

CIDEPINT

ANALES

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

**CENTRO DE INVESTIGACION Y DESARROLLO
EN TECNOLOGIA DE PINTURAS**

CIC - CONICET

1981

COMITE DE REPRESENTANTES

Dr. José J. Podestá e Ing. Jorge Vilche (CIC)

Ing. Ascensio C. Lara (CONICET)

Dr. Justo P. Sosa (ex LEMIT)

DIRECTOR

Dr. Vicente J. D. Rascio

RESPONSABLES DE AREAS

Dr. Vicente 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

a/cargo Lic. Mirta E. Stupak

Estudios sobre incrustaciones biológicas y biodeterioro en
medio marino

Lic. Raúl L. Pérez Duprat

Análisis orgánico

a/cargo Tco. Rodolfo R. Iasi

Química Analítica

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

Diagramación: Sra. Elba D. Ardenghi de Lacabe

Impresión: Empresa Copias 55

Editor: CIDEPINT
52 entre 121 y 122
1900 - La Plata
Argentina

CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE
Division of the
American Chemical Society

Library, Chemical Abstracts Service
P.O. Box 3012
Columbus, Ohio 43210

December 15, 1980

Ref.: ANCIDS

Centro De Investigacion y Desarrollo en
Tecnologia de Pinturas
52 entre 121 y 122
1900 La Plata
ARGENTINA

Dear Sir:

Many thanks for sending 1980 of ANALES-CIDEPINT.

May we look forward to receiving complimentary issues of your publication as they are published?

We are happy to be able to include your publication in the large group of scientific and technical journals and monographs now being abstracted by Chemical Abstracts Service. Abstracts of papers of chemical interest will be published as soon as possible after receipt.

Please note that our correct address is:

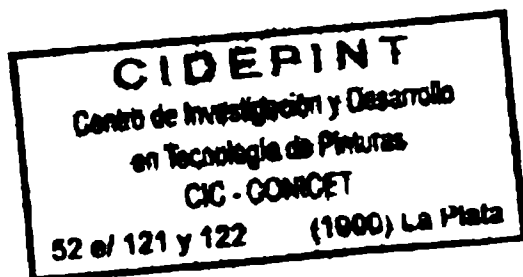
LIBRARY
CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE
P. O. Box 3012
Columbus, Ohio 43210

Your cooperation and generosity are appreciated. We look forward to your reply.

Sincerely,

Debra Barbee
Library Acquisitions Group
Chemical Abstracts Service

g



I N D I C E

- pág. 1 INFLUENCIA DEL TIPO Y CONTENIDO DE PIGMENTOS INHIBIDORES SOLUBLES SOBRE EL COMPORTAMIENTO DE LOS "SHOP-PRIMERS"
Lic. Beatriz del Amo
Ing. Quím. Juan J. Caprari
Quím. Miguel J. Chiesa
Tco. Roberto D. Ingeniero
- pág. 29 PROGRAMA DE COMPUTACION PARA EL CALCULO DE FORMULACIONES DE PINTURAS
Ing. Quím. Juan J. Caprari
Tco. Quím. Jorge F. Meda
- pág. 57 PRELIMINARY SHIPS' TRIALS OF CHLORINATED RUBBER ANTI-FOULING PAINTS
Dr. Vicente J. D. Rascio
Ing. Quím. Carlos A. Giúdice
Ing. Quím. Juan C. Benítez
- pág. 75 INFLUENCIA DEL EMPLEO DE CAUCHO CLORADO SOBRE LAS PROPIEDADES ANTICORROSIVAS DE PINTURAS PARA CARENA
Ing. Quím. Carlos A. Giúdice
Ing. Quím. Juan C. Benítez
Dr. Vicente J. D. Rascio
- pág. 93 ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DEL CINC EN DIFERENTES MEDIOS
Dr. Vicente F. Vetere
Lic. María I. Florit
- pág. 121 APLICACION DE LAS CURVAS DE POLARIZACION AL ESTUDIO DE ELECTRODEPOSITOS DE COBRE, NIQUEL y CROMO
Dr. Vicente F. Vetere
Tco. Quím. Carlos Popovsky
Tco. Quím. Ricardo Carbonari
- pág. 161 ANALISIS ESPECTROQUIMICO DE ALUMINIO Y ALEACIONES
Dr. Justo P. Z. Sosa

- pág. 199 ESTUDIOS ECOLOGICOS DE LAS COMUNIDADES INCRUSTANTES DE
PUERTO QUEQUEN (ARGENTINA). I. CARACTERISTICAS DEL MI-
CROFOULING
Dr. Ricardo Bastida
Lic. Gustavo Brankevich
- pág. 233 FUNDAMENTOS Y APLICACIONES DE LA REOLOGIA EN PINTURAS
Lic. Beatriz del Amo
- pág. 259 PINTURAS BITUMINOSAS DE ALTO ESPESOR A BASE DE CAUCHO
CLORADO
Ing. Quím. Juan J. Caprari
Ing. Horacio Rodríguez Presa
Lic. Beatriz del Amo
Tco. Quím. Carlos A. Lasquíbar
- pág. 285 MEMORIA DE LAS ACTIVIDADES DEL CIDEPINT DURANTE EL AÑO
1980.

INFLUENCIA DEL TIPO Y CONTENIDO DE PIGMENTOS
INHIBIDORES SOLUBLES SOBRE EL COMPORTAMIENTO
DE LOS "SHOP-PRIMERS" *

LIC. BEATRIZ DEL AMO, ING. JUAN J. CAPRARI**, QCO. MIGUEL
J. CHIESA Y TCO. ROBERTO D. INGENIERO

* Trabajo realizado con la contribución económica de los organismos patrocinantes.

** Responsable del Area Propiedades Protectoras de Películas de Pintura y Miembro de la Carrera del Investigador Científico del CONICET.

SUMMARY*

Prefabrication primers (shop-primers) are usually applied on shot blasted steel surfaces, free of millscale, rust, oil, grease, dust, etc. and they must protect the metal during the construction and joining stages of the structure.

Different binders compatible with paint systems employed for marine or industrial protection may be used in the formulation. It is necessary to use pigments with good anti-corrosive properties.

Since the shop-primer film is normally very thin (20-25 μm) the protective power will depend both on the type and content of the pigment and on the binder used.

During flame cutting and welding operations, primer burns and emits toxic fumes. Thus, international regulations on this subject specify maximum values of contaminating contents in the environment of construction workshops. Consequently, a compromise solution must be achieved between the above mentioned maximum values and the amount of corrosion-inhibitive pigment to be incorporated, in order that the shop-primer may have a good protective power.

Two types of pigments may be used in shop-primers formulations: corrosion-inhibitive pigments and extenders. In the first group, the most important are some soluble products, such as zinc chromate ($\text{K}_2\text{O} \cdot 4 \text{ZnO} \cdot 4 \text{CrO}_3$) and zinc tetroxychromate ($4.5 \text{ZnO} \cdot \text{CrO}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$) and it is also possible to use basic pigments as basic lead silico-chromate (silicate complex formed by calcining the active materials on a silica core). As extender, the most convenient is red iron oxide, due to its low solubility, sea water resistance and good opacity properties.

The aim of this research is to study the influence of type and content of corrosion-inhibitive pigments on the anticorrosive properties when shop primers are applied with various thicknesses on steel surfaces of different roughness (pickled or shot blasted steel) submitted to the environmental action of different aggressiveness. The purpose is to establish the minimum level of anti-corrosive pigment required to obtain a good performance in outdoor exposure.

Binders were formulated with chlorinated rubber (20 cP), vinyl resin and mixtures of those resins with phenolic varnish.

The results obtained make possible to infer that:

a) The shop-primer service behaviour was the same for the three concentrations of soluble corrosion inhibitive pigment tested.

b) A 20 μm thickness is not enough to protect the steel from corrosion in marine or industrial environment during one year.

c) Starting from new steel, the preparation of the surface has no incidence on the results, as these are highly influenced by the thickness of the dry film.

d) Basic lead silico-chromate improves its protective properties when used with an oleoresinous binder. Systems formulated with mixtures of chlorinated rubber-phenolic varnish and with vinyl resin-phenolic varnish showed better behaviour than those prepared with chlorinated rubber or vinyl resin alone.

(* del Amo B., Caprari J.J., Chiesa M.J. & Ingeniero R. D. - Influence of the type and content of soluble corrosion-inhibitive pigments on the behaviour of shop primers. CIDEPINT-Anales, 1981, 1-27.

INTRODUCCION

Los "shop-primers" o pinturas de protección temporaria, son revestimientos que se aplican sobre superficies arenadas, granalladas o decapadas, libres de escamas de laminación, óxidos, grasas y aceites, polvo, etc., y deben proteger al metal durante el lapso de construcción y ensamblado de la estructura (1, 2).

En su formulación se puede utilizar cualquier tipo de ligante compatible con el sistema de protección a emplear posteriormente. El pigmento o la mezcla de pigmentos deben ser elegidos cuidadosamente, de manera de lograr adecuada protección anticorrosiva. Dado que la capa de "shop-primer" utilizada es de bajo espesor (20-25 μm), el poder protector dependerá tanto del tipo y contenido de pigmento, como del ligante utilizado.

Durante las operaciones de oxicorte y soldadura, el "primer" se quema, desprendiéndose humos tóxicos. Por dicho motivo, las reglamentaciones internacionales exigen valores máximos de contenido de contaminantes en el ambiente de los talleres de construcción. En consecuencia se debe llegar a una solución de compromiso entre dichos valores máximos y la cantidad de pigmento inhibidor que se debe incorporar para que el "shop-primer" tenga buen poder protector.

En pinturas de protección temporaria pueden emplearse dos tipos de pigmentos: los *activos* o *inhibidores* y los *no activos* o *inertes*.

Los pigmentos activos o inhibidores pueden actuar por varios mecanismos diferentes: alcalinizando el medio y deteniendo así las reacciones de oxidación; neutralizando los ácidos libres del ligante que son iniciadores de corrosión; formando jabones que aumentan la impermeabilidad de la película al pasaje de agua o pasivando la superficie al proveer de iones que reaccionan con el metal y reducen su tendencia a la corrosión.

Dentro del último grupo citado, se encuentran los *pigmentos inhibidores solubles*, de la familia de los cromatos, tales como el cromato de cinc, el tetroxicromato de cinc, los cromatos de calcio, bario, estroncio y plomo, etc. Hay autores que incluyen en este grupo al silicromato básico de plomo (3). Algunos de dichos pigmentos deben ser descartados en cuanto a su utilización en pinturas. El cromato de calcio, por ejemplo, no puede emplearse pues tiene una solubilidad muy grande en agua destilada (17,0 g/l) y si bien

podría producir inicialmente efecto inhibitor, se agotaría rápidamente y el deterioro de la película sería muy significativo (4). En el otro extremo se encuentra el cromato de plomo cuya baja solubilidad no le permite poner en libertad la cantidad de iones cromato necesaria para proteger adecuadamente la superficie metálica.

Los pigmentos solubles más efectivos son el cromato de cinc y el tetroxicromato de cinc, ambos de baja solubilidad.

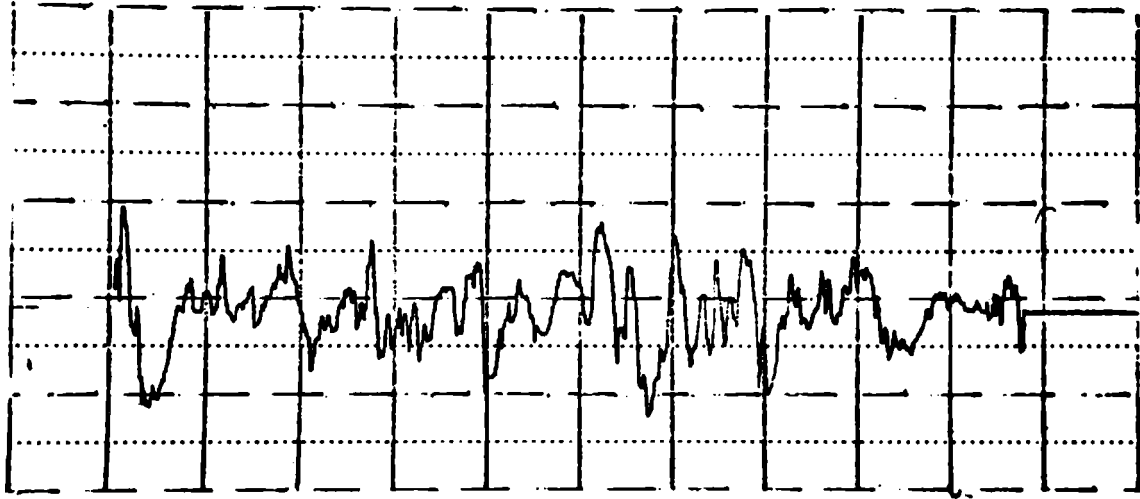
El *cromato de cinc*, denominado comercialmente amarillo de cinc, tiene como composición empírica $K_2O.4ZnO.4CrO_3.3H_2O$ (3) y una solubilidad en agua destilada de 0,76 g/l; por ese motivo se utiliza especialmente en pinturas de fondo para exterior. El *tetroxicromato de cinc* o cromato básico de cinc, cuya composición química fue establecida por Sherman (5, 6) como $ZnCrO_4.4Zn(OH)_2$, tiene una solubilidad en agua destilada menor (0,25 g/l) y se emplea en pinturas que van a estar en contacto permanente con un electrolito, como es el caso de las pinturas marinas.

Estos cromatos por su basicidad, son reactivos frente a ligantes que contienen componentes ácidos, lo que limita la cantidad a emplear en la composición, fundamentalmente por problemas de estabilidad en el envase.

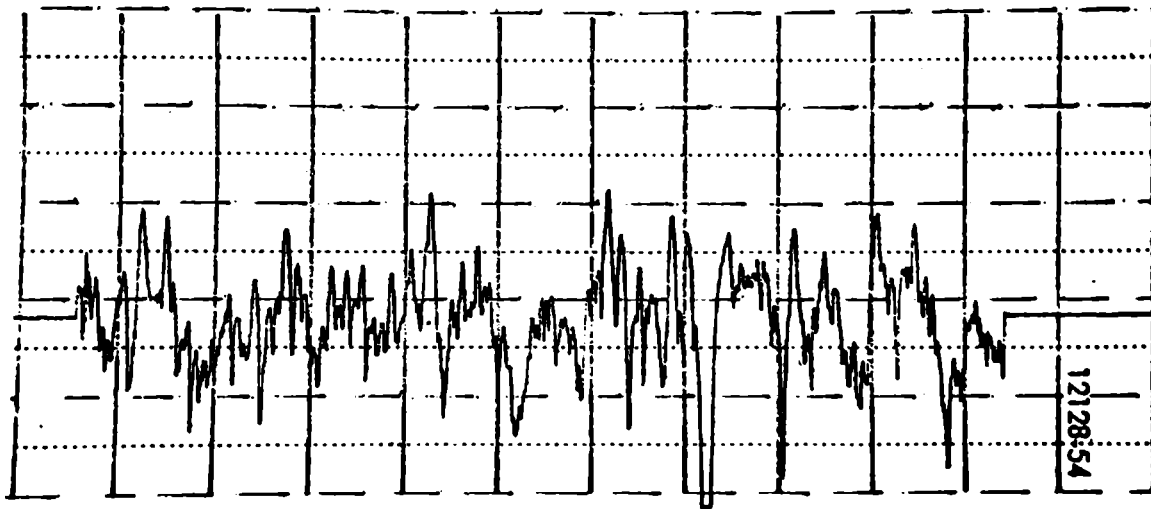
El silicocromato básico de plomo, es un cromato básico de plomo depositado sobre un núcleo de sílice. Según Payne (3), la acción anticorrosiva de este pigmento se basaría también en la posibilidad de solubilización de iones cromato, aunque esto es poco probable debido a la baja solubilidad del cromato de plomo en agua. La función de la sílice es sólo la de aumentar el volumen del pigmento. Otra interpretación de su forma de actuar es la que considera la posibilidad de reacción química del silicocromato de plomo con los componentes ácidos de ciertos vehículos, con formación de jabones insolubles que reducen la permeabilidad de la película (7).

Entre los *pigmentos inertes*, el *óxido férrico* es el más utilizado debido a su propiedad de otorgar un buen poder cubritivo y buena resistencia mecánica a bajo costo.

Existen distintas clases de óxido férrico; el empleado con mayor asiduidad en pinturas es el óxido férrico artificial o ferrite rojo. Al elegir la variedad apropiada para el uso en "shop-primers", se deben tener en cuenta principalmente el pH y el tamaño de partícula. El pH debe ser controlado debido a que, como la obtención del pigmento se produce en medio ácido, si el lavado posterior no es suficiente la acidez residual puede ocasionar problemas de corrosión sobre la superficie en la que se aplica la pintura. El tamaño de partícula debe tenerse en cuenta porque no es extraño encontrar algunos que tienen 20-30 μm y cuando estos pigmentos son usados en la elaboración de pinturas de protección temporaria que suministran un espesor de ese



Acero decapado



Acero arenado

Fig. 1.- Perfiles de rugosidad del acero empleado en el ensayo, en función de la preparación de superficie

orden, pueden provocar la aparición de discontinuidades o puntos de ataque en el recubrimiento, reduciéndose así la eficiencia protectora.

En el presente trabajo se estudia la influencia del tipo y contenido de pigmentos inhibidores solubles sobre las propiedades anticorrosivas de las pinturas de protección temporaria, cuando las mismas se aplican en diferentes espesores sobre superficies de acero de distinta agresividad. Se trata de obtener formulaciones con un contenido mínimo de pigmento anticorrosivo y un buen efecto protector.

PARTE EXPERIMENTAL

Utilizando un molino de bolas de porcelana, se prepararon cuatro series de pinturas con los vehículos que se detallan a continuación:

Serie 1: caucho clorado 20 cP-parafina clorada 42 %-tolueno/xileno (tabla I).

Serie 2: caucho clorado 20 cP-barniz de resina fenólica pura/aceite de tung-parafina clorada 42 %-tolueno/xileno (tabla II).

Serie 3: resina de cloruro y acetato de polivinilo parcialmente hidrolizada-resina de cloruro y acetato de polivinilo carboxilada-fosfato de tricresilo-metil isobutil cetona/tolueno (tabla III).

Serie 4: resina vinílica parcialmente hidrolizada-barniz de resina fenólica pura/aceite de tung-fosfato de tricresilo-metil isobutil cetona/tolueno (tabla IV).

La composición química de los pigmentos inhibidores e inertes utilizados en los "shop-primers" se indica en la tabla V; en todas las formulaciones se utilizó 30 por ciento de pigmento y 70 por ciento de vehículo, en peso. Se varió el contenido de pigmento anticorrosivo a expensas del inerte, para lograr concentraciones de CrO_3 de 4,5; 8,3 y 12,0 por ciento con respecto al contenido total. Por razones de formulación el silicocromato básico de plomo se empleó sólo al 4,5 por ciento. Para evaluar el efecto de barrera del ligante se incluyó en cada serie, una muestra formulada exclusivamente con pigmentos inertes.

En la formulación de los "shop-primers" de la serie 3 se empleó una resina vinílica de alta resistencia a la intemperie, que posee en su composición cloruro de vinilo (91 %)-acetato de vinilo (3 %) y

que ha sido parcialmente hidrolizada (2,3 % expresado como alcohol vinílico). Esta hidrólisis mejora las características de elasticidad, adhesión y compatibilidad con otras resinas, pero la película no tiene adhesión suficiente si el producto es aplicado directamente sobre acero desnudo.

Para salvar esta dificultad se agregó el 1 por ciento de su peso de una resina carboxilada, que contiene cloruro de vinilo (86 %)-acetato de vinilo (13 %)-ácido maleico interpolimerizado (1 %). De esta manera se mejora significativamente la adhesión de la película sobre superficies de acero (8).

El empleo de pigmentos básicos proporciona un producto terminado de poca estabilidad en el envase, por reacción con los grupos carboxilos mencionados precedentemente, lo que tiene lugar durante el estacionamiento. Para evitar la acción gelificante, se realizó un estudio exhaustivo de la secuencia de agregado de los pigmentos; los mejores resultados se obtuvieron dispersando la resina con tiza (CO_3Ca) durante 3 horas y agregando luego el pigmento inhibidor. De esta manera la pequeña alcalinidad residual de la tiza contribuyó a neutralizar parcialmente la acidez del medio.

Se lograron productos con una vida útil en el envase de 6-8 meses, sin que por ello se observara disminución de la adhesión al sustrato ni de las propiedades anticorrosivas de la película.

La mezcla resina vinílica parcialmente hidrolizada con barniz fenólico (serie 4) hace innecesario el agregado de la resina carboxilada, ya que dicho barniz tiene por misión proporcionar adherencia al acero, actuar como plastificante y disminuir, además, el costo del producto final.

Con las muestras preparadas se realizaron *ensayos de exposición a la intemperie* en dos zonas de diferente agresividad: La Plata ($35^\circ 54'27'' \text{ S}$, $57^\circ 55'45'' \text{ W}$) y Mar del Plata ($38^\circ 08'17'' \text{ S}$, $57^\circ 31'18'' \text{ W}$), zonas semiindustrial y marítima respectivamente. La aplicación se realizó con soplete de aire comprimido, sobre paneles de chapa de acero de bajo tenor de carbono, de 150 x 300 x 1 mm, con dos tratamientos de superficie diferentes (arenado y decapado). Esto último se hace con el objeto de observar la influencia de la diferente rugosidad del sustrato (fig. 1).

Los espesores de película seca obtenidos oscilaron entre 20-25 micrones (parte inferior del panel) y 40-45 micrones (parte superior) que corresponden a uno y dos manos de pintura aplicada, respectivamente. El tiempo de secado duro para todos los casos fue inferior a los 30 minutos, que es el máximo admitido por la norma IRAM 1218.

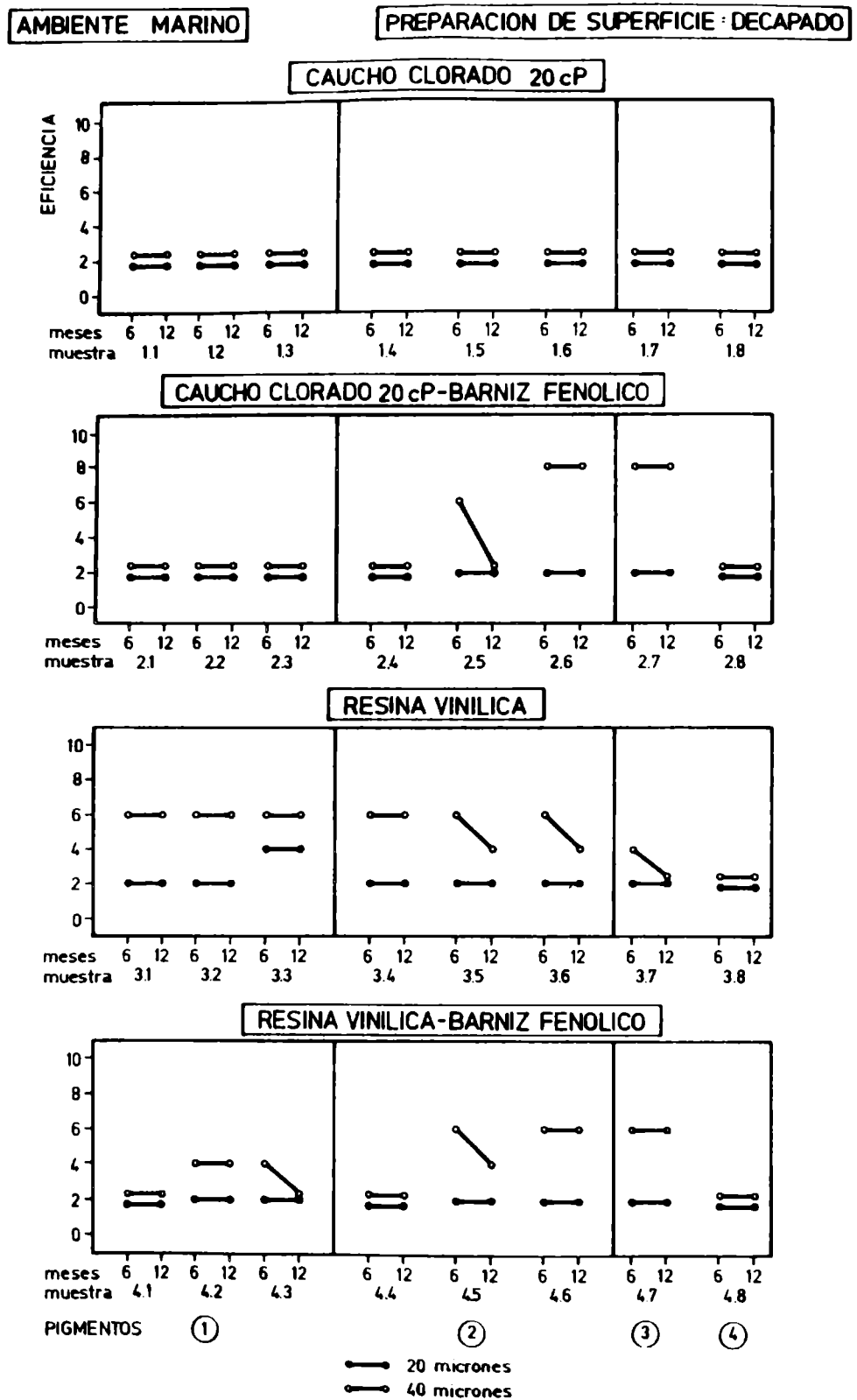


Fig. 2.- Eficiencia anticorrosiva de los "shop-primers" en ambiente marino. Pigmentos: cromato de cinc (1), tetroxicromato de cinc (2), silicocromato básico de plomo (3), óxido férrico (4)

DISCUSION DE LOS RESULTADOS

1. Ambiente marino

Los resultados obtenidos en la estación experimental de Mar del Plata se resumen en las fig. 2 y 3, donde se incluyen los valores de eficiencia (capacidad anticorrosiva) observados para 6 y 12 meses, en función de las variables estudiadas (tratamiento de la superficie de base, tipo y concentración de pigmento inhibidor y naturaleza del ligante).

Esta es la zona de mayor agresividad y en ella las probetas estuvieron expuestas directamente a la bruma salina, dado que el mar se encuentra a 20-30 metros del lugar de emplazamiento de los bastidores. El análisis químico de muestras provenientes del agua de lluvia recibidas en colectores de material inerte, permitieron detectar una concentración de cloruros de 120 ± 10 ppm y un pH de $6,1 \pm 0,2$.

Las muestras formuladas con *caucho clorado 20 cP* no protegen adecuadamente la superficie, ya que todas (1.1 a 1.8) presentan mucha oxidación, independientemente del tipo de pigmento utilizado (inhibidor o inerte), su concentración en la pintura y el espesor de película seca aplicado (fig. 6).

El *agregado de barniz fenólico* parece mejorar ligeramente las propiedades de dicho ligante, ya que para la película de mayor espesor ($40 \mu\text{m}$) se obtienen buenos resultados con la muestra 2.5 (6 meses), 2.6 y 2.7 (6 y 12 meses) (fig. 7).

Es interesante destacar que estos resultados confirman los obtenidos en un trabajo anterior ⁽⁹⁾, realizado en condiciones de inmersión parcial (línea de flotación) y total (carena) en balsa experimental, donde se observa un mejor comportamiento de este tipo de ligante respecto a los que contienen caucho clorado solamente.

Las muestras a base de *resinas vinílicas*, poseen una mayor resistencia a la corrosión que las correspondientes a las dos series anteriores. Las formulaciones con cromato de cinc tienen un buen comportamiento al cabo de 12 meses de exposición a la intemperie, obteniéndose valores de 6 (poca oxidación) para cualquier concentración de pigmento (muestras 3.1, 3.2, 3.3) (fig. 8).

Los productos que contienen *tetroxicromato de cinc*, protegen satisfactoriamente durante un año en una de las muestras (3.4), mientras que el resto de los componentes de esta serie mantienen esta propiedad sólo durante 6 meses (muestras 3.5 y 3.6).

