluirse la fecha de publicación, dotándose además a las citas de índices especiales, como resinas sintéticas (2.2.2.) o resinas epoxídicas (1.6.).

Los tres casos mencionados precedentemente son sólo algunos ejemplos de lo que se puede lograr con la aplicación de este sistema a la búsqueda bibliográfica, empleando una computadora tipo PC para atender requerimientos de un grupo limitado de investigadores.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Ing. J. J. Caprari las sugerencias rea-

lizadas durante la ejecución del trabajo y en la revisión de los originales. Agradecen también 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.

REFERENCIAS

- (1) Anónimo.- Markets for Data Base Services. EE.UU., Frost & Sullivan Inc. (1962).
- (2) Van Dijk, M. y Van Slype, G.- El servicio de documentación frente a la explosión de la información. CONICET, Buenos Aires (1972).
- (3) Cleverdon, C. W.- ASLIB Cranfield Research Project Report on Testing and Analysis of an Investigation into the Comparative Efficiency of indexing systems. Cranfield College of Aeronautics (1962).
- (4) Martin, J.- Organización de las Bases de Datos. Dossat, Madrid (1977).
- (5) Caprari, J. J. y Meda, J.- Programa de computación para el cálculo de formulaciones de pinturas. Rev. Iberoam. de Corrosión y Protección, 13 (1), 35 (1982).

*Este ejemplar se terminó
de imprimir el día 20 de
agosto de 1985*

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.