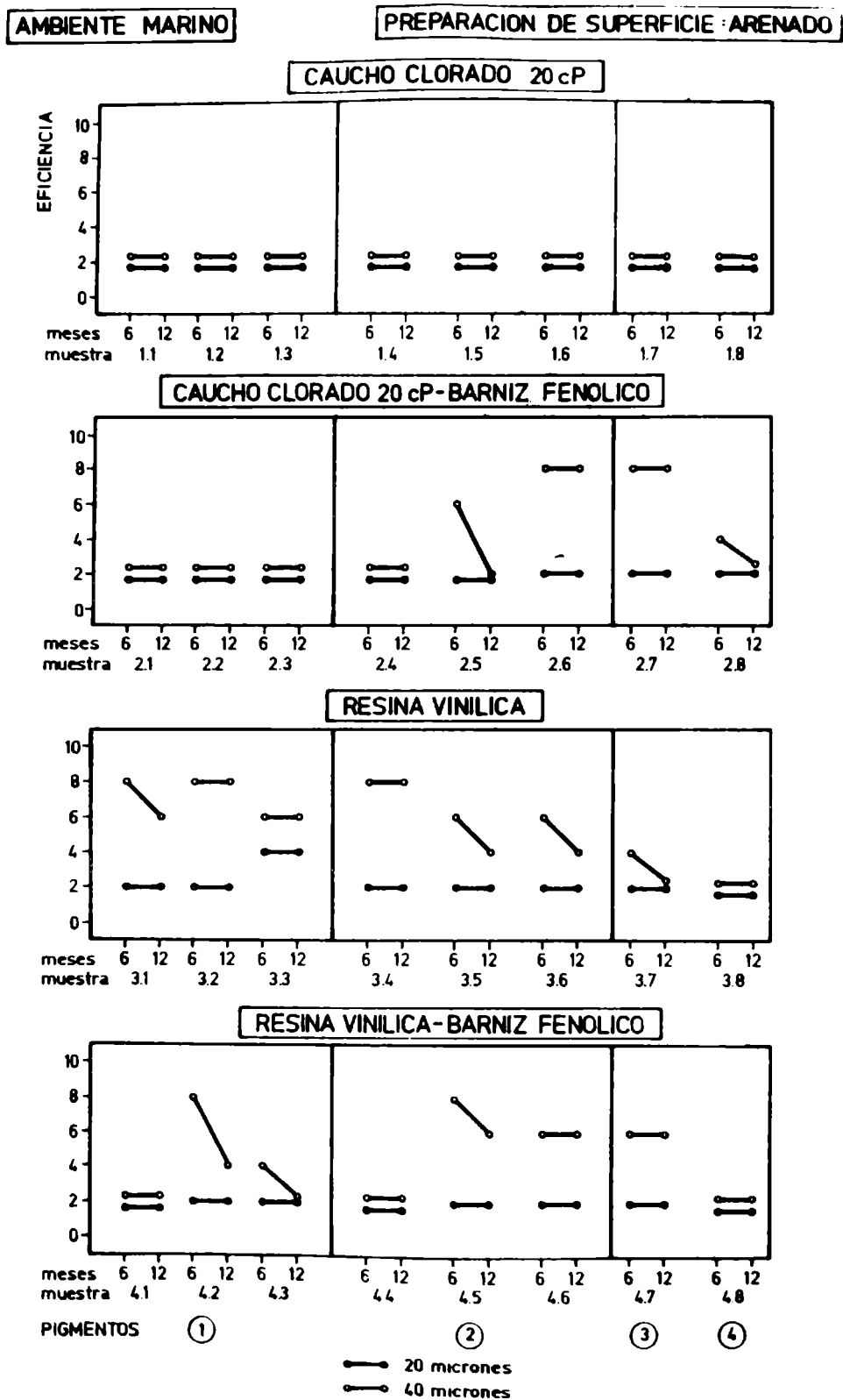


Fig. 3.- Eficiencia anticorrosiva de los "shop-primers" en ambiente marino. Pigmentos: cromato de cinc (1), tetroxicromato de cinc (2), silicocromato básico de plomo (3), óxido férrico (4)

Las muestras formuladas con *silicocromato básico de plomo y óxido férrico* no protegen adecuadamente la superficie, ya que toman valores no superiores a 4 (regular oxidación) en los primeros 6 meses de exposición.

Si la resina vinílica es reemplazada parcialmente por barniz fenólico (relación 1:1 en peso) la protección del acero se ve disminuida, lográndose resultados satisfactorios luego de un año de permanencia a la intemperie sólo en el caso del tetroxicromato de cinc en su máxima concentración (12,0 por ciento de CrO_3) y del silicocromato básico de plomo.

El silicocromato básico de plomo posee en su composición partes iguales de cromato básico de plomo (PbO.PbCrO_4) y silicato básico de plomo (3PbO.PbSiO_3). La basicidad propia de estos compuestos sugiere la posibilidad de la formación de jabones con los componentes ácidos de un ligante como el barniz fenólico, incrementándose así la impermeabilidad de la película (^{10, 11}).

Los resultados obtenidos con los paneles protegidos por pinturas formuladas con este pigmento parecen confirmar lo manifestado precedentemente. El comportamiento anticorrosivo mejora con ligantes reactivos tales como caucho clorado 20 cP-barniz fenólico y resina vinílica-barniz fenólico (eficiencia 8 y 6, respectivamente), respecto al demostrado para el caucho clorado 20 cP y la resina vinílica (eficiencia 2 en ambos casos), para 12 meses de exposición a la intemperie y 40 micrones de espesor.

Los "shop-primers" formulados con un pigmento inerte como el óxido férrico artificial (muestras 1.8, 2.8, 3.8 y 4.8), en combinación con los ligantes estudiados no proporcionan una película con buenas propiedades protectoras.

Esto demostraría que el efecto de barrera cuando se emplean pinturas de protección temporaria no es suficiente para proteger el sustrato, debido a las condiciones de alta agresividad del medio y al bajo espesor de película que se aplica.

Con las condiciones imperantes en ambiente marino, el análisis de resultados indica que los 20 μm de espesor de película seca, utilizados en la mayoría de los astilleros que aplican estos productos con máquinas automáticas, no son suficientes para proteger el acero de la oxidación en este medio agresivo. Sólo en algunos casos un aumento al doble (40 μm) produce resultados satisfactorios para un año de exposición.

No se observa diferencia de comportamiento con los dos tratamientos de superficie utilizados (arenado y decapado); esta variable no es significativa frente a la alta agresividad del medio.

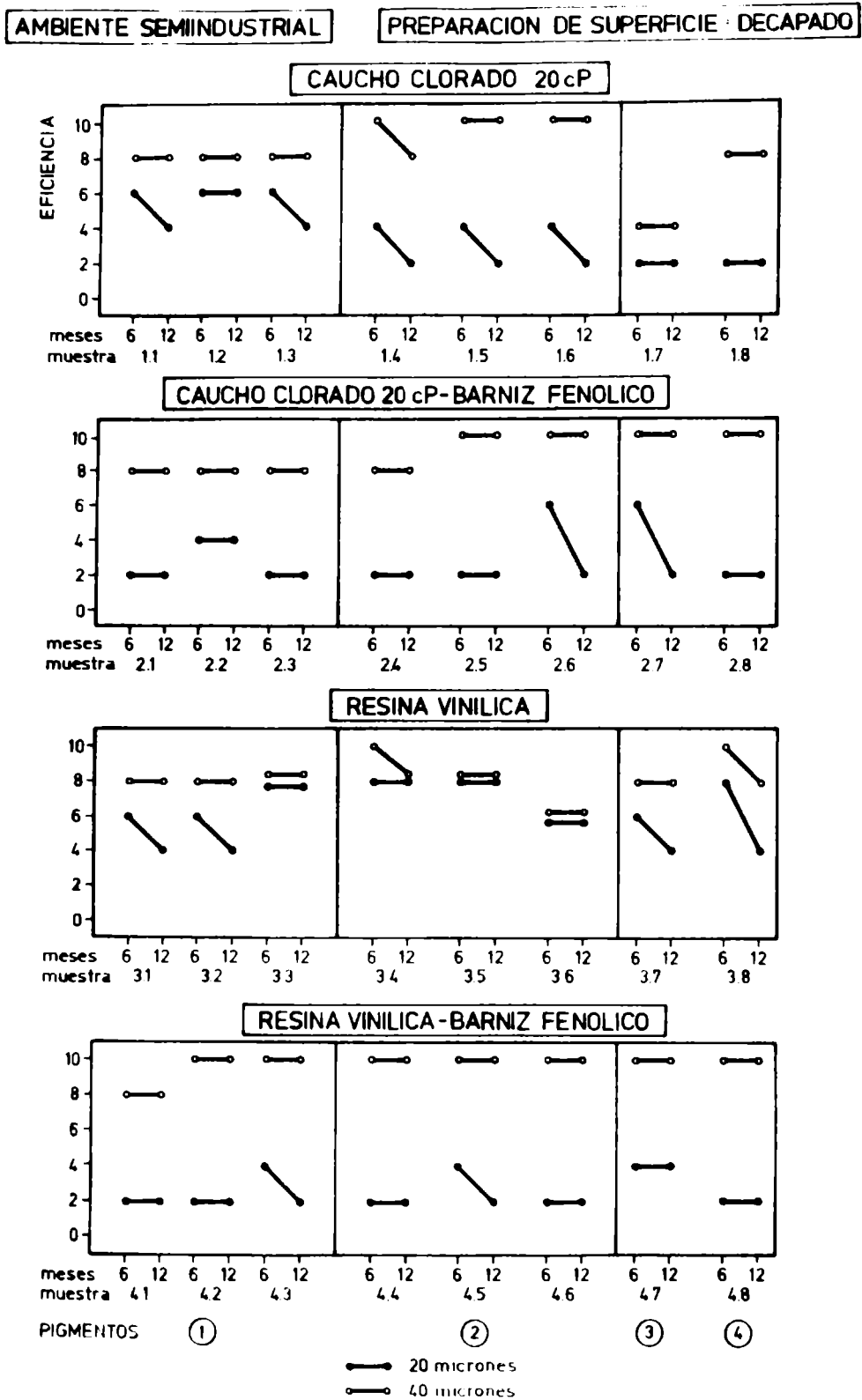


Fig. 4.- Eficiencia anticorrosiva de los "shop-primers" en ambiente semiindustrial. Pigmentos: cromato de cinc (1), tetroxicromato de cinc (2), silicocromato básico de plomo (3), óxido férrico (4)

AMBIENTE SEMIINDUSTRIAL **PREPARACION DE SUPERFICIE ARENADO**

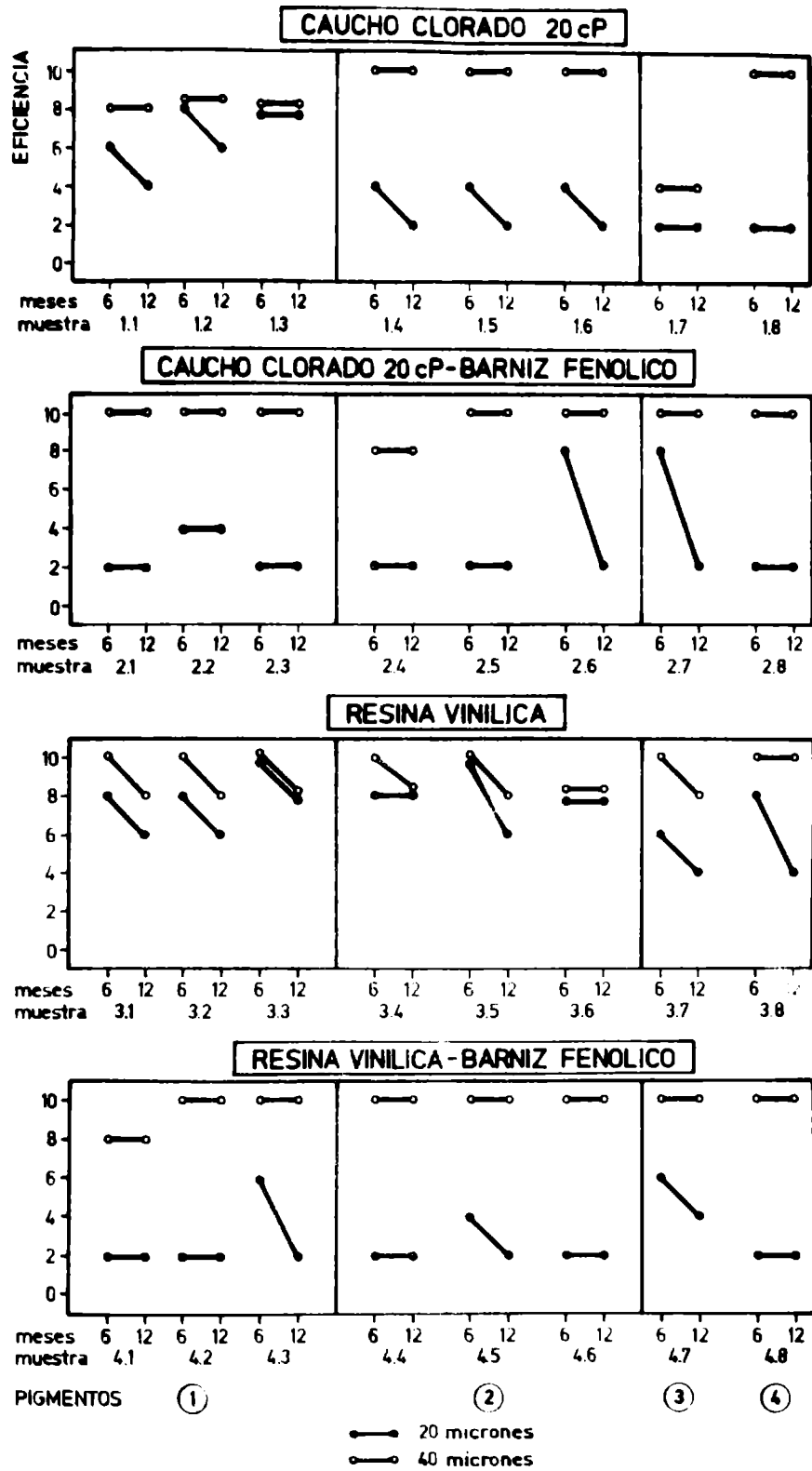


Fig. 5.- Eficiencia anticorrosiva de los "shop-primers" en ambiente semiindustrial. Pigmentos: cromato de cinc (1), tetroxicromato de cinc (2), silicocromato básico de plomo (3), óxido férrico (4)

2. Ambiente semiindustrial

Los resultados obtenidos en la estación experimental de La Plata se resumen en las figs. 4 y 5; el análisis químico realizado sobre muestras provenientes de los colectores de agua de lluvia, determinaron una concentración de cloruros de 10 ± 3 ppm y un pH de $6,5 \pm 0,3$ a lo largo del año. Estos valores numéricos indican que las condiciones ambientales son mucho menos agresivas que las que imperan en la estación experimental de Mar del Plata.

Los "shop-primers" formulados con *caucho clorado* muestran resultados satisfactorios para $40 \mu\text{m}$ tanto cuando se utiliza cromato de cinc (muestras 1.1, 1.2 y 1.3) como cuando se emplea tetroxicromato (muestras 1.4, 1.5 y 1.6). Resultados similares se obtienen para las muestras con ligante a base de *caucho clorado 20 cP-barniz fenólico* (relación 1:1), ya que las mismas presentan valores máximos de 8 (muy poca oxidación) cuando son aplicados sobre chapa decapada con un espesor de película seca de $40 \mu\text{m}$ (muestras 2.1 a 2.7).

Con el empleo de *resina vinílica* como ligante, se obtienen buenos resultados con cualquiera de los pigmentos y 40 micrones de espesor, mientras que con 20 micrones se alcanzan resultados satisfactorios a los 12 meses de exposición con las muestras 3.3, 3.4, 3.5 y 3.6 (figs. 11 y 12). El ligante formado por *resina vinílica-barniz fenólico*, tiene menor poder protector que el anterior, cuando el espesor de película seca es de 20 micrones; sin embargo los resultados son altamente satisfactorios con 40 micrones (muestras 4.1 a 4.6).

El silicocromato básico de plomo muestra aquí también mejor comportamiento cuando en la formulación del ligante se incorpora barniz fenólico.

Por último se observa que las muestras formuladas con óxido férrico protegen al acero de base cuando el espesor de película es de $40 \mu\text{m}$. Con $20 \mu\text{m}$ sólo se logra protección durante 6 meses empleando como ligante resina vinílica (muestra 3.8).

CONCLUSIONES

1. *Influencia de la concentración de pigmento.* No se observan diferencias significativas de comportamiento entre las tres concentraciones de pigmento inhibidor estudiadas (4,5; 8,3 y 12,0 de CrO_3).

2. *Influencia del tipo de ligante.* Los mejores resultados se obtuvieron con ligantes a base de resina vinílica, habiéndose logrado buena pro-

tección de los paneles de acero durante 6 y 12 meses en ambas estaciones de ensayo. El agregado de barniz fenólico al vehículo permite obtener "shop-primers" de buen poder protector en las condiciones de ensayo, reduciéndose paralelamente el costo de los productos elaborados. El caucho clorado solo o aun con agregado de barniz fenólico no resulta adecuado como vehículo para productos de protección temporaria del acero en ambiente marino, pero el comportamiento es satisfactorio en zonas semiindustriales.

3. *Influencia de la preparación de superficies.* Partiendo de acero nuevo, la preparación de la superficie no tiene influencia sobre los resultados, ya que los mismos se hallan fuertemente influenciados por el espesor de película seca y por la agresividad del medio ambiente de exposición.

4. *Comportamiento del silicocromato básico de plomo.* Este pigmento protege a la superficie cuando se lo utiliza conjuntamente con ligantes ácidos, probablemente por formación de jabones insolubles que aumentan la impermeabilidad del sistema.

BIBLIOGRAFIA

1. Caprari J.J., Rascio V. y Filocomo O. Propiedades de pinturas de protección temporaria ("shop-primers"). *Corrosión y Protección (España)*, 5 (4), 221-235, 1974.
2. del Amo B., Caprari J.J., Rascio V. y Chiesa M.J. Variables de composición que afectan el comportamiento de las pinturas ricas en cinc. *Revista Iberoamericana de Corrosión y Protección*, 10 (4), 27-34, 1979.
3. Payne H.F. *Organic Coatings Technology*, Vol. 11, 1266-1312.
4. Vetere V. y Rozados E. Evaluación del poder inhibidor de pigmentos por medio de técnicas electroquímicas. *Corrosión y Protección (España)*, 7 (5), 275-280, 1976.
5. Newton D.S. Zinc tetroxychromate in priming paints. *Official Digest*, 29 (391), 767-770, 1957.
6. Sherman L.R. Rust inhibitive pigments. *Official Digest*, 28 (379), 645-662, 1956.
7. Walker A.C. Red lead and calcium plumbate in anticorrosive paints. *Corrosion and coatings, South Africa*, 4 (1), 27, 29, 49, 1977.
8. Union Carbide Corp. Bakelite carboxilated vinyl resins VMCH, VMCC, VMCA. *Boletín F-42583*, 1974.
9. Rascio V. y Caprari J.J. Pinturas anticorrosivas para la protección de carenas de barcos. V. Estudio preliminar sobre sistemas

anticorrosivos de alto espesor a base de caucho clorado. *Corrosión y Protección*, 5 (3), 145-165, 1974.

10. National Lead Industries. Basic lead silicochromate anticorrosive pigment. Product Bulletin PB-102.
11. National Lead Industries. New concepts in marine paints formulations. Bulletin F-101-68.

TABLA I. COMPOSICION DE LOS "SHOP PRIMERS" CON LIGANTE A BASE DE CAUCHO CLORADO (g/100 g)

	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8
Gomato básico de cinc.....	3,3	6,2	9,0	--	--	--	--	--
Tetroxicromato de cinc.....	--	--	--	7,5	13,9	20,0	--	--
Silicocromato básico de plomo.....	--	--	--	--	--	--	27,0	--
Oxido de cinc.....	--	0,6	1,3	--	--	--	--	--
Oxido férrico.....	9,0	7,0	5,1	9,0	7,0	5,1	2,7	12,3
Barita.....	17,7	16,2	14,6	13,5	9,1	4,9	--	16,7
Estearato de aluminio.....	--	--	--	--	--	--	0,3	1,0
Caucho clorado 20 cP.....	16,0	16,0	16,0	16,0	16,0	16,0	16,0	16,0
Plastificante.....	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
Disolventes y diluyentes.....	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0

TABLA II. COMPOSICION DE LOS "SHOP PRIMERS" CON LIGANTE A BASE DE CAUCHO CLORADO-BARNIZ FENOLICO (g/100 g)

	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	2.8
Gomato básico de cinc.....	3,3	6,2	9,0	--	--	--	--	--
Tetroxicromato de cinc.....	--	--	--	7,5	13,9	20,0	--	--
Silicocromato básico de plomo.....	--	--	--	--	--	--	27,0	--
Oxido de cinc.....	--	0,6	1,3	--	--	--	--	--
Oxido férrico.....	9,0	7,0	5,1	9,0	7,0	5,1	2,7	12,3
Barita.....	17,7	16,2	14,6	13,5	9,1	4,9	--	16,7
Estearato de aluminio.....	--	--	--	--	--	--	0,3	1,0
Caucho clorado 20 cP-barniz fenó- lico ^a	17,8	17,8	17,8	17,8	17,8	17,8	17,8	17,8
Plastificante.....	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2
Disolventes y diluyentes.....	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0

^a Relación 1:1

TABLA III. COMPOSICION DE LOS "SHOP PRIMERS" CON LIGANTE A BASE DE RESINAS VINILICAS (g/100 g)

	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	3.7	3.8
Cromato básico de cinc.....	3,3	6,2	9,0	--	--	--	--	--
Tetroxicromato de cinc.....	--	--	--	7,5	13,9	20,0	--	--
Silicocromato básico de plomo.....	--	--	--	--	--	--	27,0	--
Oxido de cinc.....	--	0,6	1,3	--	--	--	--	--
Oxido férrico.....	9,0	7,0	5,1	9,0	7,0	5,1	2,7	12,3
Tize.....	17,7	16,2	14,6	13,5	9,1	4,9	--	16,7
Estearato de aluminio.....	--	--	--	--	--	--	0,3	1,0
Resinas vinilicas.....	12,9	12,9	12,9	12,9	12,9	12,9	12,9	12,9
Plastificante.....	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1
Disolventes y diluyentes.....	55,0	55,0	55,0	55,0	55,0	55,0	55,0	55,0

TABLA IV. COMPOSICION DE LOS "SHOP PRIMERS" CON LIGANTE A BASE DE RESINA VINILICA-BARNIZ FENOLICO (g/100 g)

	4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	4.7	4.8
Cromato básico de cinc.....	3,3	6,2	9,0	--	--	--	--	--
Tetroxicromato de cinc.....	--	--	--	7,5	13,9	20,0	--	--
Silicocromato básico de plomo.....	--	--	--	--	--	--	27,0	--
Oxido de cinc.....	--	0,6	1,3	--	--	--	--	--
Oxido férrico.....	9,0	7,0	5,1	9,0	7,0	5,1	2,7	13,2
Barita.....	17,7	16,2	14,6	13,5	9,1	4,9	--	16,7
Estearato de aluminio.....	--	--	--	--	--	--	0,3	1,0
Resina vinilica-barniz fenolico.....	14,3	14,3	14,3	14,3	14,3	14,3	14,3	13,4
Plastificante.....	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
Diluyentes y disolventes.....	55,0	55,0	55,0	55,0	55,0	55,0	55,0	55,0

* Relación 1:1

TABLA V. COMPOSICION QUIMICA DE LOS PIGMENTOS UTILIZADOS PARA LA ELABORACION DE LAS MUESTRAS

Tipo de pigmento	Compuesto	Análisis químico (por ciento en peso)										Cargas (por diferencia)	
		CrO ₃	ZnO	PbO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CO ₃ Ca	SO ₄ Ba	MgO				
Inhibidor	Cromato de cinc.....	40,0	42,0	--	--	--	--	--	--	--	--	--	18,0
	Tetroxicromato de cinc....	18,0	48,0	10,0	--	--	--	--	--	--	--	--	24,0
	Silicocromato básico de plomo.....	5,0	--	47,4	47,6	--	--	--	--	--	--	--	0,0
Inerte	Oxido de cinc.....	--	17,8	0,3	--	--	--	--	--	--	--	--	81,9
	Oxido férrico.....	--	--	--	79,3	--	--	--	--	--	--	--	20,7
	Tiza.....	--	--	--	--	--	86,8	--	--	--	--	6,7	6,5
	Barita.....	--	--	--	--	--	--	72,9	--	--	--	--	27,1

TABLA VI. SOLUBILIDAD COMPARATIVA DE LOS PIGMENTOS INHIBIDORES EN DIFERENTES MEDIOS

	Agua destilada, g/l			Solución cloruro de sodio 3 %, g/l		
	CrO ₄ ²⁻	ZnO	PbO	CrO ₄ ²⁻	ZnO	PbO
Tetroxicromato de cinc.....	0,25	0,058	--	0,55	0,060	--
Amarillo de cinc.....	0,76	0,002	--	1,67	0,016	--
Cromato de plomo.....	0,028	--	0,067	0,028	--	0,060
Minio de plomo.....	--	--	0,003	--	--	0,003
Silicocromato básico de plomo.	--	--	0,003	--	--	0,003

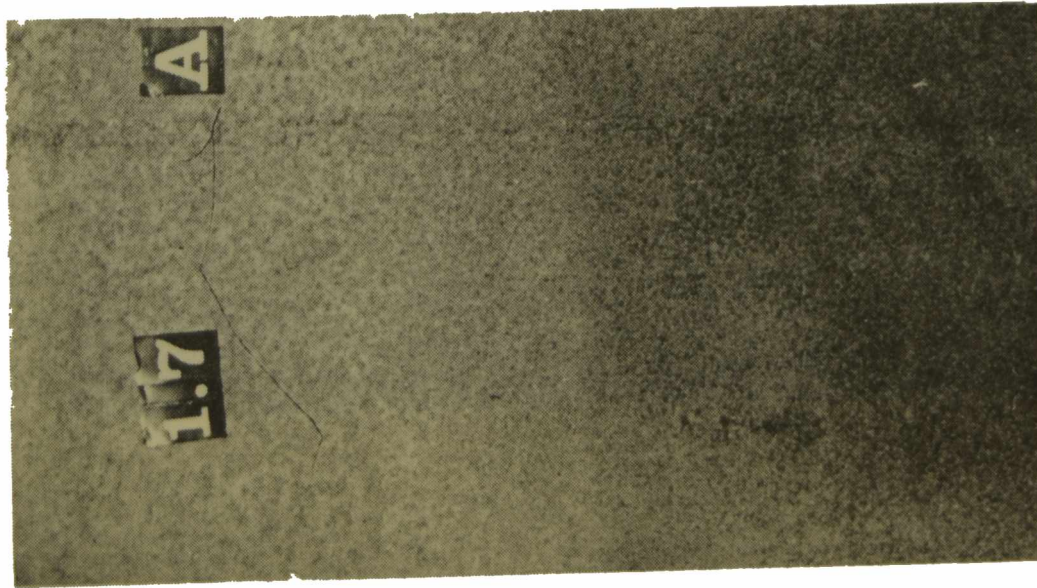


Fig. 6.- "Shop-primer" a base de caucho clorado 20 cP-silicromato básico de plomo; 12 meses de exposición en ambiente marino

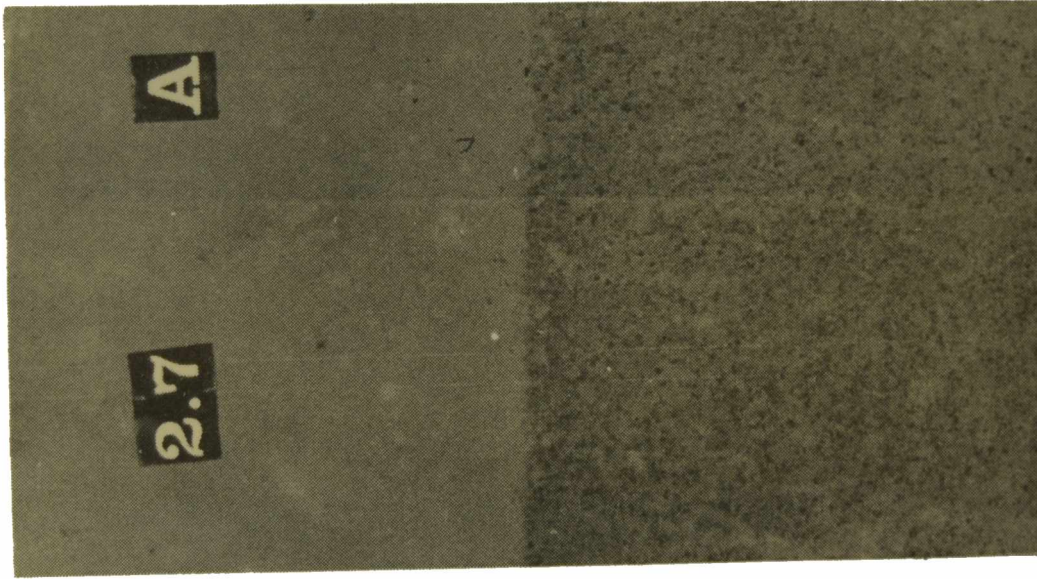


Fig. 7.- "Shop-primer" a base de caucho clorado 20 cP-barniz fenólico-silicromato básico de plomo; 12 meses de exposición en ambiente marino

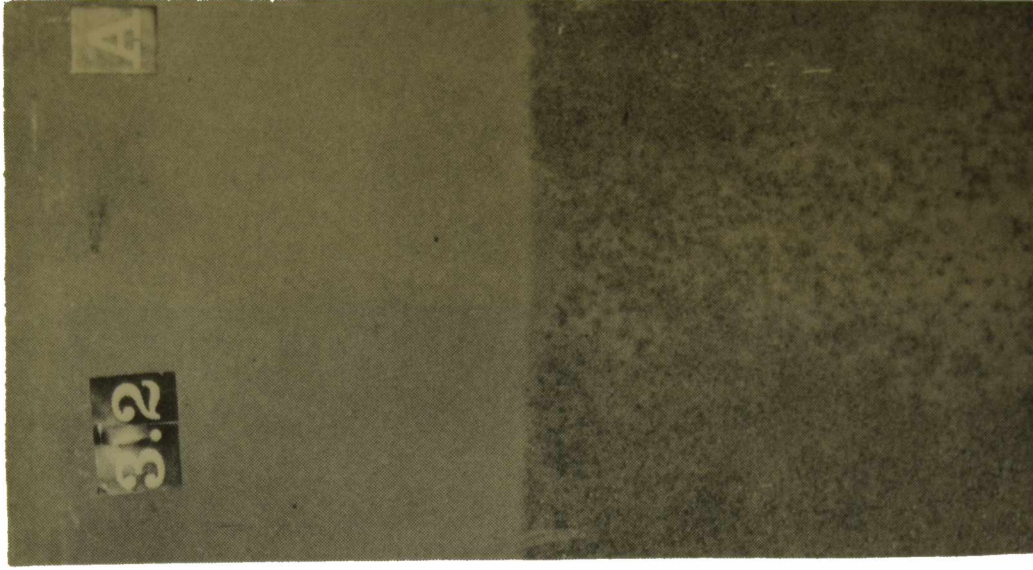


Fig. 8.- "Shop-primer" a base de resinas vinílicas-cromato de cinc; 12 meses de exposición en ambiente marino

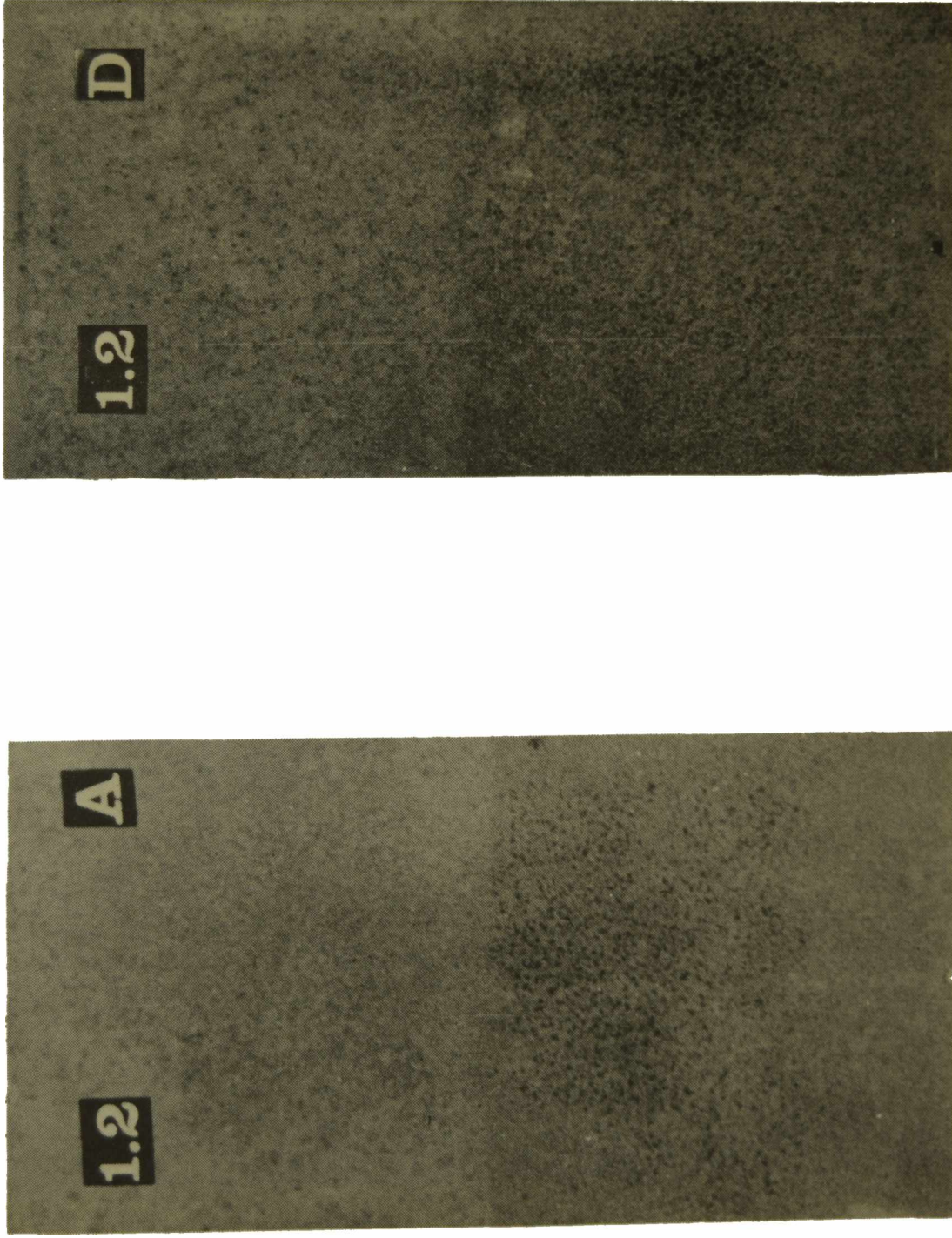


Fig. 9.- Influencia de la preparación de superficie. Panel arenado (A) y panel decapado-lijado (D); sobre ambos se aplicó el mismo "shop-primer". Exposición en ambiente marino.

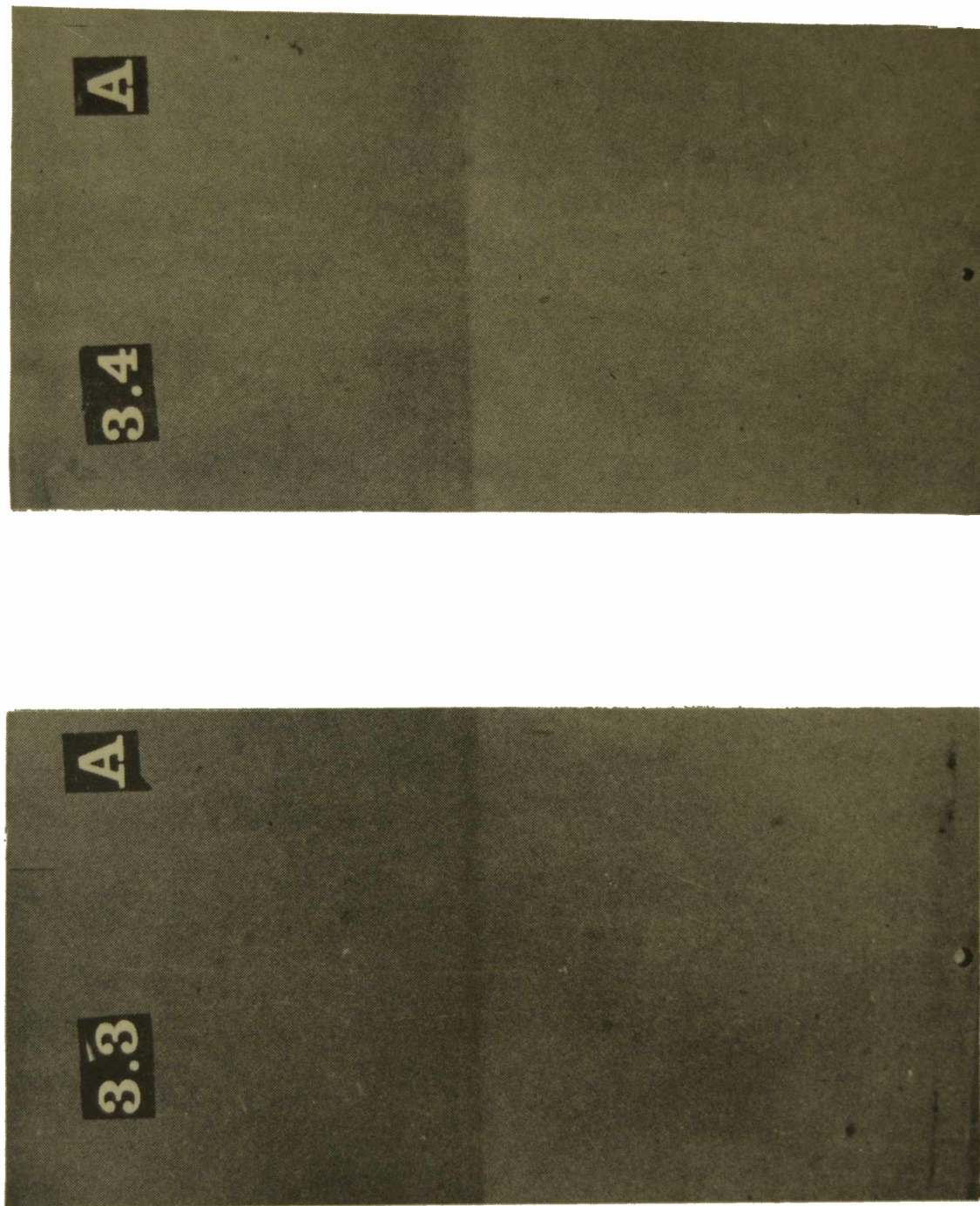


Fig. 10.- Estado de los paneles luego de 12 meses de exposición a la intemperie en ambiente semiindustrial; ligante vinílico y pigmentos inhibidores cromato de cinc (3.3) y tetroxicromato de cinc (3.4)

PROGRAMA DE COMPUTACION PARA EL CALCULO
DE FORMULACIONES DE PINTURA

ING. QUIM. JUAN J. CAPRARI* Y TCO. QUIM. JORGE F. MEDA

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

SUMMARY*

The formulation of paints requires calculations which, though simple enough from a mathematical point of view, can be quite complicated when a large number of formulations are involved demanding multiple operations and use of table references. When carried out manually, accuracy is always in doubt, so that frequent checks must be made in order to avoid propagation of error throughout the calculation.

With the introduction of small computers this task can now be performed in a rapid and orderly manner, with a considerable saving of time and the complete certainty of the results.

This paper deals with a programme which allows to make easily the calculations for paint formulation, applicable both to laboratory research or to bulk production.

Starting with the enter of data, this programme admits the employment of three options: a) conversion to volume of formulations entered in terms of weight; b) the adjustment of a formulation to a certain PVC (pigment volume concentration) and solids in volume required, keeping the relation between the raw materials of each group; c) make replacements of one compound by another in defined steps, maintaining at the same time a third component as a given percentage of the compound to be substituted.

Any of these choices may be exercised operating on a common matrix, since entry and outlet operations respond to a standard. In this way it is possible to obtain, with a basic programme structure, enlargements to other operations that may be required.

The physical constants of the compounds as soon as their function in the paint are to be found on external file, making not necessary enter them as data.

Since a large number of compounds may be handled it was necessary to select an adequate file scanning system. In this case 250 compounds are involved and exists the possibility of enlarging this number as also of cancelling some of those which are no longer used.

The three best known scanning methods are discussed (Sequential exploration, Binary exploration and Amble's algorithms) adopting finally the last one as it proves the more efficient.

In all cases the computer programme prints out the compounds divided into four groups (pigments, binders, solvents and additives) specifying the function of the compound within each group. The results are expressed by weight and by volume for the paint

and the dry film, being the weights normalized to 100 in all cases. Finally some paint data were printed out, such as PVC, solids by volume, pigment/binder ratio (by weight and by volume), density (assuming no interactions) and yield in terms of hiding power.

The programme has been described in BASIC language, usable with minicomputers of 24 Kbytes central memory which may be considered standard equipment in research laboratories and in the industry.

(*) Caprari, J. J. & Meda, J. F.- Computation programme for paint formulation and calculation. CIDEPINT-Anales, 1981, 29-55.

INTRODUCCION

La formulación de pinturas requiere un proceso de cálculo, que si bien es sencillo desde el punto de vista matemático (¹, ²), en la práctica y cuando debe realizarse sobre un gran número de formulaciones, resulta complicado, dado que exige muchas operaciones y consulta de tablas. Esta tarea realizada manualmente se vuelve también insegura y requiere verificaciones, ya que normalmente los errores se van propagando por el cálculo.

Con el desarrollo de los pequeños computadores de tercera generación, el cálculo puede realizarse en forma muy rápida y ordenada, lográndose un ahorro de tiempo considerable y una seguridad absoluta en los resultados.

A partir del ingreso de datos, este programa admite el uso de tres opciones, que permiten respectivamente: *transformar a volumen formulaciones ingresadas en peso; ajustar una formulación a un determinado PVC y contenido de sólidos en volumen, conservando la relación entre los ingredientes de cada grupo y realizar sustituciones de un compuesto por otro en etapas definidas, a la vez que se mantiene un tercer componente como un porcentaje dado del compuesto a reemplazar.*

Las opciones citadas pueden efectuarse operando sobre matrices comunes a cualquiera de ellas, ya que las operaciones de entrada y salida están ajustadas a un patrón. Esta situación permite, sobre una estructura básica de programa, realizar ampliaciones a otras operaciones que se puedan necesitar. Otra consideración que se efectuó, es que los requerimientos de memoria central se encuentren dentro de las posibilidades de las minicomputadoras, por lo que el programa descrito no supera los 16 kbytes de memoria usuario.

DESARROLLO DEL PROGRAMA

CLASIFICACION DE COMPUESTOS

El *esquema básico de clasificación* de compuestos adoptado, comprende la división de los mismos en cuatro grandes grupos, que se relacionan con su función en la pintura. Cada uno de es-

tos grupos está dividido en sub-clases que corresponden a una caracterización más específica (tabla I).

Dado que el total de sub-clases se ha fijado en 14, cualquier componente debe ser encasillado en alguna de estas categorías. Para que se respete este esquema al ser archivados los datos, éstos deben contener: el *nombre del compuesto*, su *categoría* y su *densidad*, de tal manera que, ingresando el nombre, el programa pueda extraer del archivo la densidad y la categoría correspondiente y por lo tanto ser reconocido como perteneciente a una clase y dentro de ella a una determinada sub-clase. La densidad será utilizada posteriormente en los cálculos.

Una consideración especial debe hacerse en el sentido de que algunos compuestos pueden presentar más de un modo de actuar, hecho muy común dentro de los disolventes, donde casi cualquiera puede ser considerado, según las características de la formulación, como disolvente propiamente dicho o como diluyente.

Este caso particular se soluciona introduciendo el compuesto en el archivo dos veces: una con el nombre solo, que es así reconocido como perteneciente a la sub-clase disolventes (tabla II, A-58) y otra con el nombre seguido de la sigla DIL que indica al programa que debe considerarse como diluyente (tabla II, A-108); esta partícula será eliminada en la etapa de impresión.

Otro caso de dualidad de acción sería el del óxido de cinc, que puede considerarse como un pigmento cubriente, como un anticorrosivo o como un tóxico de refuerzo (en pinturas antifouling) por lo que al introducir los datos debe hacerse como óxido de cinc CA o como óxido de cinc TOX. También estas palabras serán eliminadas, luego de su reconocimiento, por la rutina de impresión.

IMPRESION DE DATOS

En su comienzo el programa requiere se le informe la fecha y la designación del producto a formular, emitiendo el encabezamiento y requiriendo la introducción de datos (tipo y cantidad de cada componente) sin exigir para ello un determinado orden. A medida que ingresa cada dato es localizado en el archivo, obteniéndose la densidad y la categoría, que son almacenadas en las correspondientes variables (alfanumérica la primera y numérica las dos restantes).

Dichos datos completan tres matrices de 14 filas (una para cada categoría) por 4 columnas (máximo número de compuestos de cada categoría), conteniendo cada una de ellas los valores como A_{ij} (nombre del compuesto), B_{ij} (cantidades) y C_{ij} (volúmenes calculados), donde los subíndices i y j identifican respectivamente la categoría y el número del compuesto dentro de esa categoría. En

variables separadas se almacenan la suma de pesos y volúmenes y el número de compuesto de cada categoría, datos que pueden ser requeridos por el cálculo.

El diagrama de flujo que describe el procedimiento, es reproducido en la fig. 1.

ARCHIVOS

Dado que el número de compuestos puede llegar a ser relativamente grande, es necesaria una organización adecuada de búsqueda en los archivos. En este caso se trabaja con aproximadamente 250 compuestos y debe existir la posibilidad de ampliar el número de éstos e ir cancelando algunos que han dejado de utilizarse. Es decir, que se debe contar con un sistema dinámico y que reúna la condición de que el acceso a un dato del archivo se realice con la mayor eficiencia posible.

Los sistemas de gestión de archivos han sido un campo de gran interés en el ámbito de la computación, ya que el hecho de encontrarse los datos en un soporte externo ("floppy disk" en el caso descrito) significa que se debe depender para la búsqueda de un sistema electromecánico. Por lo tanto, el acceso a un dato del archivo es mucho más lento que los procesos que se realizan en la memoria central. Como consecuencia de lo mencionado precedentemente, los algoritmos de ordenamiento y búsqueda han recibido un gran impulso desde las primeras épocas de la computación.

Una acertada revisión del desarrollo de estos métodos fue realizada por Knuth ⁽³⁾, quien ejemplifica el caso de menor eficiencia, donde los datos se encuentran en forma desordenada y la búsqueda debe realizarse de manera *secuencial*, es decir desde el primer dato hasta el deseado; en este caso la búsqueda promedio representa la media aritmética de los valores almacenados.

Utilizando un método más eficiente, el de la *exploración binaria*, es posible acelerar el proceso ya que se tienen los datos ordenados alfabéticamente y se accede al centro del archivo, determinándose si el valor buscado es anterior o posterior al centro y nuevamente se busca en la mitad correspondiente, continuando el proceso hasta encontrar la palabra buscada o cerciorarse de que no se encuentra en el archivo.

En este caso el número promedio de accesos al archivo (N) está dado por la fórmula:

$$N = k - \{(2^k - k - 1)/n\}$$

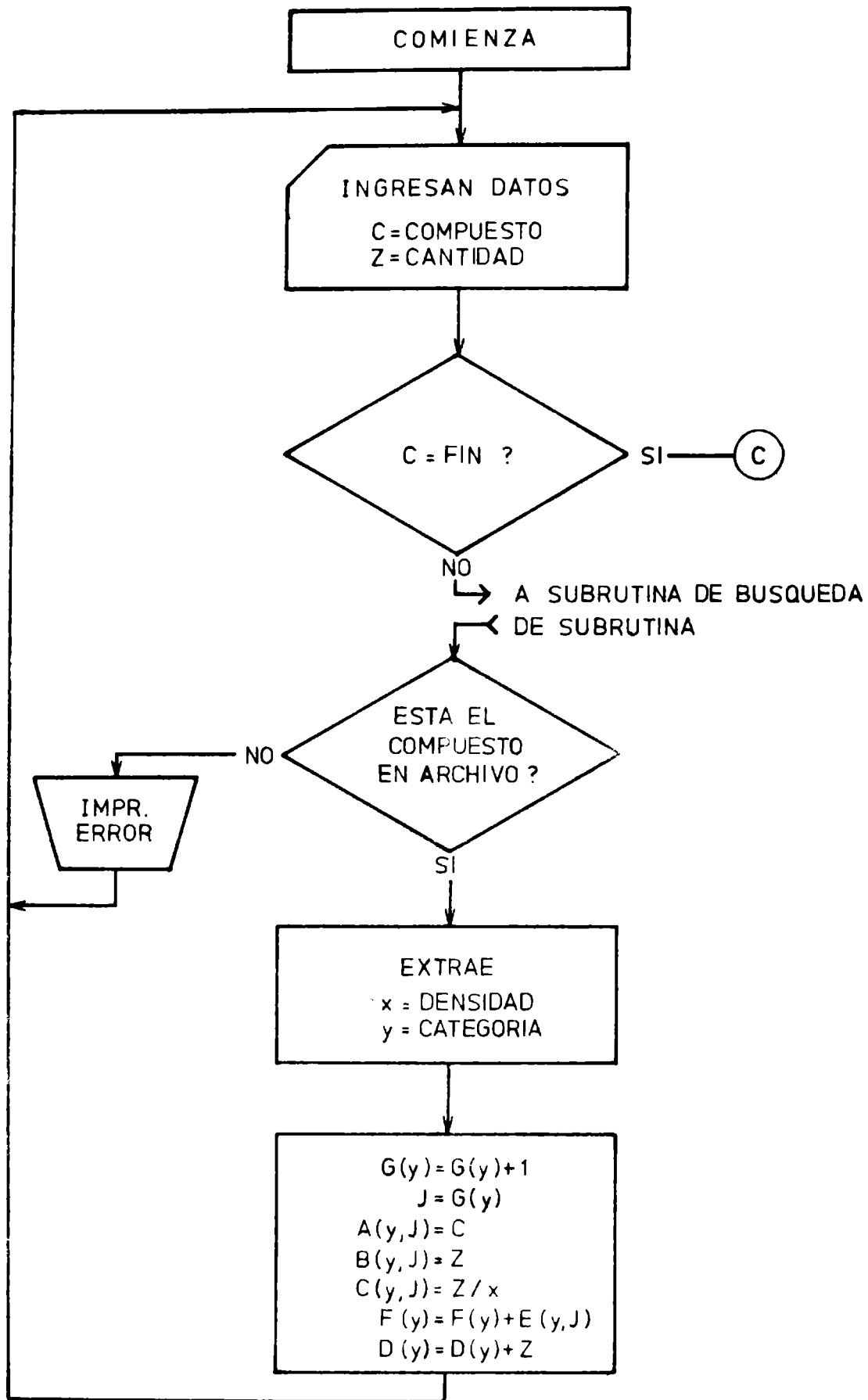


Figura 1.- Diagrama de flujo correspondiente al ingreso de datos

donde k representa el número de comparaciones para el caso más desfavorable. Ya que en cada acceso al archivo se desecha la mitad del mismo, k será el mínimo exponente entero tal que $2^k > n$. Como n es el tamaño de la tabla, cuando su valor es grande la exploración binaria es significativamente superior a la exploración secuencial.

Ambos métodos simulan formas humanas de consultar tablas o diccionarios, existiendo algoritmos mucho más eficientes. Uno de ellos es el desarrollado por Amble, que se adoptó en este trabajo y que utiliza la gran capacidad de una computadora para realizar cálculos rápidamente.

Para ello, a cada palabra se le asigna una dirección condensada que surge de la suma del valor numérico de las letras que la componen ($a = 1, b = 2, c = 3, \dots, z = 28$). Por ejemplo, al disolvente metil-etil-cetona (a ubicar dentro del archivo como MEK), se le asigna la dirección condensada 29, que surge de la suma $13 + 5 + 11$, valores correspondientes a las letras M, E y K, respectivamente.

Puede darse el caso que exista más de un compuesto cuya dirección condensada tenga dicho valor. En esta situación, el programa auxiliar de gestión de archivo, reordena los compuestos por orden alfabético a partir de la posición 29.

En la tabla II, puede verse parte del archivo. En este caso las direcciones condensadas han sido multiplicadas por 2 con el objeto de tener una mayor cantidad de posiciones libres. Puede notarse que existen varias colisiones (compuestos con igual dirección condensada); el programa de gestión de archivo las ha ordenado alfabéticamente de manera que si se busca *aluminio polvo*, se va a la posición que corresponde a su dirección condensada (48). Se encuentra ésta ocupada por *óxido cuproso*, continuando entonces hacia arriba hasta encontrarlo en la posición (46); obsérvese que el coeficiente de carga del archivo es bajo en la actualidad, ya que existen muchos lugares libres (49 al 57 entre *óxido cuproso* y MEK) y que en 19 palabras sobre 24 hay coincidencia entre su dirección condensada y su posición, por lo que exigen una sola búsqueda. De los 5 restantes, 4 serán ubicados en 2 accesos y 1 (*aluminio polvo*) en 3, por lo que en esta parte del archivo por ej., el promedio de búsquedas positivas es de 1,25 accesos.

Con el objeto de obtener una mayor claridad en lo mencionado precedentemente, se ha hecho imprimir a la computadora por separado, la densidad y la categoría, no obstante que en el archivo se encuentran de la siguiente manera: *óxido cuproso-5,79-3* y el carácter que delimita los tres componentes a separar es el signo (-).

En las posiciones 58 y 108 puede observarse el caso de un compuesto que pertenece, a una u otra clase según su función en la

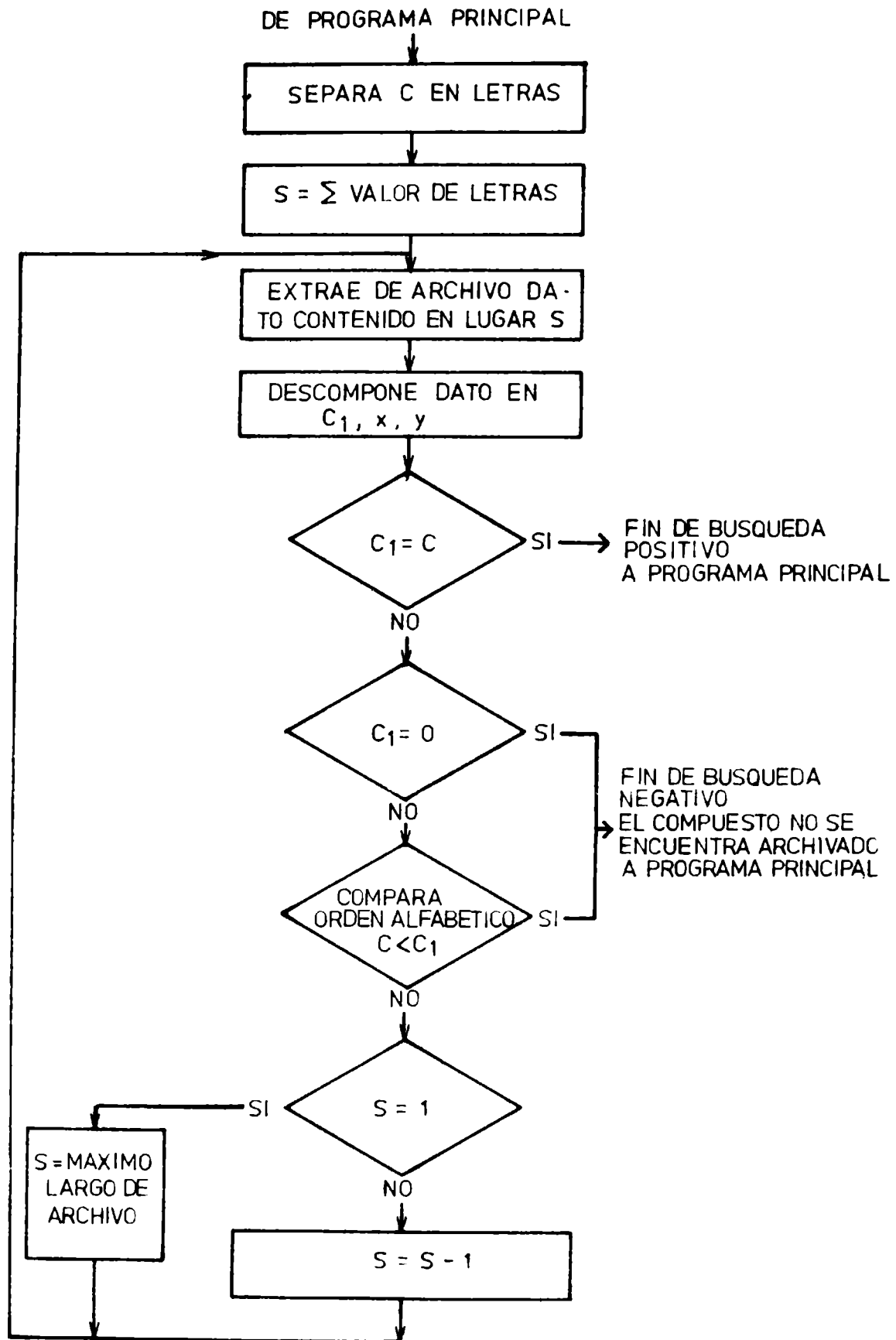


Figura 2.- Diagrama de flujo, del archivo y subrutina de búsqueda

formulación, como se expresó anteriormente.

SISTEMA DE BUSQUEDA

El sistema de búsqueda es inverso, es decir se obtiene la dirección condensada de la palabra a ubicar; si esa dirección está vacía, la palabra no se encuentra en el archivo; si está llena se realiza la comparación. En caso de que no coincida con la palabra buscada, se va a la posición anterior y así sucesivamente. La búsqueda termina positivamente con la ubicación de la palabra requerida, o negativamente, por encontrar una palabra de orden alfabético menor o un espacio en blanco. En el caso de una búsqueda infructuosa, el número promedio de sondeos ⁽³⁾ es:

$$1 + \{n/m + n(n-1)/m^2 + n(n-1)(n-2)/m^3 + \dots\}/2$$

Este número es siempre menor que $\{1 + 1/(1-\alpha)\}/2$, donde el coeficiente de carga $\alpha = n/m$ (siendo n el número de datos y m el número total de lugares disponibles en el archivo). Esto asegura que, con un coeficiente de carga igual a 0,8, se tendrá que efectuar en promedio menos de tres búsquedas, independientemente del tamaño n . Lógicamente el programa trabaja sobre un archivo ya ordenado según el algoritmo descrito y solamente utiliza la subrutina de búsqueda. Por lo tanto, todo lo que se refiera a la gestión de este archivo, ya sea el ingreso de nuevos compuestos o la cancelación de alguno existente, debe realizarse mediante un programa auxiliar.

Cada palabra tiene tres componentes que son: el *nombre del compuesto*, la *densidad* y el *número de la categoría* a que pertenece. Cada componente está delimitado por un caracter que permite a la computadora su separación; ésta, una vez que ha ubicado el compuesto por la primera componente (nombre) extrae la segunda y tercera (densidad y categoría) y las ingresa como constantes numéricas, para ser usadas en el programa.

El diagrama de flujo correspondiente a la subrutina de búsqueda puede verse en la fig. 2.

CALCULOS

Completadas las matrices, se puede requerir del programa la

realización de alguna de las opciones de cálculo establecidas.

a) *Transformación a volumen de formulaciones ingresadas en peso*

Esta opción requiere una sola operación, que es multiplicar la segunda y tercera matriz (que contienen respectivamente los pesos ingresados y los volúmenes correspondientes) por 100 dividido por un número igual a la suma de los pesos ingresados. De esta manera, los pesos quedan normalizados al 100 por ciento y los volúmenes son los correspondientes a dichos pesos.

Esta operación la realiza la rutina de impresión.

b) *Ajuste de formulaciones a una concentración de pigmentos en volumen (PVC) y sólidos en volumen (SV) dados*

En este caso interesa no sólo ajustar la formulación a una concentración de pigmento en volumen (PVC) y a unos sólidos en volumen (SV) especificados, sino también mantener una determinada relación de peso entre los componentes de cada clase. Los aditivos, en razón de la forma de cálculo adoptada, se introducen como la correspondiente fracción del peso total de sólidos.

c) *Ajuste de la concentración de pigmento en volumen (PVC)*

Para realizar el ajuste de la concentración de pigmento en volumen (PVC), se multiplican los pesos y volúmenes de los compuestos pertenecientes a las clases pigmento (I) y ligante (II) en las matrices correspondientes, por las constantes adimensionales K_I y K_{II} respectivamente.

El peso total de las clases citadas será el siguiente:

$$WP = K_I \sum_{j=1}^n wp_j \qquad WL = K_I \sum_{j=1}^n wl_j$$

donde:

WP = peso total de pigmentos correspondientes al nuevo PVC

wp_j = peso individual de los pigmentos ingresados

WL = peso total de ligante correspondiente al nuevo PVC

wl_j = peso de cada uno de los componentes del ligante ingresados

n = número de componentes considerados.

El valor de las constantes K_I y K_{III} se calcula mediante las fórmulas:

$$K_I = \frac{PVC}{V_{Pi}} \cdot 1 \text{ cm}^3$$

$$K_{III} = \frac{(1 - PVC)}{V_{Li}} \cdot 1 \text{ cm}^3$$

donde V_{Pi} = volumen total de los pigmentos ingresados

V_{Li} = volumen total de los componentes del ligante ingresados.

Debe aclararse que el valor de PVC utilizado está como fracción y que la multiplicación por 1 cm^3 se realiza al efecto de hacer adimensional la constante.

Los volúmenes totales de pigmentos y componentes del ligante correspondientes a los pesos citados precedentemente son:

$$V_p = PVC \cdot 1 \text{ cm}^3$$

$$V_L = (1 - PVC) \cdot 1 \text{ cm}^3$$

Como la clase aditivos debe ser un porcentaje del peso total de sólidos y éstos fueron ingresados como fracciones de peso, debe mantenerse la siguiente condición:

$$W = W_{Pi} + W_L + W \cdot K_{III}$$

donde W es el peso total de la fórmula luego del ajuste del PVC y K_{III} será:

$$K_{III} = - \frac{\sum_{j=1}^n a_j}{1 \text{ g}}$$

Como a_j representa las fracciones de peso de aditivos ingresados, entonces el peso total de la clase aditivos (W_A) estará dado por:

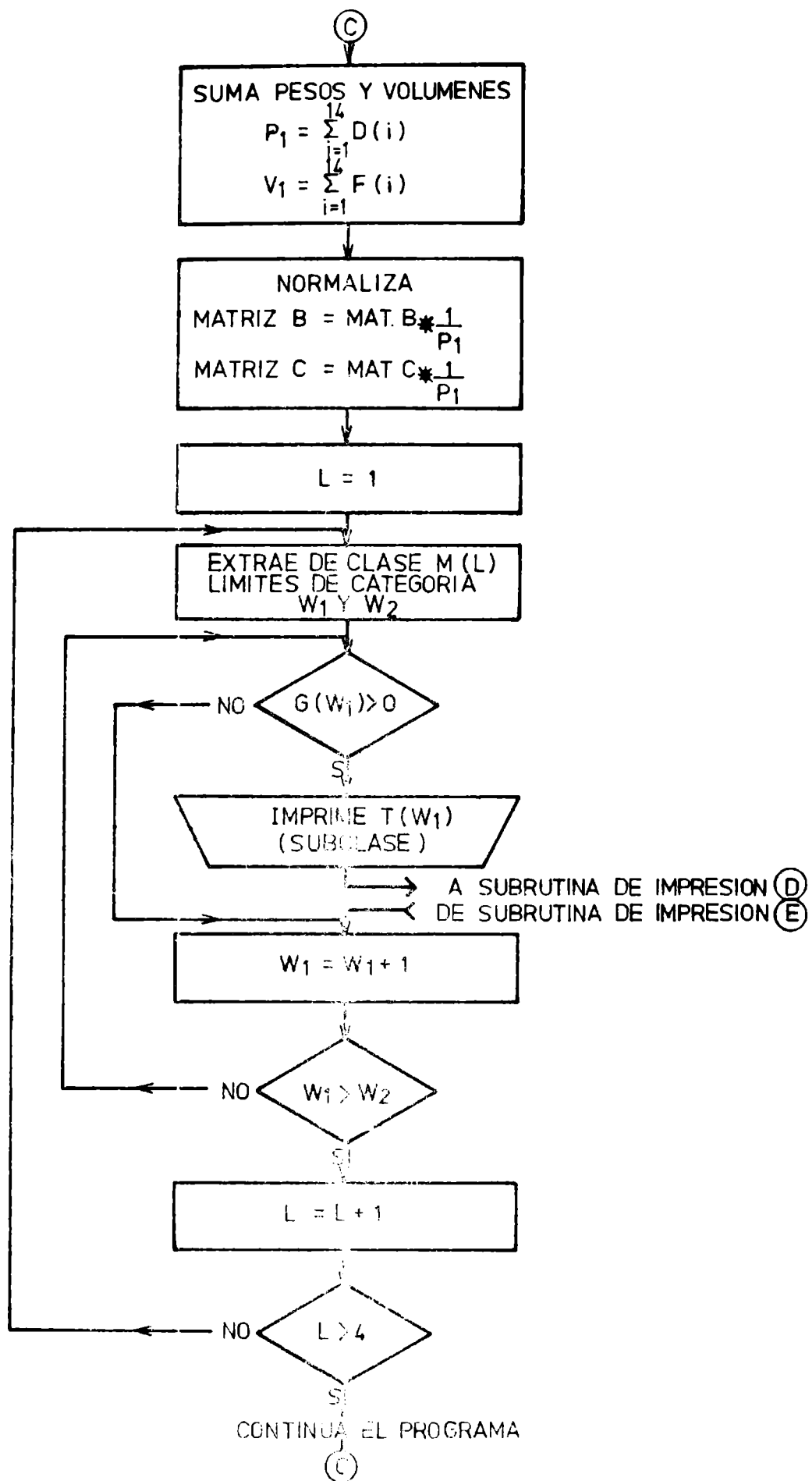


Figura 3.- Diagrama de flujo correspondiente a la opción de transformación a volumen de formulaciones ingresadas en peso

$$W_A = \frac{W_p + W_L}{1 - K_{III}} - (W_p + W_L)$$

Para que la suma total del peso de aditivos sea la que se indica en la fórmula anterior y cada aditivo tenga el volumen correspondiente a dicho peso, se multiplica en ambas matrices (pesos y volúmenes) cada aditivo por K_{IV}

$$K_{IV} = \frac{W_A}{\sum_{j=1}^n a_j}$$

El ajuste de los sólidos en volumen (SV) se realiza multiplicando en las dos matrices los sólidos (pigmentos, ligantes y aditivos), por la constante K_V :

$$K_V = \frac{SV}{V_p + V_L + V_A} \cdot 1 \text{ cm}^3$$

donde SV es la fracción de sólidos en volumen.

La clase disolventes debe ser multiplicada por K_{VI} , teniendo en cuenta que vd_j es el volumen correspondiente al peso ingresado de cada componente de esta clase:

$$K_{VI} = \frac{(1 - SV)}{\sum_{j=1}^n vd_j}$$

Obviamente en el programa, las ecuaciones presentadas están combinadas de tal manera que el cálculo se realiza en menos etapas.

d) *Variaciones en la concentración de compuestos dentro de una serie de fórmulas*

En este caso se requiere reemplazar un determinado peso de un compuesto por otro, en etapas prefijadas, disponiéndose de la alternativa de que un tercero sea un porcentaje fijo del compuesto considerado en primer término.

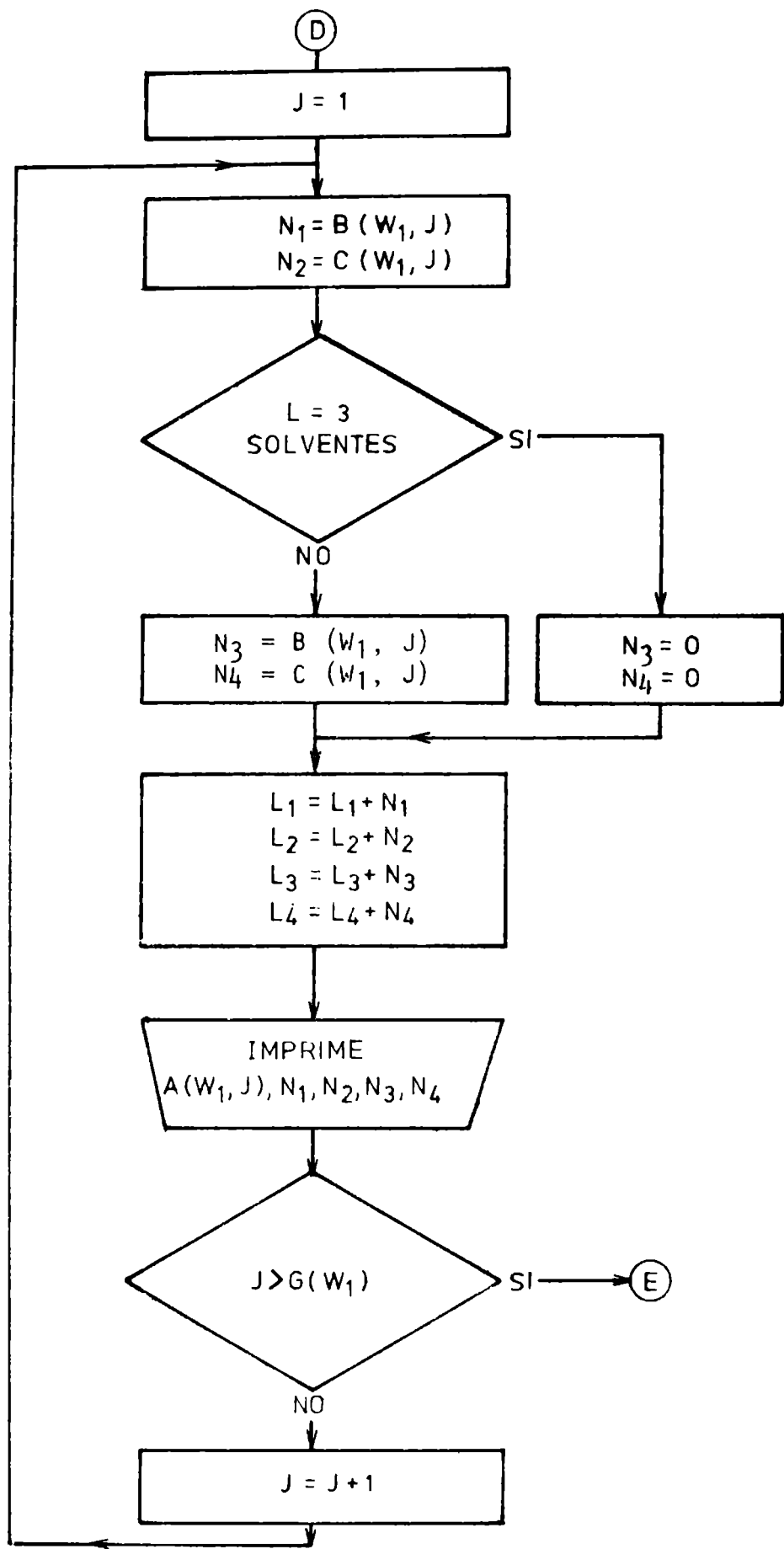


Figura 4.- Diagrama de flujo correspondiente a la subrutina de impresión

EJEMPLOS DE APLICACION

Este programa puede ser aplicado a tres formas de realizar una formulación: a título de ejemplo se presenta cada una de estas tres variantes, aplicadas a los mismos datos iniciales.

Sea una pintura anticorrosiva vinílica de la siguiente composición:

COMPUESTO	CANTIDAD (kg)
Tetroxicromato de cinc.....	8,0
Tiza.....	0,9
Oxido férrico.....	0,9
Resina VAGH.....	14,3
Fosfato de tricresilo.....	1,4
Metil etil cetona.....	32,1
Tolueno.....	21,9
Aceite de pino.....	0,4

Los compuestos fueron ingresados como:

Tetroxicromato de cinc.....	TETROXI CINC
Tiza.....	TIZA
Oxido férrico.....	OXIDO FERRICO
Resina VAGH.....	VAGH
Fosfato de tricresilo.....	FOS.TRI.CRES.
Metil etil cetona.....	MEK
Tolueno.....	TOLUENO DIL
Aceite de pino.....	ACEITE DE PINO

Si bien el ingreso de datos se realiza en este orden, pudo haberse utilizado cualquier otro, ya que la secuencia de impresión posterior, es independiente de la forma de introducción. Como puede observarse la suma total es distinta de 100, ya que el ajuste a dicho valor lo realiza el programa.

Empleando la opción de *transformación de formulaciones ingresadas en peso a volumen*, la salida de máquina puede ser vista en la tabla III. Nótese que la impresión se realiza por clases y subclases y que la subrutina correspondiente ha quitado la palabra DIL,

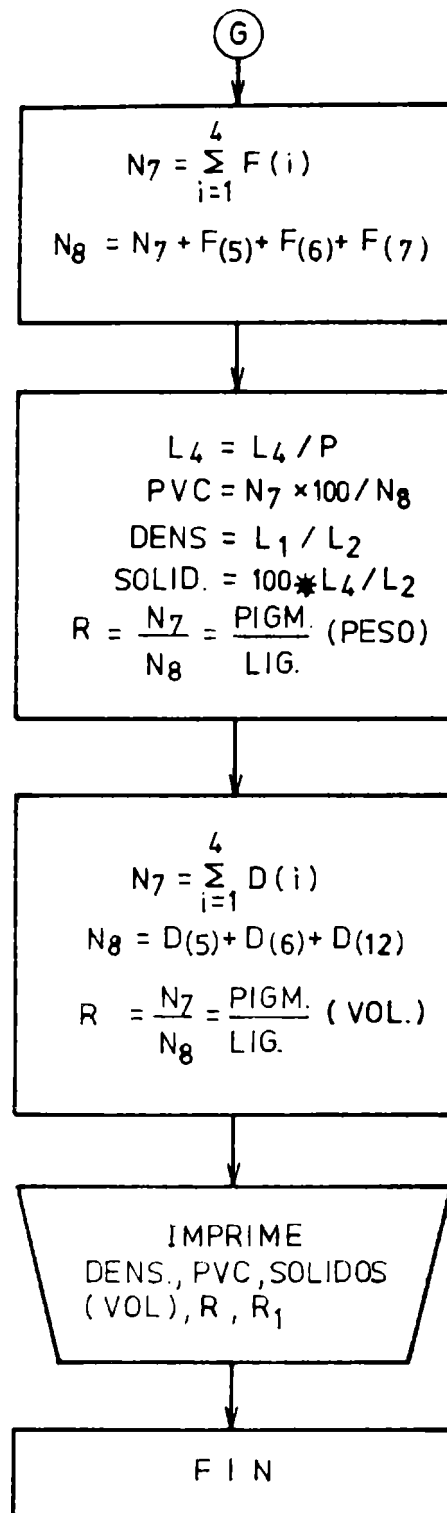


Figura 5.- Diagrama de flujo correspondiente a la obtención e impresión de parámetros de la formulación

que indicó al programa su inclusión en la subclase DILUYENTE, y MEK sin ninguna indicación, fue incluida en la categoría DISOLVENTE, ya que cualquiera de los compuestos citados puede ser incluido en una u otra clase según su función en la formulación. Otra característica aunque no ya técnica sino de presentación es que la subrutina coloca en plural los títulos o subtítulos que contengan más de un compuesto.

AJUSTE A UN PVC Y SV REQUERIDOS

Siempre trabajando con los mismos datos se requirió que la formulación anterior, que presentaba un PVC de 19,6 y SV igual a 18,29 fuera ajustada a PVC 30 y SV 25, conservando las relaciones originales entre los componentes de cada clase y que los aditivos representen el mismo porcentaje del total de sólidos. Los nuevos datos ingresados son sólo el PVC y SV.

La salida de máquina se muestra en la figura 3; si bien el PVC y SV deben ser los requeridos, no obstante, los valores han sido calculados posteriormente al ciclo de impresión, ya que no tiene mayor sentido anular esta parte del programa cuando se utiliza esta opción.

VARIACION DE COMPUESTOS DENTRO DE UNA SERIE DE FORMULAS

En este caso, luego del ingreso de datos, debe disponerse de la siguiente información: nombre del compuesto a reemplazar, nombre del compuesto reemplazante, por ciento de compuesto que se quiere reemplazar cada vez, número de veces que se quiere realizar la operación y si se requiere, nombre de un tercer compuesto y porcentaje en que debe encontrarse respecto del primero. Con esta información las matrices con su subrutina de impresión, forman parte de un ciclo iterativo que se reitera el número de veces indicado y donde cada vez se realizan los reemplazos requeridos y se imprimen los resultados correspondientes.

Aplicando esta opción a los datos del ejemplo, la computadora solicita:

- a) nombre del compuesto a reemplazar; se indica TETROXI CINC;
- b) nombre del compuesto reemplazante; se ingresa TIZA;
- c) porcentaje en que se harán los reemplazos; dato ingresado: 10
- d) número de veces que se quiere realizar la operación; dato ingresado: 3;
- e) nombre de un tercer compuesto; OXIDO FERRICO;
- f) porcentaje en el que debe mantenerse respecto al primero: 100.

Se realizan así los reemplazos requeridos dando lugar a las tres fórmulas que se presentan en las tablas IV, V y VI

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. Williams D. M. and Bacchetta V. L.- Journal of Paint Technology, 39, n° 508, 267 (1967).
2. Philadelphia Society for Paint Technology.- J. of P. Tech., 41, n° 528, Jan (1969).
3. Knuth D. E.- Investigación y Ciencia, n° 9, Jun (1977).

T A B L A I

Clase	Subclase	Categoría
PIGMENTO I	cubriente	1
	extendedor	2
	tóxico	3
	anticorrosivo	4
LIGANTE II	aceite	5
	resina	6
	plastificante	7
SOLVENTE III	disolvente	8
	diluyente	9
ADITIVO IV	humectante	10
	gelante	11
	secante	12
	emulsionante	13
	aditivos varios	14

TABLA II. PARTE DEL ARCHIVO

38	38	BIOXIDO TITANIO	3.900	1
46	48	ALUMINIO POLVO	2.700	4
47	48	CASTOR OIL DESH.2-3	0.950	5
49	48	OXIDO CUPROSO	5.790	3
58	58	MEK	0.806	7
59	60	AGUA	1.000	7
56	66	DIDP	0.968	12
57	69	PR 217	1.165	6
58	69	UAGD	1.390	6
70	70	MIBK	0.802	7
72	72	OXIDO DE ANTIMONIO	5.750	10
75	76	UAGH	1.368	6
79	79	UMCA	1.350	6
90	90	AMCM-2	1.300	6
91	92	AMCM-2	1.350	6
92	92	UMCC	1.340	6
98	99	LMS 4500	1.090	6
99	99	AR 5 LM	1.073	6
99	99	SOJA	0.924	6
92	92	UMCH	1.360	6
94	94	UYHH	1.360	6
102	102	BARITA	4.450	10
109	109	MEK DIL	0.806	10
110	110	AGUA DIL	1.000	10

Referencias: A-dirección de archivo; B-dirección condensada;
C-compuesto; D-densidad; E-categoría

**TABLA III. TRANSFORMACION DE FORMULACIONES INGRESADAS DE PESOS
A VOLUMENES**

****CIDEPINT****

DESIGNACION: ANTICORROSIVA VINILICA

	PINTURA		PELICULA	
	Peso	Volumen	Peso	Volumen
PIGMENTOS =====				
Extendedores -----				
OXIDO FERRICO	1.12	0.22	3.45	0.68
TIZA Anticorrosivo	1.12	0.41	3.45	1.29

TETROXI CINC	10.04	2.83	39.92	8.73
LIGANTES =====				
Resina -----				
UAGH Plastificante	17.92	12.99	55.23	39.73

FOS. TRI. OPRES.	1.75	1.32	5.40	4.05
SOLVENTES =====				
Disolvente -----				
MEK	49.19	49.76	9.00	9.00

Diluyente -----				
TOLUENO	27.45	31.59	9.00	9.00
ADITIVO =====				
Adit. Manios -----				
ACEITE DE PINO	9.50	9.54	1.55	1.66

TOTAL	100.00	99.56	100.00	56.14

PARAMETROS DE ESTA FORMULACION

P.U.C. % = 19.6

RELACION PIGMENTO/LIGANTE (V/V) = 1/0.24

RELACION PIGMENTO/LIGANTE (P/P) = 1/0.62

DENSIDAD (PINTURA HUMEDA) g/cc = 1.00

SOLIDOS (EN VOLUMEN) % = 18.29

TABLA IV. AJUSTE A UN PVC Y SOLIDOS EN VOLUMEN REQUERIDOS

****CIDEPINT****

DESIGNACION: ANTICORROSIVA VINILICA

	PINTURA		PELICULA	
	Peso	Volumen	Peso	Volumen

PIGMENTOS				
=====				
Extendedores				

OXIDO FERRICO	2.89	0.41	4.70	0.92
TIZA	2.89	0.77	4.70	1.74
Anticorrosivo				

TETROXI CINC	18.70	5.28	42.07	11.98

LIGANTES				
=====				
Resina				

MACH	19.84	17.69	42.91	38.28
Plastificante				

FOS. TRI. CRES.	1.85	1.40	4.18	3.14

SOLVENTES				
=====				
Disolvente				

MEK	32.97	40.91	0.00	0.00
Diluyente				

TOLUENO	22.57	25.97	0.00	0.00

ADITIVO				
=====				
Adit. Manios				

ACEITE DE PINO	0.69	0.73	1.54	1.65

TOTAL	100.00	89.15	100.00	50.13

PARAMETROS DE ESTA FORMULACION

P.V.C. % = 30

RELACION PIGMENTO/LIGANTE (P/L) = 140.43

RELACION PIGMENTO/LIGANTE (P/P) = 111.09

DENSIDAD (PINTURA HUMEDA) g/cc = 1.12

SOLIDOS (EN VOLUMEN) % = 24.99

TABLA V. SUSTITUCION DE COMPUESTOS EN ETAPAS. PRIMERA ETAPA

****CIDEPINT****

DESIGNACION: ANTICORROSIVA VINILICA

	PINTURA		PELICULA	
	Peso	Volumen	Peso	Volumen

PIGMENTOS				
=====				
Extendedores				

OXIDO FERRICO	2.96	0.58	9.13	1.90
TIZA anticorrosivo	2.96	1.10	9.13	3.38

TETROXI CINCO	6.36	1.79	19.57	5.35

LIGANTES				
=====				
Resina				

URGH Plastificante	17.92	12.89	55.23	39.74

FOS. TRI. CRES.	1.75	1.32	5.39	4.06

SOLVENTES				
=====				
Disolvente				

MEK	40.10	49.76	0.00	0.00

Diluyente				

TOLUENO	27.45	31.59	0.00	0.00

ADITIVO				
=====				
Adit. Varios				

ACEITE DE PINO	0.50	0.53	1.54	1.65

TOTAL	100.00	99.55	100.00	55.16

PARAMETROS DE ESTA FORMULACION

P.V.C. % = 19.5
 RELACION PIGMENTO/LIGANTE (O/W) = 1/0.24
 RELACION PIGMENTO/LIGANTE (P/P) = 1/0.62
 DENSIDAD (PINTURA HUMEDA) g/cc = 1.00
 SOLIDOS (EN VOLUMEN) % = 19.29

TABLA VI. SUSTITUCION DE COMPUESTOS EN ETAPAS. SEGUNDA ETAPA

****CIDEPINT****

DESIGNACION: ANTICORROSIVA VINILICA

	PINTURA		PELICULA	
	Peso	Volumen	Peso	Volumen

PIGMENTOS				
=====				
Extendedores				

OXIDO FERRICO	2.35	0.46	7.24	1.42
TIZA	2.35	0.87	7.24	2.68
Anticorrosivo				

TETROXI CINC	7.58	2.14	23.35	6.60

LIGANTES				
=====				
Resina				

UAGH	17.92	12.89	55.24	39.74
Plastificante				

FOS. TRI. CRES.	1.75	1.32	5.39	4.06

SOLVENTES				
=====				
Disolvente				

MEK	48.18	49.76	0.00	0.00
Diluyente				

TOLUENO	27.45	31.59	0.00	0.00

ADITIVO				
=====				
Adit. Varios				

ACEITE DE PINO	0.50	0.57	1.54	1.65

TOTAL	100.00	99.56	100.00	55.15

PARAMETROS DE ESTA FORMULACION

P.U.C. % = 19.5

RELACION PIGMENTO/LIGANTE (P/L) = 110.24

RELACION PIGMENTO/LIGANTE (P/P) = 110.62

DENSIDAD (PINTURA HUMEDA) g/cc = 1.100

SOLIDOS (EN VOLUMEN) % = 18.29

TABLA VII. SUSTITUCION DE COMPUESTOS EN ETAPAS. TERCERA ETAPA

****CIDEPINT****

DESIGNACION: ANTICORROSIVA VINILICA

	PINTURA		PELICULA	
	Peso	Volumen	Peso	Volumen
PIGMENTOS =====				
Extendedores				
OXIDO FERRICO	1.74	0.34	5.34	1.05
TIZA	1.74	0.64	5.34	1.98
Anticorrosivo				
TETROXI CINC	8.80	2.49	27.15	7.67
LIGANTES =====				
Resina				
UAGH	17.92	12.89	55.24	39.74
Plastificante				
FOS. TRI. CRES.	1.75	1.32	5.39	4.06
SOLVENTES =====				
Disolvente				
MEK	40.10	49.76	0.00	0.00
Diluyente				
TOLUENO	27.45	31.59	0.00	0.00
ADITIVO =====				
Adit. Manios				
ACEITE DE PINO	0.50	0.53	1.54	1.65
TOTAL	100.00	99.56	100.00	56.15

PARAMETROS DE ESTA FORMULACION

P.V.C. % = 19.6
 RELACION PIGMENTO/LIGANTE (V/V) = 1/0.24
 RELACION PIGMENTO/LIGANTE (P/P) = 1/0.63
 DENSIDAD (PINTURA HUMEDA) g/cc = 1.00
 SOLIDOS (EN VOLUMEN) % = 18.26

PRELIMINARY SHIPS' TRIALS OF
CHLORINATED RUBBER ANTIFOULING PAINTS*

DR. VICENTE J. D. RASCIO**, ING. QUIM. CARLOS A. GIUDICE***,
ING. QUIM. JUAN CARLOS BENITEZ Y TCO. QCO. MARIO A. PRESTA

- * Trabajo realizado con la contribución económica de los organismos patrocinantes del Centro y con subsidio del SENID (Servicio Naval de Investigación y Desarrollo). Comunicación presentada al V Congreso Internacional de Corrosión Marina e Incrustaciones Biológicas, Barcelona, España, mayo de 1980.
- ** Director del CIDEPINT; Miembro de la Carrera del Investigador del CONICET y del Comité International Permanent pour la Recherche sur la Préservation des Matériaux en Milieu Marin (COIPM).
- *** Responsable del Area Plata Piloto del CIDEPINT y Miembro de la Carrera del Investigador de la CIC.

SUMMARY*

This research had as its chief target prolongation of intervals of drydocking normally required for maintenance control of corrosion and fouling.

In previous stages, the authors have developed antifouling oleoresinous formulations of high toxicity. The present work was aimed to obtain effective antifouling paints based on a chlorinated rubber binder.

Two series of ships' trials were planned applying the paints on the hull of destroyers of the Argentine Navy.

Different Rosin WW/chlorinated rubber ratios (1/1 and 2/1, by weight) were tested to establish the best matrix solubility in sea water. Also the importance of the total toxicant content on the bioactivity of the film, the toxicant/extender ratio and the use of different plasticizers were other parameters studied.

The tested paints were applied over oleoresinous anticorrosive systems, with and without intermediate paints (phenolic varnish-chlorinated rubber type).

Variables of hull painting are the location of the panels in the ships, the time of immersion and the number of periods of high settlement (spring-summer) included in the tests.

The chlorinated rubber antifouling paints studied in this paper were all of the soluble matrix type. The dissolution of Rosin WW was regulated by the presence of chlorinated rubber and the plasticizer (tricresyl-phosphate, chlorinated paraffin or chlorinated biphenyl) allows the release of toxic material and its action on the animal and vegetable organisms of fouling.

It will be noticed that:

a) The different solubility of the matrices does not influence on the bioactivity of the tested paints, in the experimental conditions considered.

b) The amount of bioactive material which varies largely in the different samples of each series (between 50 and 10 per cent, by weight) does not influence on the fouling attachment. The paints with minimum toxicant content were practically not fouled after immersion periods from 9 to 23 months.

c) The plasticizers used allow to obtain antifouling products with similar behaviour, for the tested toxicant levels and matrix

solubilities.

Some of the antifouling paints tested show poor adhesion at the end of the immersion period, when applied over the oleoresinous anticorrosive paint employed by the Navy. For this reason, in a second series of experiments, an intermediate coat was used.

The results obtained show that the useful life of the paints can be extended well beyond two years, comprise up to three periods of intense fouling attachment in temperate waters. Raft tests carried out previously would seem to confirm this possibility.

It is important to establish that in the case of soluble matrix antifouling paints, durability is proportional to film thickness. In our experiences, thickness of the antifouling films ranged between 80 and 100 μm . The thickness of the coats could be increased modifying the thixotropic characteristics of the paints.

* Rascio, V., Giudice, C. A., Benítez, J. C. and Presta, M.- Preliminary ships' trials of chlorinated rubber antifouling paints. CIDEPINT-ANALES, 1981, 57-73.

INTRODUCTION

Up to now, antifouling paints have been the most adequate method of controlling the settlement of organisms on ships'hulls.

In practice, their main drawback is the loss of toxicant that takes place during navigation and which does not have an effective action on fouling, as this adheres only when the ship is anchored in port or when it navigates at speeds below 4-5 knots. For this reason it has not been possible so far to obtain products whose effectiveness endures for periods of more than two or three years. This protection period is shorter than that of modern anti-corrosive painting systems for the underwater part of the hull.

The enlargement of the intervals between drydockings and the maintaining of vessels free from corrosion and fouling problems are the current targets of technological research in this subject.

In previous stages the authors have developed antifouling formulations of the oleoresinous type of high toxicity. They were determined by means of tests on ships (¹, ²) and experimental rafts (³, ⁴, ⁵).

The studies currently underway are aimed to obtain antifouling paints based on a chlorinated rubber binder, which show not only great effectiveness and bioactivity, but also excellent adhesion on marine anticorrosive primers prepared with different pigments.

Chlorinated rubber resin is being now used in the paint industry particularly, because the film, when correctly plasticized, has excellent resistance to chemical agents, the paints are easy to apply and the film dries quickly. In the case of anticorrosive formulations, chlorinated rubber paints provide an excellent barrier effect against water and oxygen.

VARIABLES STUDIED

On the basis of previously obtained results on panels exposed on experimental rafts (⁶), two series of tests were planned, the first one on the hulls of three destroyers and the second on

two ships, a light destroyer and a destroyer.

This preliminary report refers only to the results of the first series of tests.

Paints of different chlorinated rubber/Rosin WW ratios were tested mainly to establish the solubility of the matrix in sea water, the importance of the total toxicant content on the bioactivity of the film, the toxicant/extender ratio and the use of different plasticizers.

In order to reduce the test variables to a minimum, four of the vessels used were destroyers of the same type, which have similar operational and speed characteristics and navigation and port anchoring periods. On the other hand, the light destroyer is a vessel that navigates during shorter periods.

The aforementioned vessels are usually anchored at Belgrano's Harbour (38°58' S, 62°06' W) and navigate in the South Atlantic. The light destroyer is usually anchored at Mar del Plata's Port (38°08' S, 57°31' W) and is a support vessel for the ships and submarines that operate from the latter harbour.

The tested paints were applied over oleoresinous anticorrosive systems, with and without the use of intermediate paint (phenolic varnish-chlorinated rubber type).

1. COMPOSITION VARIABLES

a) Toxicant content

Cuprous oxide was used as fundamental toxicant; zinc oxide was employed as reinforcing toxicant in all the samples.

The cuprous oxide content in the different formulations (table 1) varies between 54,4 and 10,9 per cent, w/w, on the paint. Four of the samples have high toxicant level (paints 1, 2, 6, 7 of each series), another four can be considered as having a medium level of bioactive material (samples 3, 4, 8, 9). Finally, the samples 5 and 10 are of low content.

b) Extender content

Reduction of toxicant was carried out using an extender. Calcium carbonate (whiting) was employed due to the excellent results obtained in previous experiments (1, 2, 7, 8). The different formulations have whiting contents which vary between 0 and 48 per cent, w/w, on the paint. Extender and zinc oxide were milled during 24 hours and cuprous oxide only 3 hours.

TABLE I.- COMPOSITION OF THE ANTIFOULING PAINTS TESTED (g/100 g)

Paints*.....	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Cuprous oxide....	54,4	43,5	32,6	21,7	10,9	54,7	43,7	32,8	21,9	10,9
Zinc oxide.....	5,4	4,3	3,3	2,2	1,1	5,4	4,4	3,3	2,2	1,1
Calcium carbonate	-	12,0	23,9	35,9	47,8	-	12,0	24,0	36,0	48,1
Plasticizer**....	3,9	3,9	3,9	3,9	3,9	3,9	3,9	3,9	3,9	3,9
Binder (solids)..	13,4	13,4	13,4	13,4	13,4	13,5	13,5	13,5	13,5	13,5
Solvents.....	22,9	22,9	22,9	22,9	22,9	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5

* Paints 1/5, Rosin WW/chlorinated rubber ratio 1/1; paints 6/10, Rosin WW/chlorinated rubber 2/1

** Tricresyl-phosphate (ARA "Bouchard", samples 1/10); chlorinated paraffin 42 per cent (ARA "Stor-
ni, paints 11/20); chlorinated biphenyl (ARA "Seguí", paints 21/30).

c) Matrix solubility

The bioactivity of the antifouling paints is based on the solubility of Rosin WW in sea water of pH 8,0-8,2. As a result of this dissolution a thin layer with high toxicant concentration is formed closely connected with the painted surface, that is lethal to fouling organisms.

The dissolution speed of Rosin WW is controlled in our formulations by using chlorinated rubber 20 cP adequately plasticized. Rosin WW/chlorinated rubber 1/1 and 2/1 ratios have been tested (paints 1 to 5 and 6 to 10, respectively, in each series). The last ratio is the one that provides the matrix of highest solubility.

d) Influence of the type of plasticizer

The chlorinated rubber films were very brittle and have poor adhesion, thus it is necessary to incorporate plasticizers in the formulations.

The type and chemical characteristics of the plasticizer can influence the following properties: flexibility, chemical resistance of the film, permeability to water and oxygen, etc. Referring to antifouling paints only flexibility is important, thus allowing the use of different types of plasticizers.

The paints of the first series (ARA "Bouchard") were plasticized with tricresyl-phosphate; chlorinated paraffin 42 per cent was used in the second series (ARA "Storni") and chlorinated biphenyl in the third series (ARA "Seguí"). Tricresyl-phosphate can be considered as a saponifiable type plasticizer; the other two are of the inert type.

All the plasticizers employed are compatible with the two resins used in the formulations (Rosin WW and chlorinated rubber).

It is necessary to point out that the chlorinated biphenyl is a toxic substance. It was employed in this work considering the scientific aspect and the authors wish to make clear that they do not promote its use.

2. VARIABLES OF HULL PAINTING

a) Selected vessels and location of the panels

The tests which are subject matter of this report were carried out on the aforementioned destroyers (ARA "Bouchard", "Storni" and "Seguí").

As it was previously mentioned, the ARA "Bouchard" navigated during the experimental period in the South Atlantic. It was

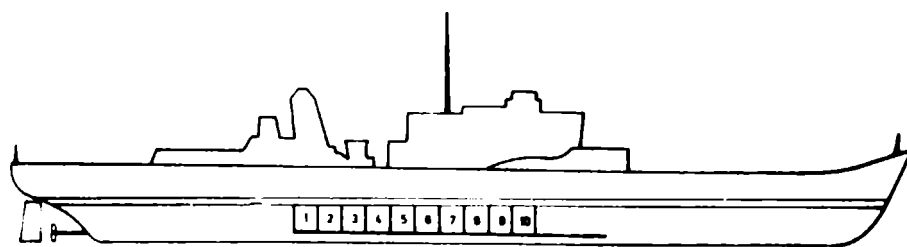


FIG. 1.—Order of the panels painted on the starboard side of the destroyer ARA "Bouchard" (plasticizer tricresyl-phosphate) and "Storni" (plasticizer chlorinated paraffin).

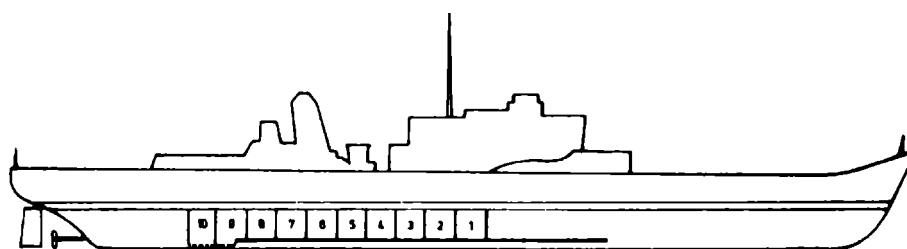


FIG. 2.—Order of the panels painted on the starboard side of the destroyer ARA "Seguí" (plasticizer chlorinated byphenil).

normally anchored at Belgrano's Harbour besides spending approximately 20 days in a port of Brazil, an area where fouling is very aggressive. The other two destroyers also navigated during rather long periods and the rest of the year remained anchored at Belgrano's Harbour.

The paint samples were placed inversely on both sides of the hull of the destroyer (port-side and starboard side). The panels so prepared covered an area of approximately 200 square meters, i.e. 10 square meters for sample.

In all the cases the application was made from the water line to the anti-roller wings. Figures 1 and 2 show the location of the painted panels on the vessels.

b) *Experimental periods*

The immersion periods of the three destroyers are shown in table II. Their length depends exclusively on the dates set by the Navy for drydocking. Normally this operation is carried out every 18-24 months. It can happen, however, that a test may have to be interrupted before the target date due to the necessity of emergency repairs. This happened in the case of the ARA "Storni", whose tests only lasted 9 months.

The destroyer ARA "Seguí", because of similar circumstances, was able to be inspected on two opportunities, 9 and 18 months af-

ter starting the test.

The ARA "Bouchard" was observed after a 23 months immersion period.

The periods of intense fouling included in each tests are also shown in table II.

T A B L E I I
IMMERSION PERIODS OF THE DIFFERENT SHIPS

	<i>Starting date</i>	<i>Completion time</i>	<i>Immersion time (months)</i>	<i>Period of intense fouling (summer)</i>
Destroyer ARA "Bouchard" ...	September 1977	August 1979	23	2
Destroyer ARA "Storni"	December 1977	August 1978	9	1
Destroyer ARA "Seguí", 1st check-up	March 1978	December 1978	9	—
Destroyer ARA "Seguí", 2nd check-up	March 1978	September 1979	18	1

PREPARATION OF THE PAINTS

The paints were prepared on a pilot plant scale using ball mills with jars of 28 liter of capacity for the dispersion of the toxicants in the binders.

Binders preparation was carried out dissolving Rosin WW and chlorinated rubber in adequate solvents and incorporating the required quantities of plasticizers to ensure good flexibility of the film.

RESULTS OBTAINED

The chlorinated rubber antifouling paints studied in this report were all of the soluble matrix type. The dissolution of Rosin WW was regulated by the presence of chlorinated rubber and the plasticizer allows the release of the toxic material and its action on the animal and vegetable organisms of fouling.

The leaching rate of the antifouling paint will be greater as the matrix becomes more soluble, but the service durability of the paint will be shorter. It is important to remark that once the necessary toxicant solubility is achieved, the leaching rate of the paint must be kept constant while toxicant reserves remain in the film. Environmental conditions are very important because a reduction in the pH of sea water can affect the solubility of Rosin WW and thus block the normal action of the antifouling formulation.

Service trials, especially on ships with long periods of navigation, ensure that the paints will be maintained in areas of low contamination which assure their normal solubilisation and the elimination of insoluble rests of the matrix (i.e. chlorinated rubber resin skeleton) or the reaction products between Rosin WW and calcium and magnesium salts present in sea water.

The above considerations explain the uniformity of the results obtained even for different toxicant concentration and experimental periods of immersion ranging from 9 to 23 months.

Except paint 20, applied on the port-side of the destroyer ARA "Storni" (settlement 1-2) in all the cases the fouling records were 0 (without settlement), 0-1 (very rare) and 1 (rare) (tables III and IV).

It will be noticed that:

a) The different solubility of the matrix (Rosin WW/chlorinated rubber ratios 2/1 and 1/1) does not influence the bioactivity of these products in the experimental conditions and all the paints have an adequate initial and constant leaching rate.

b) The amount of bioactive material which varies largely for the different samples of each series does not influence the fouling attachment. The paints with minimum toxicant content were practically unfouled.

c) The plasticizers used (tricresyl-phosphate, chlorinated paraffin and chlorinated biphenyl) allow to obtain antifouling products with similar behaviour, for the different toxicant levels and matrix solubilities employed.

TABLE III
FOULING SETTLEMENT*

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Paints.....	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Destroyer ARA "Bouchard", 23 m:										
a) Port-side.....	0-1	0-1	1	1	1	0-1	0-1	1	1	0-1
b) Starboard side	1	0	0-1	0-1	1	0	0	0-1	0-1	0-1
Paints.....	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Destroyer ARA "Storni", 9 months:										
a) Port-side.....	0	0-1	0-1	0-1	0-1	0	0	0	0	1-2
b) Starboard side	0	0	0-1	0-1	0	0	0	0	0	0-1

TABLE IV
FOULING SETTLEMENT*

Paints.....	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Destroyer ARA "Se- guf", 1st. check-up, 9 months:										
a) Port-side.....	0-1	0	0	0-1	0-1	0-1	0-1	0	0-1	0-1
b) Starboard side.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0-1
Destroyer ARA "Se- guf", 2nd. check-up, 18 months:										
a) Port-side.....	0-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
b) Starboard side.	0	0	0	0	0	0	0	0	0-1	0-1

* Key of the tables III and IV: 0, without settlement (100 % efficiency); 0-1, very rare (90 %); 1, rare (80 %); 2, common (60 %); 3, very common (40 %); 4, abundant (20 %); 5, panel completely fouled (0 % efficiency).

Some of the antifouling paints tested, at the end of the immersion period, showed poor adhesion over the oleoresinous anticorrosive paint employed by the Navy. For this reason, in the second experimental stage of this work, the use of intermediate paints was considered.

The chlorinated rubber antifouling paints studied have a leaching rate for copper higher than the minimum required to ensure fouling control for ships of the Argentine Navy in periods ranging from 9 to 23 months. Navigation of the vessels at high speeds (destroyers) does not affect the durability in service of the paints. The formulations tested show good resistance to the erosive effects of water movement, the paints desintegrate slowly to permit the solubilization of the toxic material and it is not necessary to establish a compromise between toxicity and durability.

The results obtained indicate that the useful life of the paints can be extended well beyond two years, comprising up to three periods of intense attachment of fouling in temperate waters. Raft tests carried out previously would seem to confirm this possibility.

It is important to establish that in the case of soluble matrix antifouling paints, durability is proportional to film thickness. In our experiences, thickness ranged between 80 and 100 μm and it could be increased modifying the paint's binder composition with the incorporation of thixotropic substances.

REFERENCES

- (¹) Rascio, V., Giudice, C. A., Benítez, J. C. and Presta, M.- J. Oil Col. Chem. Assoc., 61, 383, 1978.
- (²) Rascio, V., Giudice, C. A., Benítez, J. C. and Presta, M.- J. Oil Col. Chem. Assoc., 62, 282, 1979.
- (³) Bastida, R., Adabbo, H. E. and Rascio, V.- Corrosion Marine-Fouling, 1 (1), 5, 1976.
- (⁴) Rascio, V., Caprari, J. J., Chiesa, M. and Ingeniero, R. D.- J. Oil Col. Chem. Assoc., 60, 161, 1977.
- (⁵) Rascio, V., Caprari, J. J.- J. Coat. Technol., 50 (637), 65, 1978.
- (⁶) Rascio, V., Caprari, J. J., Chiesa, M. J. and Ingeniero, R.- Corrosion Marine-Fouling, 1 (2), 15, 1976.
- (⁷) Rascio, V. and Caprari, J. J.- Lat. Am. J. of Chem. Eng. and Appl. Chem., 2, 117, 1972.
- (⁸) Rascio, V. and Caprari, J. J.- J. Oil Col. Chem. Assoc., 57, 40, 1974.

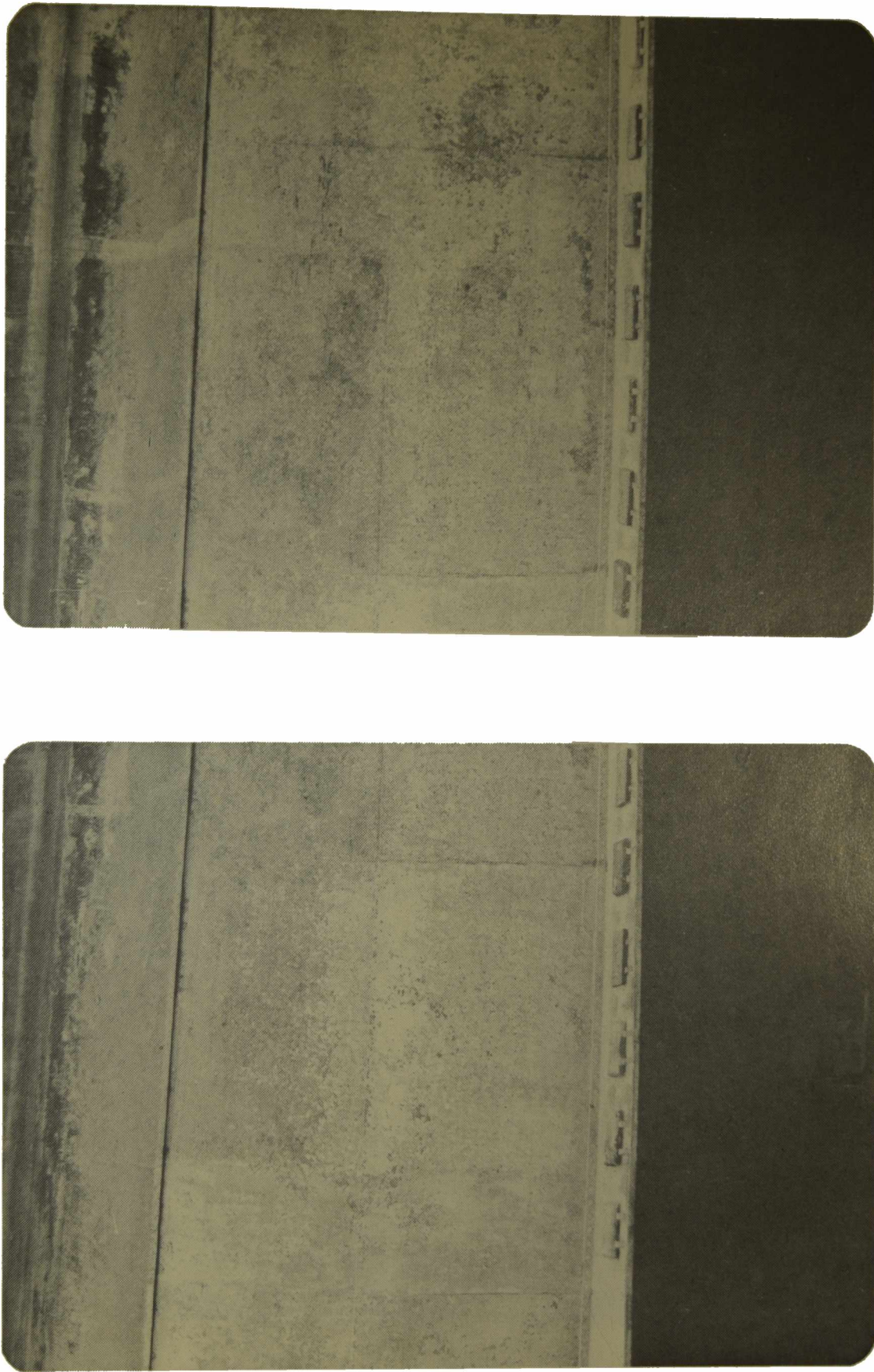


Fig. 3.- Panels corresponding to the board side of the destruction of ARA "Bouchard", plasticizer tricresyl-phosphate

INFLUENCIA DEL EMPLEO DE CAUCHO CLORADO SOBRE LAS
PROPIEDADES ANTICORROSIVAS DE PINTURAS PARA CARENA*

ING. QUIM. CARLOS A. GIUDICE**, ING. QUIM. JUAN C. BENITEZ
Y DR. VICENTE J. D. RASCIO***

- * Trabajo realizado con la contribución económica de los organismos patrocinantes del Centro y con subsidio del SENID (Servicio Naval de Investigación y Desarrollo). Una comunicación fue presentada al 8th. International Congress on Metallic Corrosion, Mainz, Alemania Occidental, setiembre de 1981.
- ** Miembro de la Carrera del Investigador Científico de la CIC y Responsable del Area Planta Piloto del CIDEPINT.
- *** Director del CIDEPINT, Miembro de la Carrera del Investigador Científico del CONICET.

SUMMARY*

Service trials were made on ships' hulls of the Argentine Navy, using different formulations of anticorrosive paints. The object of this research is to obtain long term protective systems.

Variables studied in anticorrosive formulations were: type of binder, additives, pigments, solvents, pigment/binder ratio, preparation of the metallic surface and systems applied, influence of the antifouling protection and duration of the test.

Paints were prepared with phenolic resin varnish alone and in admixtures with chlorinated rubber; other formulations correspond to a plasticized chlorinated rubber binder. Some of the paints have thixotropic characteristics.

Zinc tetroxychromate was employed as inhibitive pigment and red iron oxide and barytes as extenders. Different additives were used. Three coats of the anticorrosive paints were tested during a 22 months immersion period, applied on the hull of an aircraft carrier. The paint systems were completed using oleoresinous or chlorinated rubber antifouling compositions of previously determined bioactivity.

At the end of the above mentioned period, the hull of the ship was examined after its entry into drydock. Paint performance was evaluated according to degree of attack of the metallic surface. The scale used was: 0, no rust; 1, very little rust; 2, little rust; 3, moderately rusted; 4, very rusted; 5, completely rusted.

The results obtained show that:

a) Rusting values were high for samples with a binder based on phenolic resin-tung oil varnish as also for those with a base of phenolic resin-chlorinated rubber in the ratios 3/1 and 2/1.

b) Low rusting degree was exhibited in the case of the sample formulated with phenolic varnish-chlorinated rubber in 1/1 ratio (by weight) and samples elaborated with a plasticized chlorinated rubber binder.

c) The tests show that for periods of up to two years' immersion it is not necessary to prepare paints with very special characteristics nor to apply thicknesses of more than 100 μm for the anticorrosive coat. It is nevertheless essential to use pigments of good inhibitive properties in adequate amount and to process the binder's components as to obtain a film of high resistance and impermeability. Proper application on clean surfaces

is of importance in obtaining a uniform and continuous film. Also antifouling paints of high toxicity should be used in order to avoid fouling settlement.

d) For longer drydocking periods it is advisable to apply complementary intermediate coats of high electrochemical resistance in order to increase the protective action of the paint system.

(* Giudice, C. A., Benítez, J. C. & Rascio, V.- Influence of the use of chlorinated rubber on the anticorrosive properties of paints for ships' hulls. CIDEPINT-ANALES, 1981, 75-91.

INTRODUCCION

El uso de caucho clorado en la elaboración de ligantes para pinturas anticorrosivas fue objeto de estudios anteriores en nuestro Centro (1, 2, 3, 4, 5, 6), habiéndose efectuado experiencias tanto en laboratorio como en balsas y prestándose especial atención a la influencia del plastificante sobre las propiedades de la película.

El caucho clorado tiene ciertas características importantes desde el punto de vista de su utilización en formulaciones anticorrosivas: es soluble en disolventes de fácil obtención (tolueno, xileno, Solvesso 100); puede aplicarse indistintamente a pincel, rodillo o soplete; la película seca rápidamente por evaporación de los disolventes; sin sufrir modificaciones de naturaleza química; tiene elevada dureza y buena resistencia mecánica y química.

El problema fundamental relacionado con el uso del caucho clorado en pinturas es la poca flexibilidad de la película obtenida directamente, lo que exige el empleo de plastificantes. Estos aditivos deben mejorar la flexibilidad y aumentar la adhesión de la película al sustrato, sin alterar la resistencia de la resina a los agentes químicos. De ahí entonces la importancia que tiene la decisión sobre el tipo de plastificante a utilizar (según el uso de la pintura), la relación resina/plastificante y el tipo de limpieza de la superficie metálica que es necesario realizar para asegurar buena adhesión.

El caucho clorado es además compatible con otras resinas, a las cuales puede acompañar en una formulación (alquídicas, fenólicas, etc.).

Una pintura anticorrosiva para protección en medio marino tiene como función fundamental prevenir o reducir la corrosión del sustrato metálico, para lo cual debe aislar dicho sustrato del medio que lo rodea (agua de mar, aire húmedo, etc.).

Para poder lograr lo expuesto precedentemente la película de pintura debe tener adecuada resistencia al medio corrosivo. Esta resistencia varía según las materias primas utilizadas, pero para un mismo conjunto de materias primas depende de la composición del medio agresivo, del grado de contaminación, de la aireación del mismo (especialmente en el caso del agua de mar), de las condiciones de flujo (p. ej. sobre el casco). Además, en las superficies sumergidas en el mar otra variable de importancia es la acción del "fouling" existente en las zonas de navegación o en los puertos donde fondea habitualmente la embarcación. Este "fouling", si se

fija sobre la superficie pintada puede producir el deterioro de la misma.

La resistencia de la película depende de las materias primas empleadas en la elaboración de la pintura y, en particular, de las utilizadas en la formulación del ligante. Este ligante es fundamentalmente responsable de las propiedades físicas (resistencia al agua, electrolitos, agentes químicos, etc.), estando el poder inhibidor relacionado con el pigmento empleado.

Una cubierta protectora anticorrosiva, para poder ser empleada en medio marino, deberá tener además un adecuado espesor por mano, se podrá aplicar con facilidad sobre cualquier tipo de superficie (horizontal, vertical, etc.) y proporcionará una película uniforme, libre de fallas (marcas de pincel, chorreaduras, corrimientos) y no tendrá poros o imperfecciones similares que permitan el pasaje del electrolito.

Como es prácticamente imposible lograr en una sola formulación la totalidad de las propiedades requeridas para una condición de servicio rigurosa, en la práctica se hace necesario diseñar o formular sistemas, que comprenden varias pinturas (como mínimo un "primer" y una pintura de terminación y, eventualmente, una pintura intermedia). Puede formar parte de ese esquema un pretratamiento del metal (tipo "wash-primer") y el resultado del conjunto estará influido en forma muy significativa por el estado de la superficie metálica previo al pintado.

Lo descrito en el párrafo anterior es un sistema multicapa; el número de ellas puede variar, así como su espesor. Se pueden tener así sistemas con gran número de capas, pero de poco espesor cada una (caso de algunas pinturas vinílicas) o también sistemas con pocas manos y un mayor espesor por mano (pinturas tixotrópicas). A esto último tienden las formulaciones actuales.

En el presente trabajo se busca establecer, mediante ensayos en servicio, la resistencia y poder inhibidor de sistemas anticorrosivos para carena, en los cuales la película tiene diferente resistencia por la incorporación creciente de caucho clorado a un vehículo de tipo oleorresinoso (fenólico), que se utiliza como referencia. Estas pinturas se comparan a su vez con formulaciones obtenidas con caucho clorado plastificado. Se emplean en todas las formulaciones pigmentaciones similares y los paneles se preparan con espesores de película comparables.

VARIABLES Y ESQUEMAS ESTUDIADOS

a) *Tipo de ligante.* Se preparó un ligante oleorresinoso (barniz fenólico-tung, pintura 1), tres ligantes conteniendo di-

TABLA I.- COMPOSICION EN PESO Y RESULTADOS OBTENIDOS CON LAS PINTURAS ANTICORROSIVAS

Pinturas.....	1	2	3	4	5	6	7
Tetroxicromato de cinc.....	10,6	10,6	10,6	10,3	9,7	9,3	9,7
Ferrite rojo.....	12,6	12,6	12,6	12,2	11,5	11,0	11,5
Extendedores.....	12,8	11,0	10,7	9,5	9,8	9,5	9,8
Barniz fenólico (sólidos).....	41,6	22,5	19,4	12,7	-	-	-
Caucho clorado 20 cP.....	-	7,5	9,7	12,7	18,4	17,6	18,4
Plastificante.....	-	2,9	3,6	4,6	6,8	6,5	6,8
Aditivos y agentes tixotrópicos	0,6	0,6	0,6	0,6	1,9	2,0	2,3
Disolventes.....	21,8	32,3	32,8	37,4	41,9	44,1	41,5
Relación pigmento/ligante.....	1/1,2	1/1	1/1	1/1	1/0,9	1/0,9	1/0,9
Grado de oxidación, 22 meses de inmersión (*):							
a) Babor.....	3-4	2	1-2	0-1	0-1	0	1
b) Estribor.....	4	2-3	1-2	1	0	0	0-1

(*) 0, sin oxidación; 1, muy poco; 2, poco; 3, regular; 4, mucho; 5, totalmente oxidado

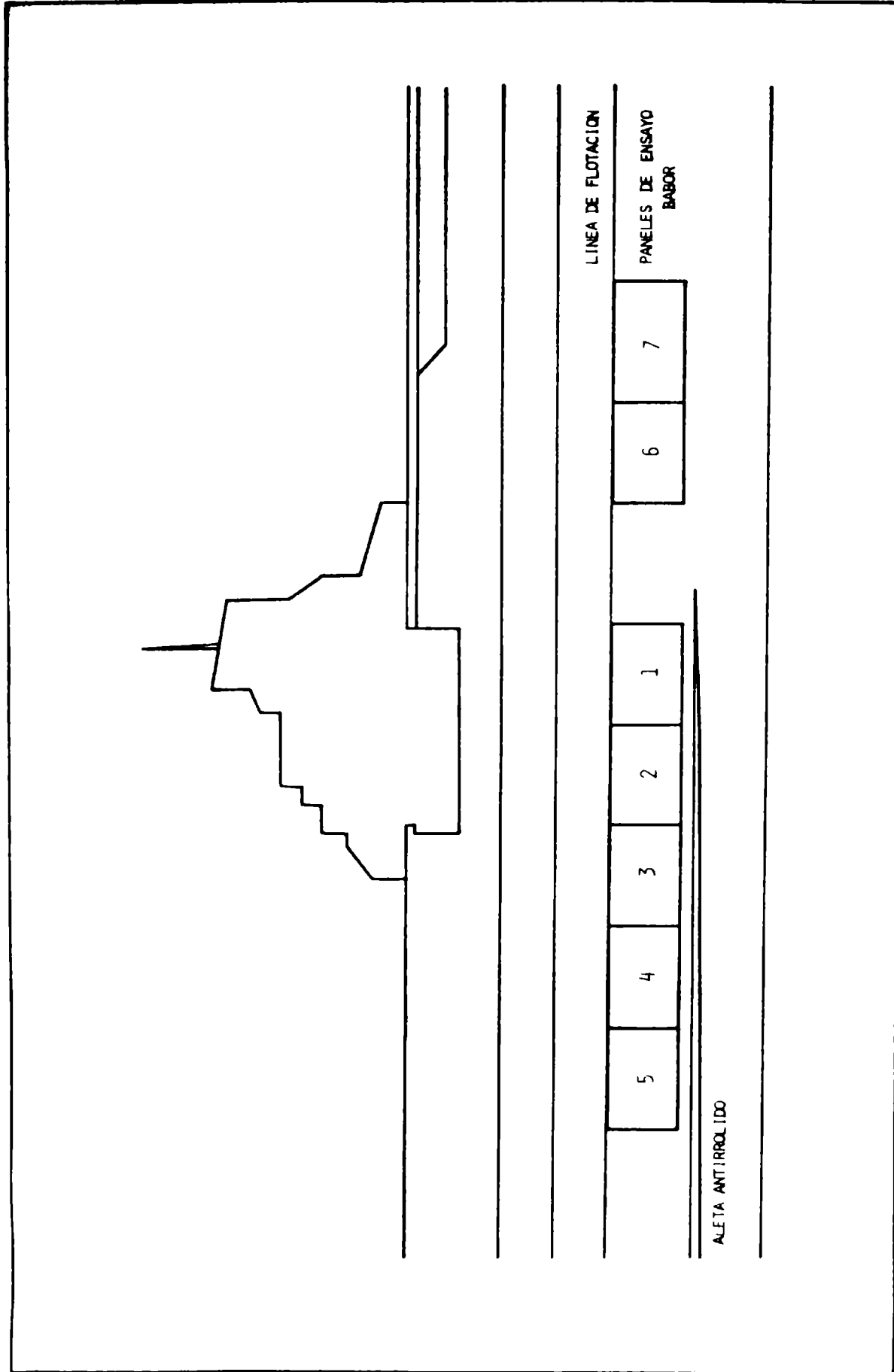


Figura 1.- Ubicación de los paneles de ensayo en el costado babor del casco del Portaaviones ARA "25 de Mayo"

cho barniz y cantidades crecientes de caucho clorado 20 cP (relaciones 3/1, 2/1 y 1/1 en peso, pinturas 2, 3 y 4, respectivamente) y otros tres se formularon exclusivamente con caucho clorado plastificado (pinturas 5, 6 y 7). Estos tres últimos son de tipo tixotrópico (se empleó castor oil como agente gelante) y fueron plastificados con fosfato de tricresilo, parafina clorada con 42 por ciento de cloro, en peso o con difenilo clorado con 54 por ciento de cloro.

b) *Aditivos*. En todas las pinturas se incorporaron agentes humectantes (para favorecer la dispersión de los pigmentos) y estabilizantes (para evitar alteraciones durante el estacionamiento en el envase).

c) *Pigmentos*. La selección se realizó teniendo en cuenta los resultados de un estudio previo (5). Se utilizó tetroxicromato de cinc como pigmento inhibidor de la corrosión y óxido férrico (ferrite rojo, artificial) y barita como extendedores.

d) *Disolventes*. Se empleó una mezcla tolueno/xileno en todos los casos. Las pinturas obtenidas presentaron buenas características de pintabilidad tanto a pincel como a rodillo o soplete. La preparación de los paneles se realizó con el segundo de los procedimientos indicados.

e) *Relación pigmento/ligante*. Esta relación es de 1/1,2 en peso, en la pintura 1, 1/1 en las muestras 2, 3 y 4 (barniz fenólico-caucho clorado) y 1/0,9 en las muestras elaboradas exclusivamente con caucho clorado (tabla 1).

f) *Preparación de la superficie metálica y esquemas de pintado*. Se trabajó sobre paneles ubicados a babor y estribor del casco del portaaviones ARA "25 de Mayo", con una superficie de aproximadamente 16 metros cuadrados cada uno. La limpieza de la superficie metálica se realizó mediante procedimiento mecánico (picareteado neumático) y las pinturas se aplicaron a rodillo, sobre el metal así limpiado y sin pretratamiento. En todos los casos se pintaron tres manos de pintura anticorrosiva, con un espesor total de película seca que osciló entre 90 y 120 μm (fig. 1).

g) *Protección antiincrustante*. El sistema se completó aplicando sobre las pinturas 1 a 4 una pintura antiincrustante de tipo oleorresinoso (Rosin WW plastificada con barniz fenólico) y sobre las pinturas 5 a 7 una formulación con ligante a base de Rosin WW/caucho clorado. Estas pinturas, aplicadas a rodillo con un espesor total de 80-100 μm , mantuvieron la zona experimental totalmente libre de "fouling" durante toda la experiencia.

h) *Duración del ensayo*. El período de inmersión fue de 22 meses. Durante dicho lapso el portaaviones mencionado navegó en aguas del Atlántico Sud o estuvo fondeado en la Base Naval Puerto Belgrano.

RESULTADOS

Al final del período experimental mencionado precedentemente, el casco del portaaviones fue observado al producirse la entrada a dique seco para un nuevo carenado.

El resultado obtenido con los esquemas en ensayo se evaluó teniendo en cuenta el óxido que afloraba a través de la película. Los valores de la tabla 1 se fijaron utilizando una escala en la cual 0 corresponde al panel sin oxidación; 1, muy poco ataque; 2, poca oxidación; 3, regular; 4, mucho y 5 se refiere a la superficie totalmente oxidada.

Como complemento de la observación los paneles fueron fotografiados (figuras 2 a 4). La zona experimental contrastaba claramente con el resto del casco (figura 5), totalmente oxidado.

Los resultados obtenidos indican que la pintura 1 (valores 3-4 y 4, babor y estribor, respectivamente), cuyo ligante es un barniz fenólico, ha sido la muestra de menor poder protector. Esta pintura había sido ensayada previamente con buen comportamiento en balsa, aunque durante un lapso menor (1 año) y sobre superficie arenada (totalmente exenta de óxido).

El refuerzo del ligante oleorresinoso por incorporación de caucho clorado en proporciones crecientes (pinturas 2, 3 y 4, relaciones barniz/caucho 3/1, 2/1 y 1/1 en peso respectivamente), aumenta la resistencia de la película y reduce el grado de oxidación. El mejor comportamiento, dentro de este conjunto, corresponde a la pintura 4 (oxidación 0-1 y 1, babor y estribor); además la incorporación de caucho clorado en relación 1/1 con el barniz fenólico no modifica significativamente el costo del producto.

Los ligantes formulados exclusivamente con caucho clorado plastificado proporcionan pinturas cuyo comportamiento resulta similar o mejor que el de la muestra anteriormente citada. En la figura 4 puede observarse que los paneles correspondientes a las pinturas en las que se utilizó como plastificante fosfato de tricresilo o parafina clorada presentan muy poca oxidación; dicha oxidación es ligeramente mayor en la muestra plastificada con difenilo clorado, pero sin que pueda aseverarse que ello esté relacionado con la pintura y no con el estado inicial del panel de base.

No se han observado con los distintos plastificantes diferencias de flexibilidad, adhesividad o resistencia al agua de mar, tanto en ensayos de laboratorio como en servicio.

Como ya se expresó anteriormente las pinturas antiincrustantes funcionaron en forma satisfactoria. Las superficies pinta-

das se mantuvieron libres de "fouling", de modo que esta variable no incidió sobre los resultados.

Las formulaciones consideradas habían sido ensayadas previamente en balsas experimentales (Mar del Plata y Puerto Belgrano), con mejor resultado que el obtenido en la carena de esta embarcación. Esto debe ser atribuido a la mejor posibilidad de obtener espesores uniformes en los paneles de ensayo, los cuales a su vez son pintados en laboratorio en condiciones de temperatura y humedad de acuerdo con lo que establecen las especificaciones; los paneles que se emplean son, además, de chapa nueva y totalmente exenta de óxido. En el casco de las embarcaciones, como ha ocurrido en este caso, se trabaja sobre superficies irregulares, con diferente grado de ataque y cuya limpieza dista mucho de cumplir con los mínimos requerimientos aconsejables en las normas respectivas.

CONSIDERACIONES FINALES

1. Los registros de oxidación obtenidos muestran valores altos para las pinturas formuladas con ligante a base de barniz fenólico-aceite de tung y para las mezclas de barniz fenólico-caucho clorado en relación 3/1 y 2/1, en peso.

2. El panel correspondiente a la pintura formulada con barniz fenólico y caucho clorado en relación 1/1, en peso, presentó bajo grado de oxidación y una condición similar se observa en los paneles correspondientes a las muestras elaboradas con caucho clorado, empleando fosfato de tricresilo o parafina clorada como plastificante.

3. Los resultados obtenidos indican que para períodos de inmersión de hasta 2 años, no es necesario recurrir a pinturas de características muy especiales ni aplicar sistemas cuyo espesor exceda los 200 μm . Es imprescindible sí utilizar pigmentos de buen poder inhibidor en una proporción adecuada y procesar los vehículos de manera de obtener una película de alta resistencia e impermeabilidad. Es importante una correcta aplicación sobre superficies sin óxido o con muy poca oxidación y obtener una película uniforme y continua.

4. No obstante que con los espesores mencionados se obtiene un esquema anticorrosivo eficaz, si el tiempo de estadía de la embarcación en dique se prolonga, es conveniente la aplicación de pinturas intermedias, de alta resistencia electrolítica, que incrementan el efecto de barrera del sistema protector.

5. La pintura antiincrustante cumple un muy importante rol,

ya que al evitar la fijación de "fouling" impiden la acción deteriorante que estos organismos ejercen sobre el sistema protector.

REFERENCIAS

- (¹) Rascio, V. y Caprari, J. J.- Corrosión y Protección, Número extraordinario 1970, 15.
- (²) Rascio, V. y Caprari, J. J.- Rev. de Ingeniería, 27 (67), 36, 1969.
- (³) Rascio, V. y Caprari, J. J.- Corrosión y Protección, 5 (3), 145, 1974.
- (⁴) Rascio, V. y Caprari, J. J.- Corrosión y Protección, 6 (2), 73, 1975.
- (⁵) Rascio, V., Caprari, J. J., Del Amo, B. e Ingeniero, R. D.- J. Oil Col. Chem. Assoc., 62 (12), 475, 1979.
- (⁶) Bastida, R. O., Adabbo, H. E. y Rascio, V.- Corrosion Marine-Fouling, 1 (1), 3, 1976.

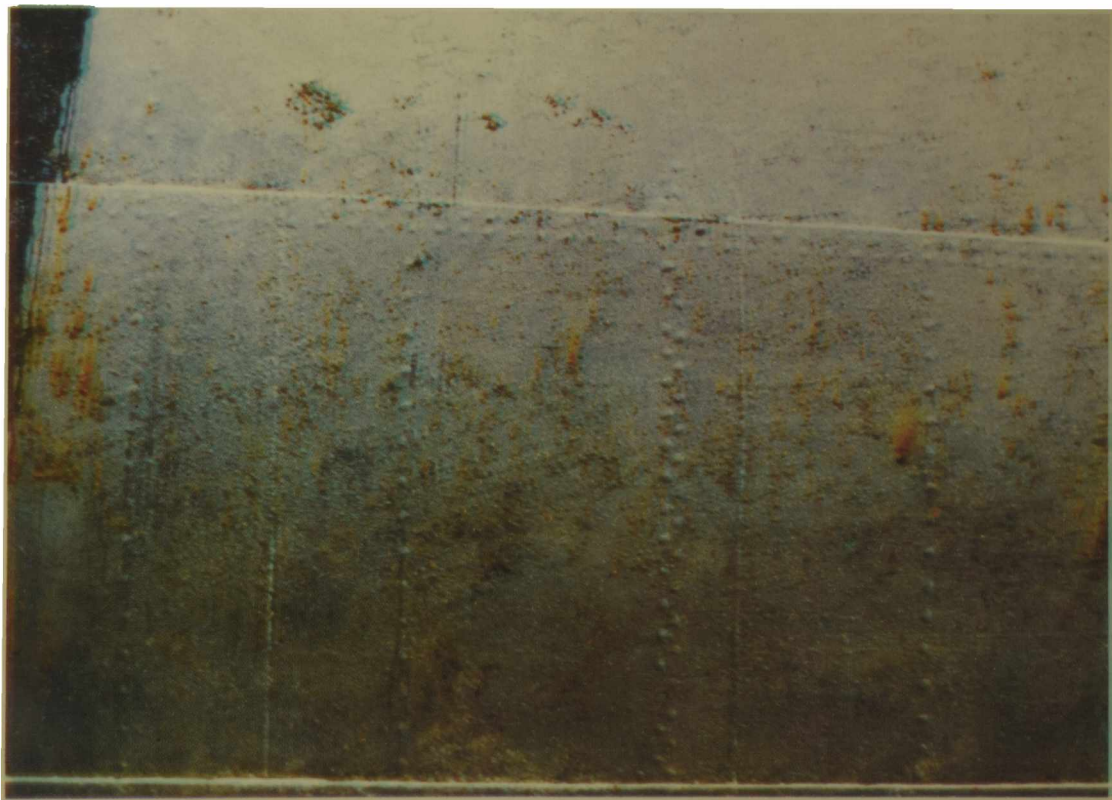
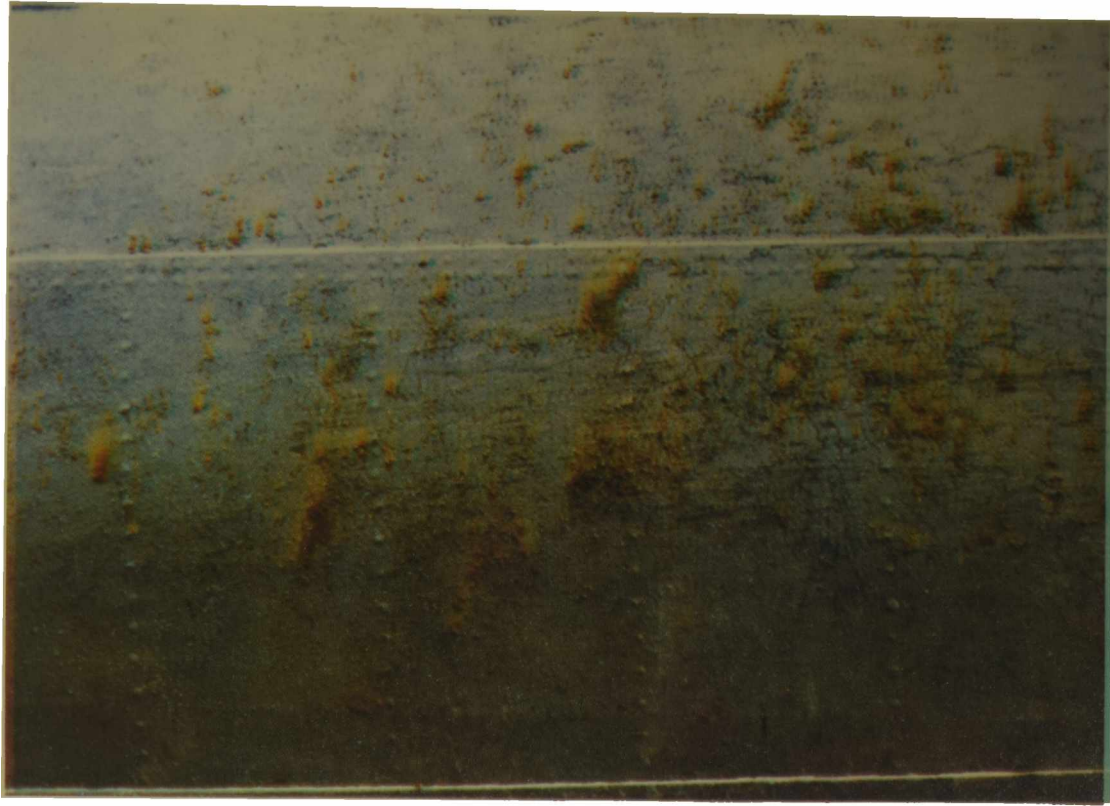


Figura 2.- Paneles correspondientes a las pinturas 1 (oleorresinosa, arriba) y 2 (oleorresinosa/caucho clorado 3/1, abajo), luego de 22 meses de inmersión



Figura 3.- Paneles correspondientes a las pinturas 3 (oleorresinosa/caucho clorado 2/1, arriba) y 4 (oleorresinosa/caucho clorado 1/1, abajo) luego de 22 meses de inmersión

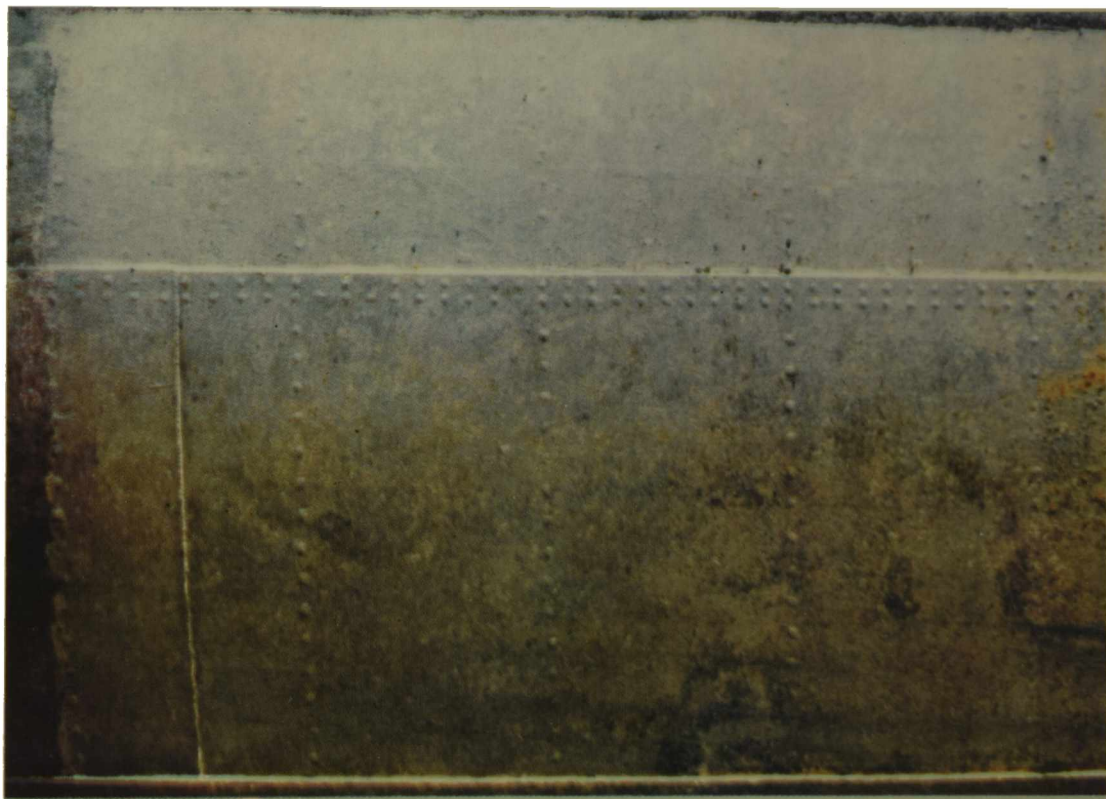
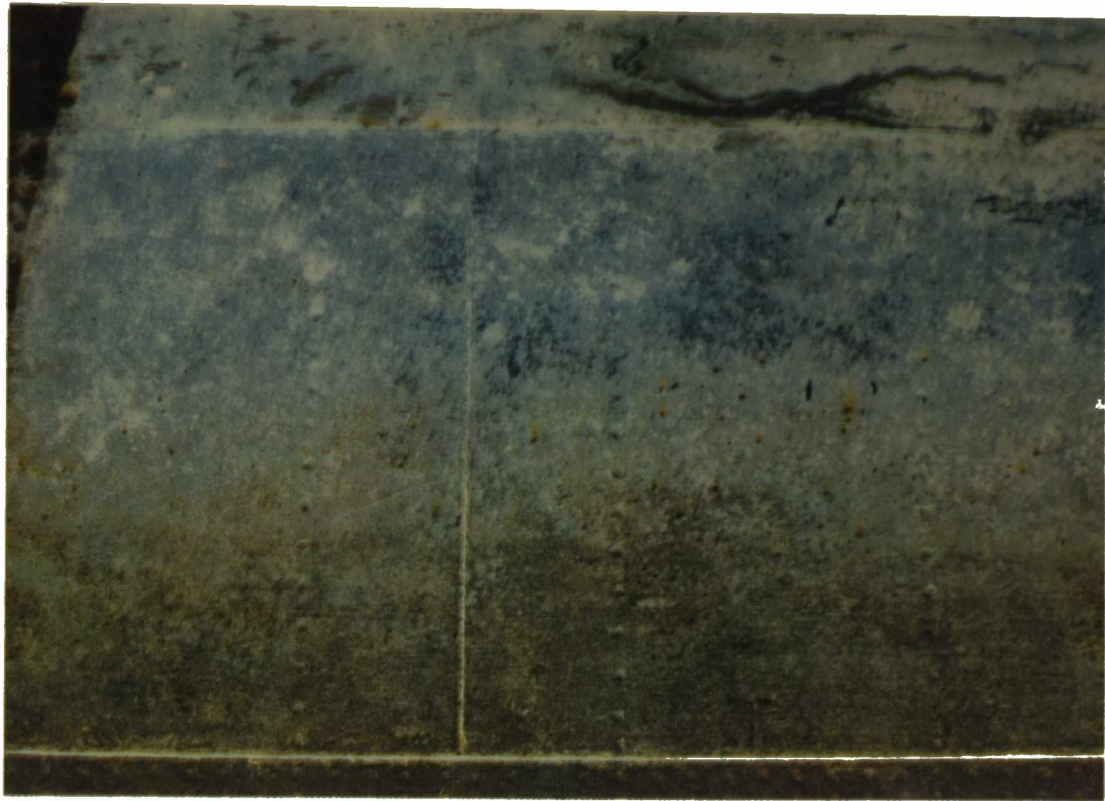


Figura 4.- Paneles correspondientes a las pinturas 5 (caucho clorado plastificado con fosfato de tricresilo, arriba) y 6 (caucho clorado plastificado con parafina clorada, abajo), luego de 22 meses de inmersión



Figura 5.- Vista panorámica del costado babor de la carena del Portaaviones ARA "25 de Mayo": en primer término puede observarse el panel de la pintura 5 e inmediatamente a la izquierda la zona recubierta con el esquema anticorrosivo/antiincrustante empleado habitualmente por la Armada; dicha zona está completamente atacada.

ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DEL CINC
EN DIFERENTES MEDIOS *

DR. VICENTE F. VETERE** Y LIC. MARIA I. FLORIT

- * Trabajo realizado con la contribución económica de los organismos patrocinantes.
- ** Responsable del Area Estudios Electroquímicos aplicados a Problemas de Corrosión y Anticorrosión del CIDEPINT; Profesor de Química Analítica, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP.

SUMMARY*

By means of the study of samples of pure zinc we try to establish a general systematic that may allow to determine which are the chemical and electrochemical processes involved in the behaviour of the metal in service, specially when it is used as sacrificial anode.

A sequence of electrochemical and chemical experiences are proposed. The first experiences try to establish the incidence of the charge transference, the diffusion-convection and the ohmic phenomena on the behaviour in service and the anodic efficiency of the metal.

The chemical experiences are done in order to determine the type of chemical reactions which occur between the metal and the environment, the analysis of the reaction's products and the study of the attack characteristics.

The electrochemical tests include the study of the processes of charge transference by measures in transient state, the study of the influence of the convection and of the solution applying potentiostatic techniques and the study of the anodic efficiency by means of galvanostatic measures.

The chemical tests performed are the analysis of the environment and of the reaction products, the identification of the characteristics of the attack suffered by the electrode, the synthesis of the chemical reactions observed and the determination of the corrosion velocity of the metal in different mediums (without passage of current).

It is used an acrylic cell, 200 ml of volume, with a hole in the inferior part where the electrode of work is adjusted by means of a piston. This electrode is a zinc wire, with a surface polished and electrocrystallized. A saturated calomel macroelectrode is used as the reference one. The auxiliary electrode is a zinc bar immersed in the electrolyte for the transference measures or separated from it by a saline bridge in the other cases.

The process of charge transference was established by measures in transient state of the potential and of the current in time for different electrolytes. The curves of transference show a certain influence of the oxygen in the air and they also show greater overpotentials in the polished electrodes than in the electrocrystallized electrode. The lack of zinc ions in the electrolyte produces greater overpotentials.

With reference to potentiostatic measures, anodic tests are

done in order to determine the influence of the conductivity and of the convection under service conditions. The polarization curves depend on the concentration of the electrolyte and of the agitation velocity.

For measuring the anodic efficiency, the system employed is the same but the geometric area of the work electrode varies between 0.2 and 2 cm². Densities of current of 100, 250, 500, 1000, 2000, 4000, 6000 and 8000 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ are applied in a galvanostatic way during different periods, where the potential of the work electrode and the pH of the anodic compartment are measured.

The quantity of zinc dissolved is determined by chemical analysis.

The chemical tests show the presence of solid products of reaction (fundamentally zinc basic salts). The quantity of solids is directly related to the density of current and to the diffusional convective and ohmic influence on the total overpotential. As a consequence, it is inferred that the anodic performance of the electrode is highly influenced by chemical and electrochemical parameters and it is necessary to determine their practical value in order to predict the behaviour of the electrode in service.

* Vetere V. & Florit M. I.- Study on the behaviour of zinc in different mediums. CIDEPINT-Anales, 1981, 121-160.

INTRODUCCION

La bibliografía cita numerosos estudios referentes al comportamiento electroquímico del cinc (1). En este trabajo no se intenta una nueva contribución a la interpretación de los mecanismos electroquímicos de dicho metal, sino que se trata de establecer, a través de un estudio sobre probetas de cinc puro, una sistemática general que permita determinar la incidencia de los sobrepotenciales electroquímicos (2) y de las reacciones químicas asociadas sobre el comportamiento del metal en servicio, cuando se lo utiliza como ánodo de sacrificio y además hacer extensiva esa metodología al estudio de otros tipos de ánodos.

Se propone una secuencia de experiencias que pueden dividirse en ensayos de tipo electroquímico, tendientes a establecer la contribución de los fenómenos de transferencia de carga, difusión-convección y óhmicos sobre la eficiencia anódica del metal y una serie de ensayos químicos que permitirán el conocimiento de las reacciones entre el metal y el medio, la composición de los productos de reacción y las características del ataque.

Los pasos a seguir pueden esquematizarse de la siguiente forma:

Ensayos electroquímicos:

a) estudio de los procesos de transferencia de carga globales por medidas en estado no estacionario (3); b) estudio de la influencia de la difusión-convección y de la resistividad de la solución mediante técnicas potenciostáticas (4); y c) estudio de la eficiencia anódica por medio de medidas galvanostáticas (5, 6).

Ensayos químicos:

a) análisis del medio y de los productos de reacción; b) observación macroscópica de las características del ataque sufrido por el electrodo; c) síntesis de las principales reacciones químicas detectadas; y d) determinación de la velocidad de autocorrosión del metal en diferentes medios.

PARTE EXPERIMENTAL

I. ENSAYOS ELECTROQUIMICOS

Celdas de electrólisis

La celda de electrólisis puede observarse en la figura 1.

Consiste en un recipiente de acrílico de 200 ml de capacidad, que tiene un orificio en su parte inferior y con un reborde que permite apoyar la pastilla del electrodo de trabajo.

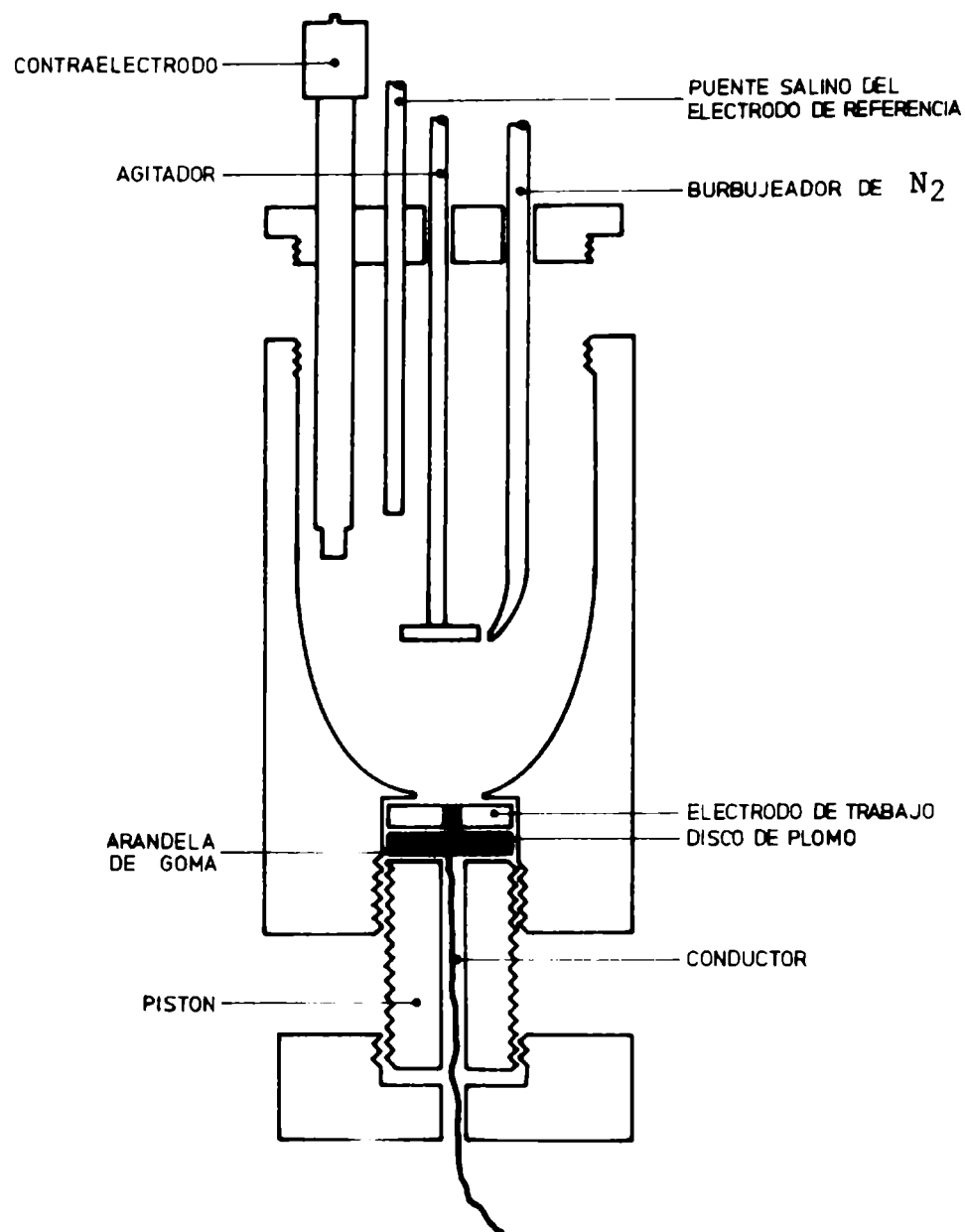


Figura 1

Por medio de un pistón de acrílico roscado, con una perforación en el centro, se ajusta el electrodo a la celda. Entre el pistón y la pastilla se coloca un disco de plomo de 2 cm de diámetro, que lleva soldado un conductor de cobre en el centro y que sirve como conexión eléctrica del electrodo. A su vez, entre el disco de plomo y el pistón, se coloca una arandela de goma para

asegurar el correcto ajuste del electrodo mediante el pistón.

La celda está provista de una tapa de acrílico roscada, con perforaciones para poder introducir el contraelectrodo, el puente salino que conecta con el electrodo de referencia, el agitador y el tubo burbujeador de nitrógeno.

Electrodo de trabajo (E_t)

Se construye empotrando un alambre de cinc en una pastilla de teflón y soldando uno de los extremos a un disco de plomo, que sirve como contacto electrónico. El área geométrica del electrodo es de $0,2 \text{ cm}^2$ para los ensayos en estado no estacionario y potenciostáticos. En las medidas de eficiencia anódica se utilizan áreas que oscilan entre $0,2$ y 2 cm^2 . Se trabaja con superficies de electrodo pulidas y electrocristalizadas.

Electrodo de referencia (E_r)

Se utiliza un macroelectrodo de calomel saturado.

Contraelectrodo (C_e)

Se emplea una barra de cinc 99,9 por ciento de pureza, directamente en contacto con la solución, para las medidas de transferencia, o separado de ella por medio de un puente salino, en los otros casos.

a) Proceso de transferencia de carga

Se establece por medidas en estado no estacionario del potencial y la corriente en función del tiempo, utilizando el circuito de la figura 2. Las soluciones ensayadas se detallan en la tabla I.

Las experiencias se realizan sobre soluciones aireadas y desaireadas por medio de nitrógeno. Además se utilizan electrodos pulidos y electrocristalizados.

Según se ha mencionado en un trabajo anterior, por cada valor de tensión aplicada, la diferencia de potencial que se manifiesta entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia, se mide en uno de los canales del osciloscopio y el flujo de corriente entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo en otro canal mediante la introducción de un resistor en serie.

El examen de las curvas experimentales permite determinar cuál es el rango de velocidad de registro en que se puede trabajar sin efectos difusionales. Tal como se indica en la figura 3, la curva (η vs t) comienza con una zona de bajo sobrepotencial (a) que no se ve afectada por la agitación. Al cabo de un tiempo, el sobrepotencial aumenta hasta alcanzar un valor límite (b); en esta zona,

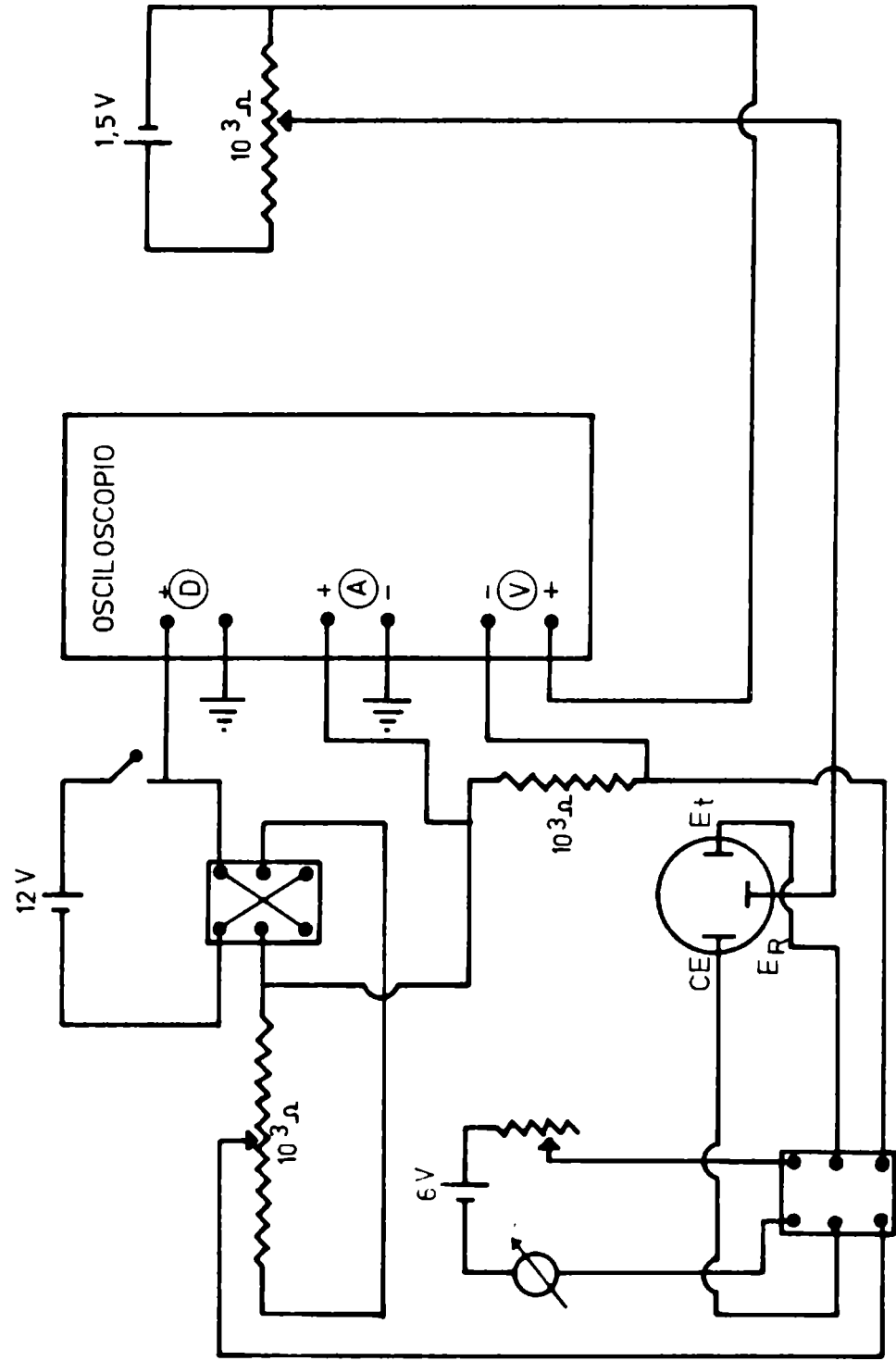


Figura 2

si se agita el sistema, el sobrepotencial cae bruscamente (c) y al cortar la agitación vuelve a su valor límite (d). Se ha encontrado que trabajando con una velocidad de 1 miliseg/div se registra sólo el fenómeno de transferencia, ya que la curva no se ve afectada por la agitación. Las manifestaciones difusionales aparecen, en las condiciones de trabajo, en el orden de los 1000 miliseg/div. Por lo tanto las medidas potencial-tiempo y corriente-tiempo se registran a la velocidad de 1 miliseg/div. Se utiliza una llave de mercurio para sincronizar el disparador de la base tiempo del osciloscopio, con la aplicación de tensión al sistema.

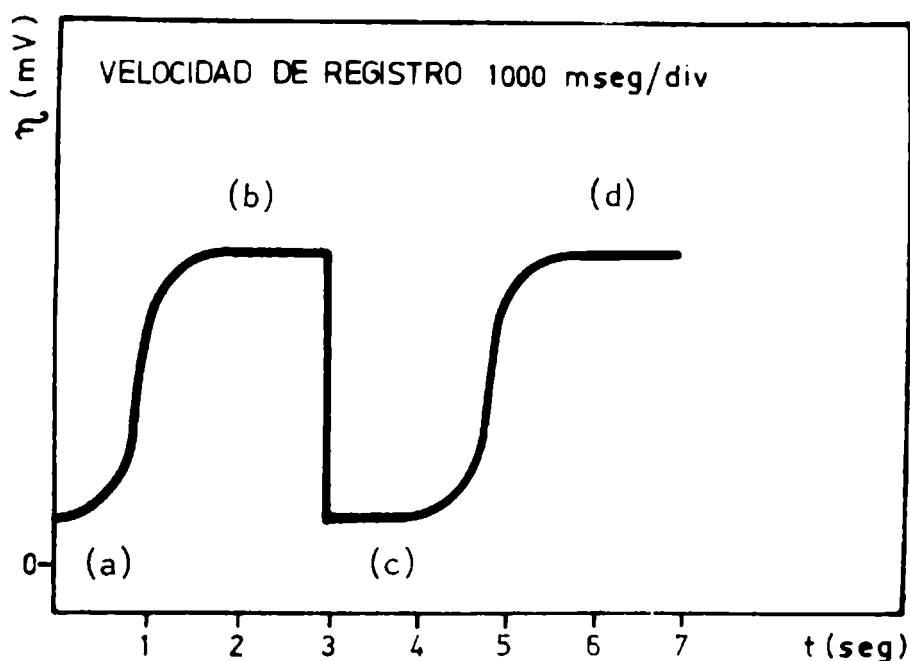
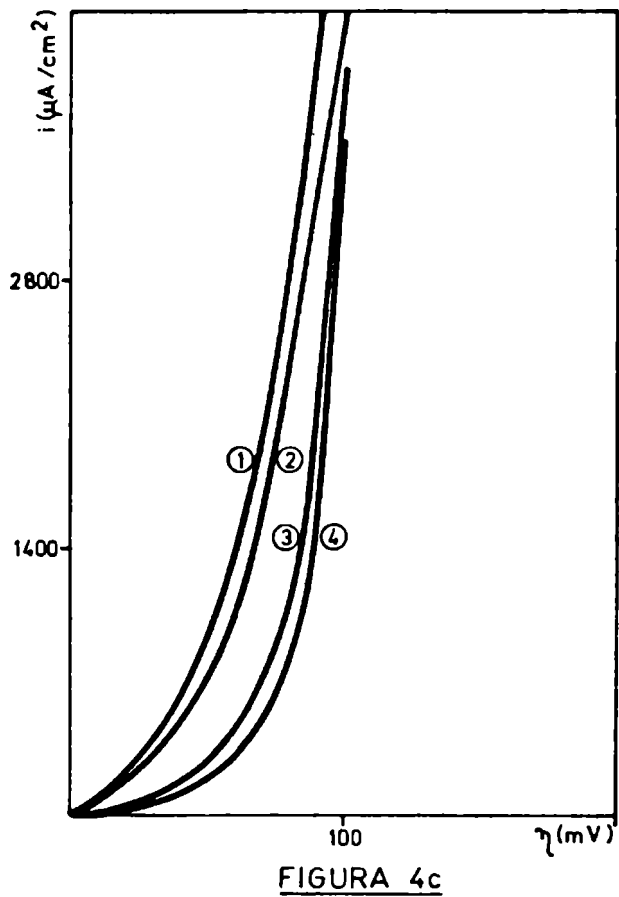
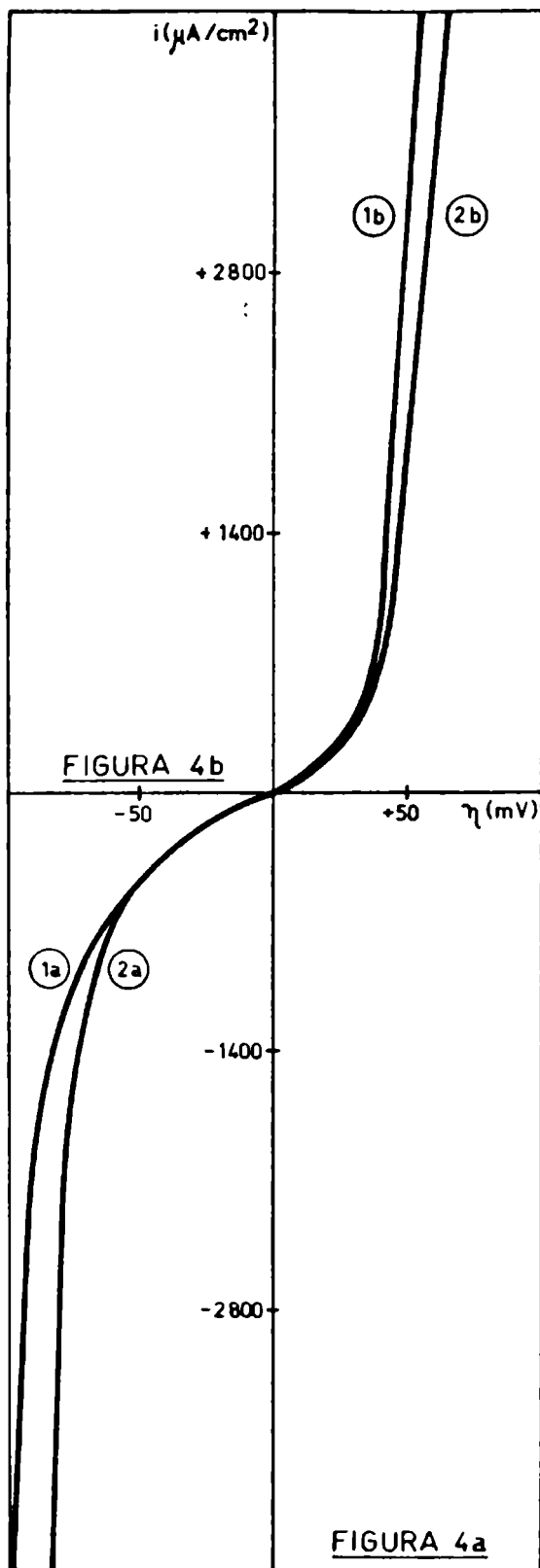


Figura 3.- Evidencia de la zona difusional

El electrodo de trabajo se ensayó en pasos de disolución y depósito.

Del análisis de las curvas conteniendo perclorato de sodio y perclorato de cinc, se observa que por debajo de pH 3 y en concentraciones de ión Zn^{++} por debajo de 10^{-4} molar, aparecen perturbaciones debidas a la acidez del medio, fundamentalmente en las correspondientes a la reacción catódica. Además, el electrodo pulido no tiene buena reproducibilidad en la reacción de reducción a concentraciones de cinc menores a 10^{-4} M. Las respuestas son concordantes y libres de interferencia, tanto para el electrodo pulido como para el electrodo electrocristalizado, en concentraciones de cinc entre 10^{-3} y 10^{-1} M y para valores de pH comprendidos entre 4 y 5.

De acuerdo con estas experiencias se seleccionó como sistema de referencia, por estar dentro del rango de respuesta óptima, al sistema formado por perclorato de sodio 1 M, perclorato de cinc



REFERENCIAS

4a-Curvas catódicas patrones

- 1-Electrodo pulido
- 2-Electrodo cristalizado

4b-Curvas anódicas patrones

- 1-Electrodo pulido
- 2-Electrodo cristalizado

4c-Curvas anódicas características de los sistemas de ensayo

- 1-Electrodo cristalizado en ausencia de O_2
- 2-Electrodo cristalizado en presencia de O_2
- 3-Electrodo pulido en ausencia de O_2
- 4-Electrodo pulido en presencia de O_2

0,1 M, pH 4, y electrodo de cinc pulido o electrocristalizado, en solución desaireada por burbujeo de nitrógeno. Las curvas obtenidas de este sistema (figuras 4a y 4b), se considera que constituyen la respuesta óptima que pueden dar los electrodos ensayados en las condiciones de trabajo y se utilizan para comparar la respuesta de los otros sistemas, cuyas curvas características aparecen en la figura 4c.

b) *Medidas potencioestáticas*

Como en este caso se pretende determinar la influencia de la convección y la conductividad de la solución sobre la curva anódica, para aplicar en condiciones de servicio, sólo se realizan las medidas en situaciones de disolución, con electrodo pulido y en presencia de aire. Se realizan los ensayos con las soluciones número 4, 7, 12 y 14 a 23 (tabla I), y con velocidades de agitación de 0, 250, 500, 750, 1000, 2000, 3000 y 5000 rpm. De este modo, con la gama de conductividades de las soluciones empleadas y con las distintas velocidades de agitación, se puede calcular la influencia óhmica y difusional-convectiva de los sistemas de trabajo.

Para la realización del trabajo se utiliza la celda descrita, pero separando el contraelectrodo por medio de un puente salino, con el objeto de evitar reacciones secundarias debido a los productos de la reacción catódica.

Las experiencias se realizan potencioestáticamente con velocidades de barrido de potencial que oscilan entre 0 y 200 milivolt/seg, utilizando un Electroscan 30. Se obtienen curvas iguales en el rango de velocidades comprendido entre 0 y 4 milivolt/seg. Algunas curvas características de los sistemas ensayados pueden verse en la figura 5.

c) *Eficiencia anódica*

Este ensayo se realiza con el objeto de determinar qué influencia tiene el medio y los distintos tipos de sobrepotencial sobre el rendimiento anódico del electrodo.

El sistema de celda, soluciones y velocidad de agitación, es igual al empleado para las medidas potencioestáticas. También se trabaja con electrodo de cinc pulido, pero en este caso el área geométrica del mismo oscila entre 0,2 y 2 cm².

La experiencia se efectúa aplicando galvanostáticamente densidades de corriente de 125, 250, 500, 1000, 2000, 4000, 6000 y 8000 microampere/cm², durante lapsos variables, que pueden llegar hasta 30 días. Durante el ensayo, se mide el potencial del electrodo de trabajo y el pH del compartimiento anódico.

La cantidad total de cinc disuelto o desprendido del elec-

TABLA I

Solución n°	Electrolito (M/l)	Zn ⁺⁺ (M/l)	pH
ClO ₄ Na			
1	1	0	2
2	1	10 ⁻³	2
3	1	10 ⁻¹	2
4	1	0	3
5	1	10 ⁻³	3
6	1	10 ⁻¹	3
7	1	0	4
8	1	10 ⁻⁴	4
9	1	10 ⁻³	4
10	1	10 ⁻²	4
11	1	10 ⁻¹	4
12	1	0	5
13	1	10 ⁻²	5
14	1	0	7
15	0,1	0	7
16	0,01	0	7
17	0,001	0	7
ClNa			
18	1	0	7
19	0,1	0	7
20	0,01	0	7
21	0,001	0	7
22	Agua corriente	0	7,5
23	Agua de mar	0	7,3

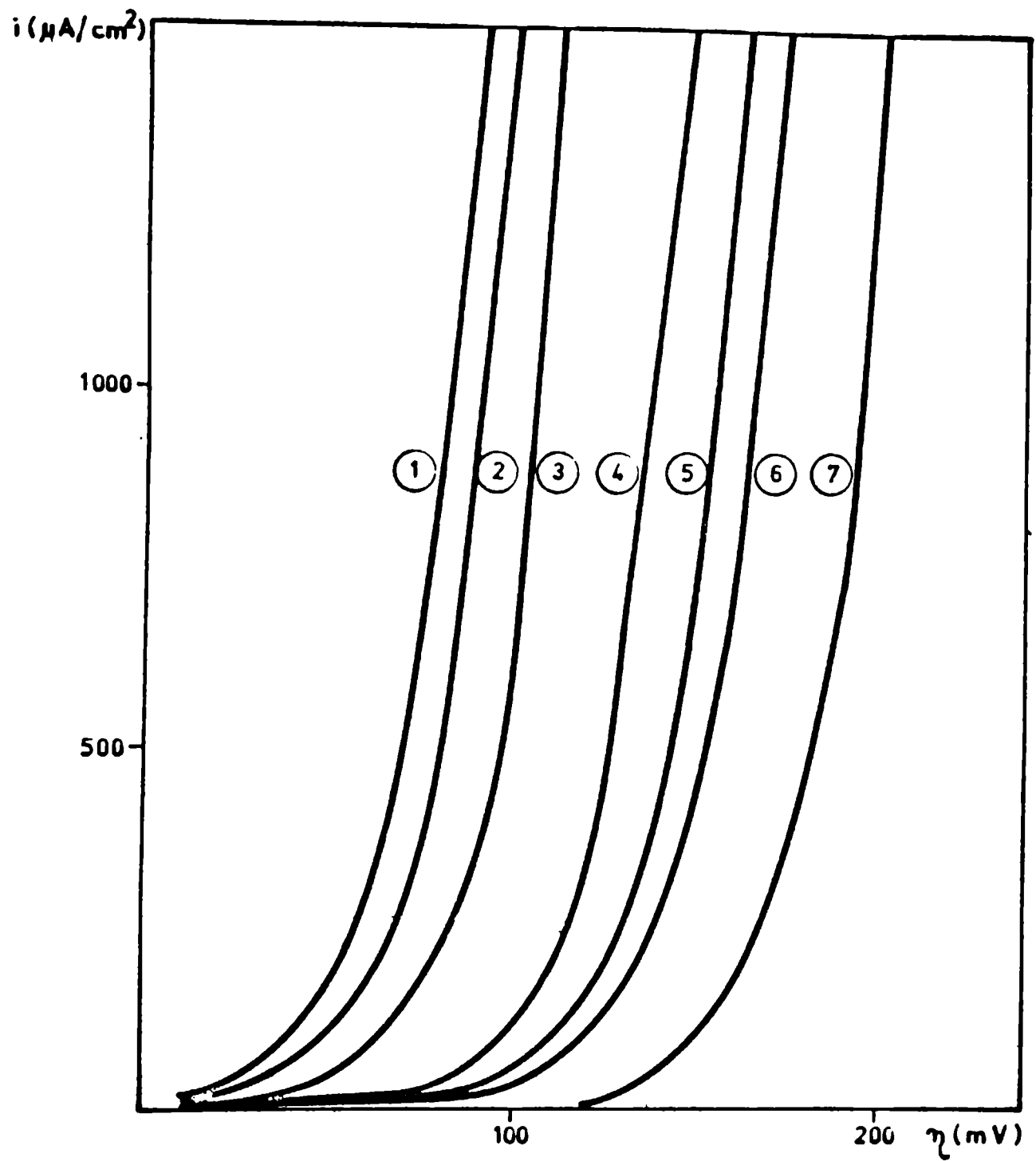


Figura 5

Referencias:

Curva	rpm	ρ (Ω cm)
1	transferencia de carga	
2	1000	10
3	500	10
4	250	10
5	0	10
6	0	10^3
7	0	10^4

T A B L A II

Resistencia específica p (Ω cm)	rpm	R = a _T /a _x	Eficiencia por ciento (ε)							
			i = 125	i = 250	i = 500	i = 1000	i = 2000	i = 4000	i = 8000	
10	0	51,0	99,7	99,4	98,7	97,5	95,0	90,0	80,0	
	250	23,2	99,8	96,6	99,2	98,3	96,6	93,2	86,5	
	500	4,1	99,9	99,8	99,6	99,3	98,6	97,1	94,3	
	1000	1,6	99,9	99,9	99,8	99,5	99,1	98,2	96,4	
	2000	1,1	99,9	99,9	99,8	99,6	99,2	98,5	97,0	
	3000	1,1	99,9	99,9	99,8	99,6	99,3	98,5	97,1	
5000	1,0	99,9	99,9	99,8	99,6	99,3	98,6	97,2		
100	0	54,6	99,7	99,3	98,7	97,4	94,8	89,6	79,3	
	250	26,8	99,8	99,5	99,1	98,2	96,4	92,7	85,5	
	500	7,7	99,9	99,7	99,6	99,0	98,0	96,1	92,2	
	1000	5,2	99,9	99,8	99,6	99,2	98,4	96,8	93,6	
	2000	4,7	99,9	99,8	99,6	99,2	98,5	96,9	93,9	
	3000	4,7	99,9	99,8	99,6	99,2	98,5	96,9	93,9	
5000	4,6	99,9	99,8	99,6	99,2	98,5	96,9	93,9		
1000	0	90,6	99,6	99,1	98,3	96,7	93,3	86,6	73,3	
	250	62,8	99,6	99,3	98,6	97,2	94,4	88,9	77,8	
	500	43,7	99,7	99,4	98,8	97,7	95,4	90,7	81,5	
	1000	41,2	99,7	99,4	98,9	97,7	95,5	91,0	82,0	
	2000	40,7	99,7	99,4	98,9	97,8	95,5	91,1	82,1	
	3000	40,7	99,7	99,4	98,9	97,8	95,5	91,1	82,1	
5000	40,6	99,7	99,4	98,9	97,8	95,5	91,1	82,1		
10000	0	451,0	99,1	98,1	96,3	92,6	85,1	70,3	40,5	
	250	423,0	99,1	98,2	96,4	92,8	85,6	71,2	42,4	
	500	404,0	99,1	98,2	96,5	92,9	85,9	71,8	43,7	
	1000	401,0	99,1	98,2	96,5	92,9	85,9	71,9	43,9	
	2000	401,0	99,1	98,2	96,5	92,9	85,9	71,9	43,9	
	3000 - 5000	401,0	99,1	98,2	96,5	92,9	85,9	71,9	43,9	
17	0	51,3	99,7	99,4	98,7	97,5	94,9	89,9	79,9	
	250	23,5	99,8	99,6	99,1	98,3	96,6	93,2	86,4	
	500	4,4	99,9	99,8	99,6	99,3	98,5	97,1	94,1	
	1000	1,9	99,9	99,9	99,7	99,5	98,1	96,1	94,1	
	2000	1,4	99,9	99,9	99,8	99,6	99,2	98,3	96,7	
	3000	1,3	99,9	99,9	99,8	99,6	99,2	98,4	96,7	
5000	1,3	99,9	99,9	99,8	99,6	99,2	98,4	96,8		

i = densidad de corriente aplicada (μA/cm²); R = a_T/a_x (ecuación 3)

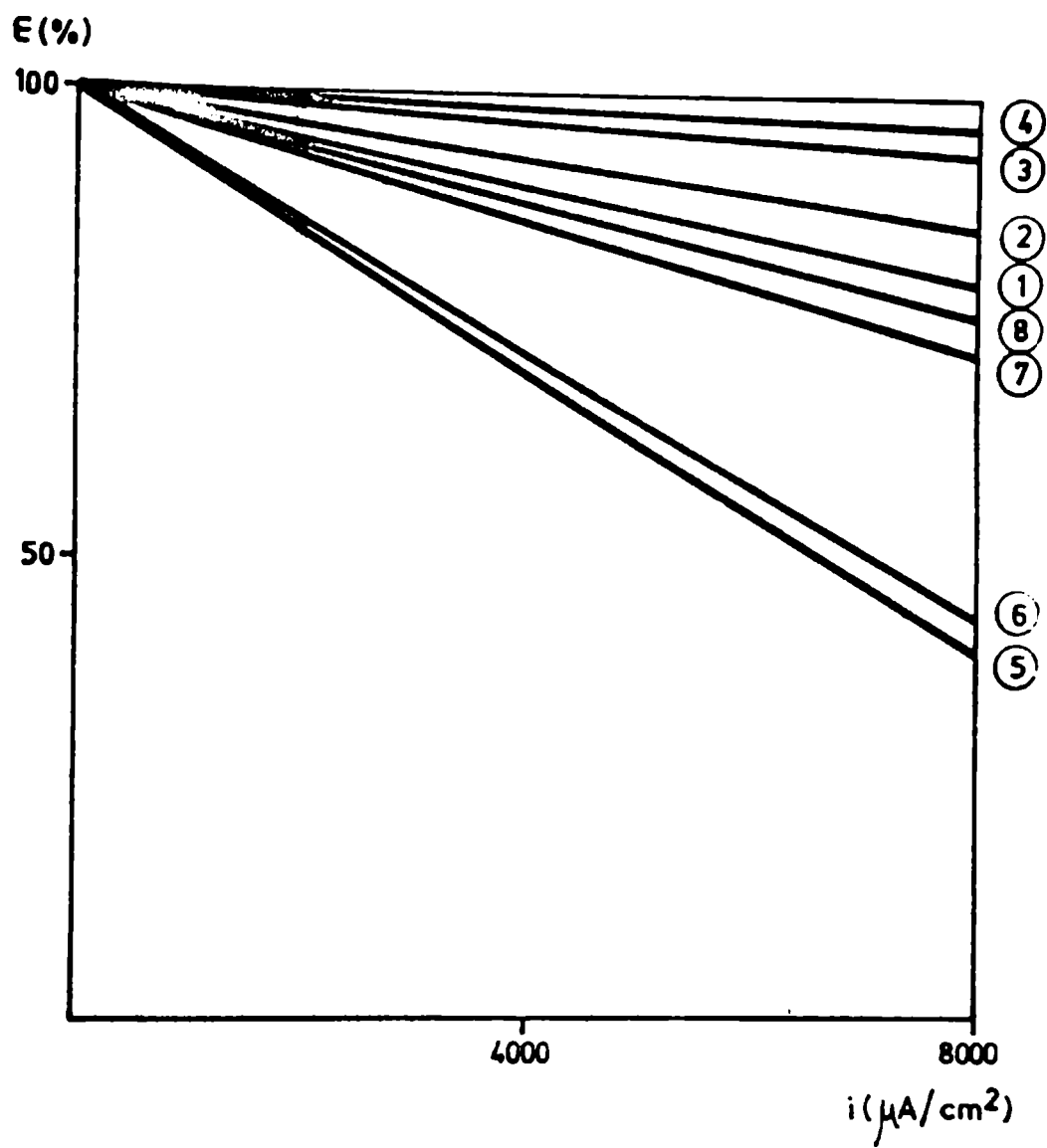


Figura 6

Referencias:

Curva	rpm	ρ (Ω cm)
1	0	10
2	250	10
3	500	10
4	2000 a 5000	10
5	0	10^4
6	500 a 5000	10^4
7	0	10^3
8	250	10^3

trodo se determina por análisis químico, estableciendo el contenido de cinc en los productos sólidos y en la solución o por pérdida de peso del electrodo, cuando esto es posible.

La eficiencia por ciento se calcula de acuerdo con la fórmula:

$$\epsilon \% = \frac{\text{Número de Faradays de corriente que ha circulado}}{\text{Número de equiv. del cinc perdido por el electrodo}} \times 100$$

Los resultados obtenidos aparecen en la tabla II y la representación gráfica de algunos casos característicos en la figura 6.

II. ENSAYOS QUIMICOS

Se realizaron con el objeto de interpretar o corroborar algunos aspectos relacionados con los resultados de las experiencias electroquímicas. Comprenden una serie de pasos, donde por una parte se determina la velocidad de corrosión natural del cinc en los diferentes medios estudiados, a fin de establecer si es necesario o no tenerla en cuenta en los cálculos de eficiencia anódica. Por otro lado se hace un estudio de los procesos químicos originados a raíz del ensayo de eficiencia anódica, que comprenden análisis de la solución, de los productos finales de reacción, de las características de ataque del electrodo y finalmente síntesis de algunas reacciones químicas que se consideran de interés.

El ensayo de agresividad del medio sobre el cinc se efectúa introduciendo chapas de cinc puro 99,9 por ciento, de 2 x 2 x 0,1 cm, en las soluciones que se detallan en la tabla III, durante 30 días, y tomando muestras periódicamente para analizar el cinc total disuelto (incluyendo los productos de reacción sólidos). Los resultados de velocidad de corrosión, expresados en términos de densidad de corriente ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) se pueden ver en la última columna de la misma tabla.

En otro orden de cosas, luego de analizar la cantidad y tipo de productos de reacción originados por el proceso de disolución anódica galvanostática y vincularlos con la densidad de corriente, velocidad de reacción y conductividad, se trata de relacionarlos con los productos que se obtienen por precipitación directa del cinc a partir de una solución de ión Zn^{++} en distintos medios, por agregado de hidróxido de sodio.

Las titulaciones alcalimétricas se realizan sobre las soluciones que figuran en la tabla IV y las curvas de titulación correspondientes pueden verse en la figura 7. La síntesis de los productos de reacción se efectúa con los sistemas indicados en la tabla V, en la que también figura la composición de los precipitados, el pH de reacción y el porcentaje de cinc que permanece en solución.

TABLA III

Solución	Velocidad de ataque ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
ClO_4Na 1 M (pH = 2).....	300
ClO_4Na 1 M (pH = 3).....	17
ClO_4Na 1 M (pH = 4).....	0,8
ClO_4Na 1 M (pH = 7).....	3
Agua de mar filtrada (pH = 7,3).....	3
Agua corriente (pH = 7,5).....	1,6

TABLA IV

Solución	Zn^{++} 0,1 M (ml)	Electrolito (90 ml)
A	10	agua destilada
B	10	ClO_4Na 1 M
C	10	ClNa 1 M
D	10	agua corriente
E	10	agua de mar
F	0	agua de mar

RESULTADOS

I. ENSAYOS ELECTROQUIMICOS

a) *Curvas de transferencia*

En las figuras 4a y 4b están graficadas las curvas potencial-corriente pertenecientes al paso global de transferencia de carga del sistema de comparación y en la figura 4c las curvas representativas de los demás sistemas que figuran en la tabla I (soluciones numeradas 14 a 23). Estas últimas curvas muestran una independencia del pH y de la naturaleza y concentración de los electrolitos empleados, notándose en cambio una cierta influencia por la presencia del oxígeno del aire y por las características de la superficie del electrodo (pulido o electrocristalizado). La diferencia de estas curvas anódicas, con respecto al sistema de comparación (curva 4b) no es muy notable, lo cuál lleva a suponer que los mecanismos de disolución deben ser bastante similares para todos los sistemas ensayados.

b) *Curvas de polarización*

Las curvas representativas de algunos de los sistemas ensayados pueden verse en la figura 5. Estas curvas responden a una ecuación general del tipo:

$$\ln i = \ln a + b \eta$$

La pendiente b es en todos los casos igual a 0,055 (expresando η en mV e i en $\mu\text{A}/\text{cm}^2$). El valor de $\ln a$ varía según las condiciones de trabajo, como puede verse en la tabla VI.

Los ensayos demuestran que las curvas obtenidas no dependen del electrolito empleado (ClNa o ClO_4Na) pero si de su concentración y de la velocidad de agitación. Para establecer la influencia de estos parámetros se realizaron los cálculos indicados a continuación.

1. Influencia de la resistividad de la solución

Se estudia la influencia de la resistividad de la solución en condiciones donde la contribución difusional-convectiva al sobrepotencial total es mínima. Para esto se toma la serie de valores de ordenadas al origen (tabla VI) pertenecientes a todas las concentraciones de electrolito empleadas (a_x) y a la velocidad de agitación de 5000 rpm. Este valor se relaciona con la ordenada al origen correspondiente a la curva de transferencia (a_T) y se grafica a_T/a_x en fun-

TABLA V

Solución	HONa 0,1 M (ml)	Composición del precipitado (aproximada)	% de Zn ⁺⁺ en solución
Agua destilada.....	5	ClZnOH	75
Agua destilada.....	10	50 % ClZnOH y 50 % Zn(OH) ₂	55
Agua destilada.....	15	25 % ClZnOH y 75 % Zn(OH) ₂	20
Agua de mar.....	5	ClZnOH	75
Agua de mar.....	10	50 % ClZnOH y 50 % Zn(OH) ₂	50
Agua de mar.....	15	25 % ClZnOH y 75 % Zn(OH) ₂	15
ClNa 1 M.....	5	ClZnOH	60
ClNa 1 M.....	10	50 % ClZnOH y 50 % Zn(OH) ₂	40
ClNa 1 M.....	15	25 % ClZnOH y 75 % Zn(OH) ₂	20

Nota.- En todos los casos se agrega a 100 ml de la solución 10 ml de Cl₂Zn 0,1 M

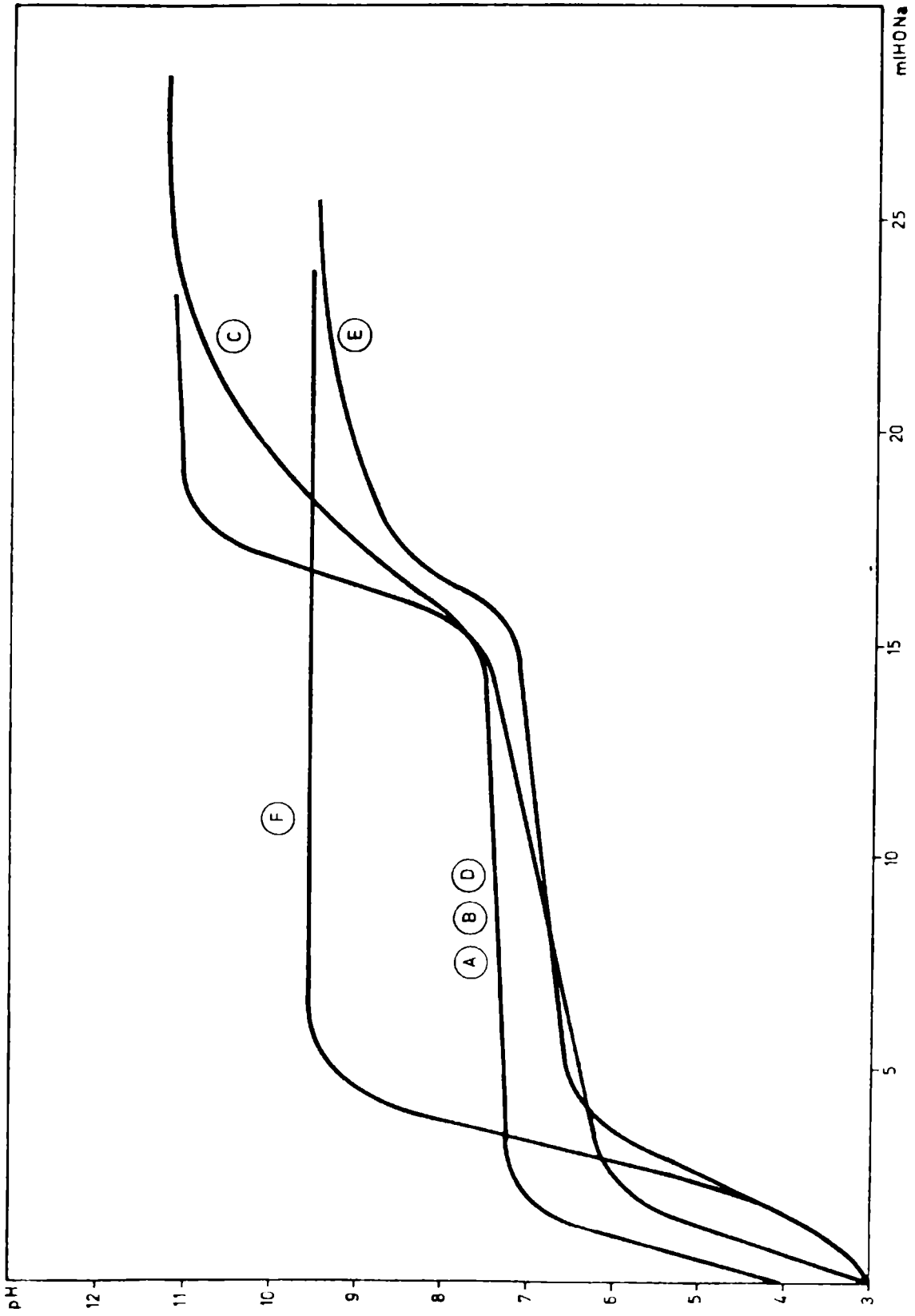


Figure 7

ción de la resistividad de la solución (ρ_x). De esta forma se obtiene una recta cuya ecuación experimental es:

$$a_T/a_x = 0,6 + \rho/25 \quad (1)$$

2. Influencia de la velocidad de agitación

Para determinar la influencia difusional convectiva se grafica la relación a_T/a_x en función de la velocidad de agitación (rpm) para la solución de mínima resistencia (1 M; $\rho = 10 \Omega\text{cm}$), obteniéndose la curva de la figura 8.

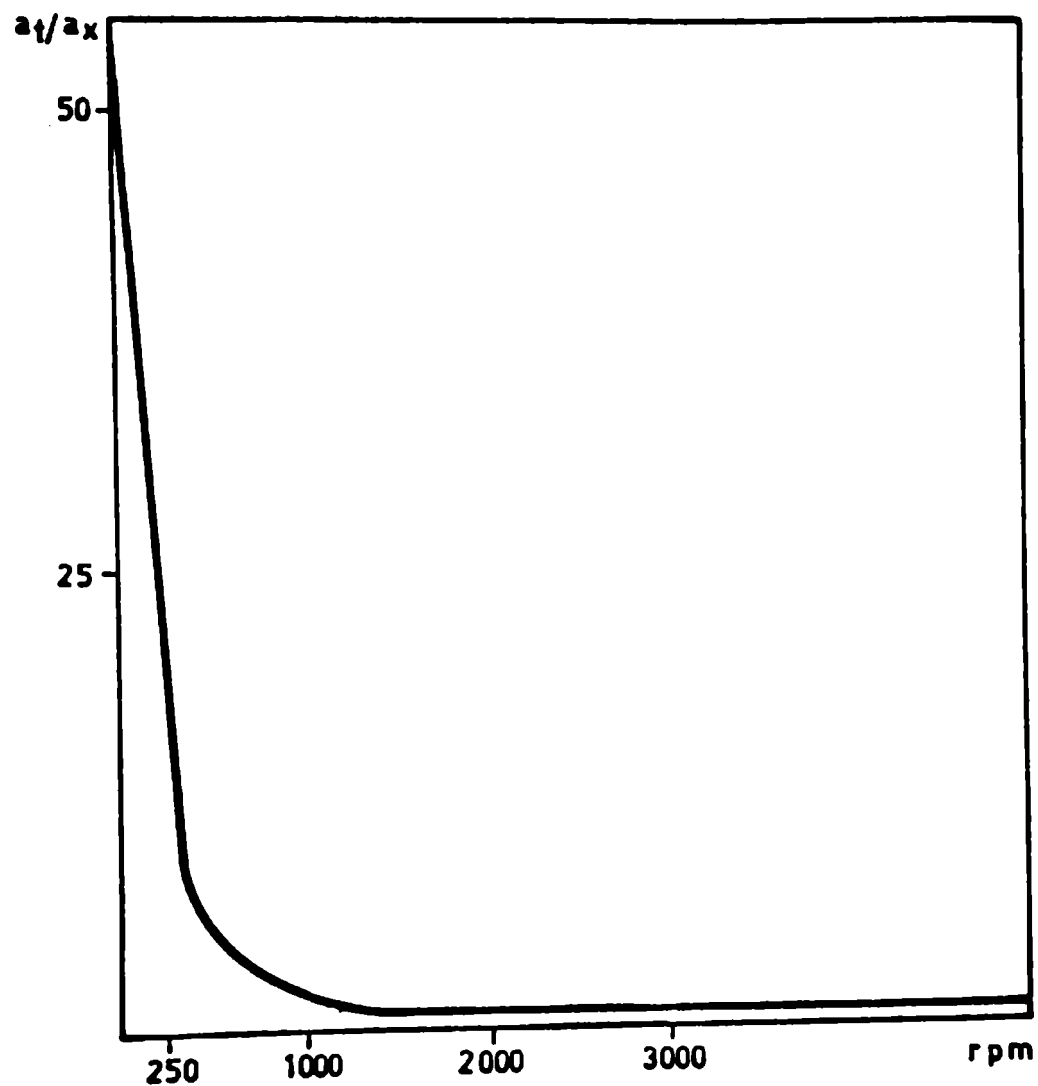


Figura 8

La ecuación representativa correspondiente a dicha curva es:

$$a_T/a_x = 1 + 5 \cdot 10^5 / (x - 100)^2 \quad (2)$$

TABLA VI. VALORES DE ORDENADA EN EL ORIGEN

rpm	$\rho = 10$		$\rho = 100$		$\rho = 1\ 000$		$\rho = 10\ 000$		$\rho = 17$	
	ln a	a	ln a	a	ln a	a	ln a	a	ln a	a
0	- 1,53	0,22	- 1,60	0,20	- 2,11	0,12	- 3,71	0,024	- 1,54	0,21
250	- 0,74	0,48	- 0,89	0,41	- 1,74	0,18	- 3,65	0,026	- 0,76	0,47
500	0,98	2,66	0,35	1,42	- 1,38	0,25	- 3,60	0,027	0,92	2,51
1 000	1,92	6,82	0,75	2,12	- 1,32	0,27	- 3,59	0,028	1,76	5,81
2 000	2,27	9,68	0,84	2,32	- 1,31	0,27	- 3,58	0,028	2,05	7,77
3 000	2,34	10,38	0,86	2,36	- 1,31	0,27	- 3,59	0,028	2,11	8,25
5 000	2,38	10,80	0,87	2,39	- 1,37	0,27	- 3,59	0,028	2,14	8,50

Curva de transferencia: ln a = 2,40
a = 11,00

ρ = resistencia específica (Ω cm)
rpm = revoluciones por minuto
a = (μ A/cm²)

T A B L A VII

rpm	$R = a_T/a_x$				
	$\rho = 10$	$\rho = 100$	$\rho = 1\ 000$	$\rho = 10\ 000$	$\rho = 17$
0	51,0	54,6	90,6	451	51,3
250	23,2	26,8	62,8	423	23,5
500	4,13	7,73	43,7	404	4,41
1 000	1,62	5,23	41,2	401	1,90
2 000	1,14	4,74	40,7	401	1,42
3 000	1,06	4,66	40,7	401	1,34
5 000	1,02	4,62	40,6	401	1,30

De la ecuación (1) y (2) se obtiene la ecuación general

$$R = a_T/a_x = 0,6 + \rho/25 + 5 \times 10^5/(x - 100)^2 \quad (3)$$

En todos los casos los valores de R calculados a partir de la ecuación (3) muestran una buena concordancia con los obtenidos a partir de las relaciones a_T/a_x (tabla VII). Con esto se demuestra que la ecuación (3) resulta satisfactoria para expresar la contribución experimental de la resistividad de la solución y de los fenómenos difusional-convectivos al sobrepotencial total, como también para establecer una relación entre la curva correspondiente al paso de transferencia de carga y las curvas de polarización generales.

c) Eficiencia anódica

Los resultados se expresan en la tabla II y algunas curvas características se pueden ver en la figura 6. La eficiencia está fuertemente influenciada por la densidad de corriente; la resistividad de la solución y la velocidad de agitación.

Las eficiencias máximas se obtienen para altas concentraciones de electrolito, altas velocidades de agitación y bajas densidades de corriente. Un estudio matemático sobre la serie de ensayos correspondientes a las soluciones de cloruro de sodio indica una relación experimental entre la eficiencia (ϵ) y la densidad de corriente (i) igual a:

$$\epsilon \% = 100 - 3,5 \times 10^{-4} i R^{1/2} \text{ (rpm)} \quad (4)$$

donde R tiene el significado dado en la ecuación (3), i es la densidad de corriente en $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

La ecuación (4) muestra que a medida que aumenta la densidad de corriente la eficiencia decae y esto se hace mucho más marcado a medida que el sobrepotencial deja de estar gobernado por el fenómeno de transferencia y comienza a ser notable la influencia difusional-convectiva y óhmica del sistema.

II. ENSAYOS QUIMICOS

a) Productos de reacción sólidos

Durante el ensayo de eficiencia anódica se observa la forma-

ción de productos de reacción sólidos, que están fundamentalmente constituidos por sales básicas de cinc, hidróxido del mismo metal y en ciertos casos se pueden observar pequeñas partículas de cinc metálico provenientes de la desintegración parcial de la estructura del electrodo. El tipo, cantidad y adherencia al electrodo de estos productos depende marcadamente de las condiciones de trabajo. En efecto, en las soluciones cuyo pH está comprendido entre 3 y 4, no hay formación de sólidos y además el pH se mantiene durante el curso de la experiencia. En cambio, en todas las soluciones probadas de pH inicial 7, hay formación de sólidos durante el ensayo de eficiencia anódica. Si el electrolito es perclorato de sodio, el pH del compartimiento anódico baja a valores entre 6,0 y 6,8 y el precipitado blanco formado responde a la fórmula global de un hidróxido de cinc hidratado. En cambio si el electrolito es cloruro de sodio, aunque también el pH de trabajo desciende algunas décimas respecto al inicial, la composición del precipitado contiene cantidades variables de cloruro básico de cinc e hidróxido de cinc hidratados. La relación entre ambos productos depende de las condiciones experimentales. En condiciones de trabajo donde el sobrepotencial de transferencia es el predominante, se obtiene sólo ClZnOH , pero a medida que los sobrepotenciales óhmicos y de concentración comienzan a prevalecer, se forma simultáneamente Zn(OH)_2 , llegando a condiciones de baja conductividad de la solución y sin agitación, a obtener un sólido que contiene 25 por ciento de ClZnOH y 75 por ciento de Zn(OH)_2 .

En todos los casos la cantidad de sólidos formados es mayor a mayor densidad de corriente y cuando ésta es muy alta aparecen también pequeños cristallitos de cinc metálico desprendidos del electrodo y la cantidad de éstos es mayor cuanto más marcada es la influencia difusional convectiva y óhmica al sobrepotencial total.

Es de hacer notar que en los precipitados correspondientes a las soluciones de agua de mar y agua corriente, se observa la presencia de sílice pero no de carbonatos ni iones alcalino-térreos.

b) Incrustaciones sobre el electrodo

La composición química de las mismas corresponde a la de los productos sólidos que se originan en los distintos casos mencionados.

El grado de incrustación es mayor a mayor densidad de corriente y menor agitación y es más adherente cuanto menos conductora es la solución.

c) Características de ataque del electrodo

Para altas velocidades de agitación y conductividad de la solución se observa un ataque generalizado del electrodo, cualquiera sea la densidad de corriente aplicada, pero a medida que disminuye la agitación y/o la conductividad aparecen ataques localizados que son

más profundos cuanto mayor es la densidad de corriente, llegando en condiciones límite de estos tres parámetros a una desintegración importante de la estructura del electrodo.

d) Síntesis de los productos de reacción

Para determinar la correspondencia entre los productos de reacción formados, la composición del electrolito y el pH, se realizaron dos experiencias a fin de reproducir las condiciones de reacción química de los diferentes medios.

La primera consistió en la titulación alcalimétrica de las soluciones de la tabla IV, pudiendo observarse en las curvas de titulación de la figura 7 que el pH de precipitación de los compuestos del cinc oscila entre 6,0 y 6,8, notándose una ligera variante según el electrolito empleado. En la curva de titulación del cinc en cloruro de sodio o perclorato de sodio se observa un salto brusco hasta pH 11, mientras que si la solución es agua de mar, luego de la precipitación del cinc, el pH se establece alrededor de 9,5 hasta la precipitación total del calcio y magnesio como carbonato e hidróxido respectivamente. Esto explica la no aparición de compuestos alcalino-térreos en los productos de reacción de los ensayos de eficiencia anódica. Pero de no separarse los compartimientos de la celda, la alcalinidad originada por la reacción catódica eleva el pH de la solución a un valor lo suficientemente alto como para producir la precipitación del calcio y magnesio y los productos así formados producen una incrustación mucho más adherente y compacta sobre el ánodo, llegando en algunas condiciones a aislarlo eléctricamente del medio y por lo tanto a inhibirlo en su función.

El análisis de los productos de reacción de los sistemas de la tabla V concuerdan perfectamente con los que se obtienen del estudio de las especies químicas formadas durante el ensayo de eficiencia, demostrando de esta manera que el producto final de reacción depende de las condiciones químicas del sistema (naturaleza y concentración del electrolito, pH, cantidad de cinc disuelto) más que de los parámetros electroquímicos.

CONSIDERACIONES FINALES

Puede observarse que el rendimiento anódico del electrodo ensayado está fuertemente influenciado por los factores químicos y electroquímicos.

Durante el trabajo pudo establecerse cuali y cuantitativamen-

te la influencia de cada uno de ellos. En lo que respecta a los parámetros electroquímicos se encuentra que la máxima eficiencia se obtiene en condiciones de trabajo donde se manifiesta en forma predominante el sobrepotencial de transferencia. Por lo tanto, para comparar rendimientos óptimos entre diferentes ánodos, habría que hacerlo bajo estas condiciones experimentales.

En otro orden de cosas se comprueba también que la eficiencia de un mismo ánodo varía fundamentalmente según el sistema de trabajo, pudiendo obtenerse rendimientos muy diferentes si se varían los parámetros hidrodinámicos, óhmicos y químicos. Por lo tanto, para determinar el rendimiento en servicio, hay que establecer perfectamente el valor práctico de estos factores para predecir el comportamiento anódico.

Lo expuesto precedentemente concuerda con las diferencias observadas en el funcionamiento del mismo tipo de ánodos según se trate de cañerías enterradas, protección en sistemas de aguas poco salinas o agua de mar.

Debe suponerse además que ánodos de distintas características se vean influenciados de forma diferente por los factores mencionados. Por esta razón, en futuros trabajos se aplicará la metodología expuesta a ánodos de aleaciones de cinc y aluminio.

REFERENCIAS

1. Bard, A. J.- Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements. Vol. V. M. Dekker, USA, 1976.
2. Tibor-Erdey-Grúz.- Kinetics of electrode process. Hungary. Wiley Interscience, 1972.
3. Vetere, V. F. y Florit, M. I.- Estudios en estado no estacionario. I. Diferenciación de potenciales y análisis del circuito a utilizar. CIDEPINT-Anales, 1979, 43-57.
4. Delahay, P.- New Instrumental Methods in Electrochemistry. Interscience, N. Y., 1954.
5. Sluyters-Rehbach, M., Brenkel J. S. & Sluyters, J. H.- Electroanalytical Chemistry, 19, 85, 1968.
6. Hush, M. S., Blackledge J. J.- Electroanalytical Chemistry, 5, 420, 1963.

APLICACION DE LAS CURVAS DE POLARIZACION
AL ESTUDIO DE ELECTRODEPOSITOS DE COBRE,
NIQUEL Y CROMO

DR. VICENTE F. VETERE*

Y TCOS, QCOS, CARLOS POPOVSKY Y RICARDO CARBONARI

* Responsable del Area Estudios Electroquímicos aplicados a Problemas de Corrosión y Anticorrosión del CIDEPINT

SUMMARY*

Techniques based on polarization curves were studied in this paper, with the following objectives: a) to determine the incidence of variables affecting electrodeposition characteristics of copper, nickel and chromium; and b) to evaluate the hiding power of the respective baths.

Factors influencing cristallization were studied previously: base metal, current density, concentration of metallic ions, acidity, hydrodynamic conditions, working temperature, ohmic drop and additives employed.

Reference is then made to the pretreatment of the iron surface by electrolytic methods, detailing important aspects about cleaning, impurities removal and electrolytical polishing.

Different variables connected with copper, nickel and chromium baths were studied subsequently. In all cases comments were made on the experimental relationships between the type of deposit and the operative variables. Similar reference is made to the method employed and it is considered the way of obtaining potentiostatic curves, characteristics of galvanostatic trials performed and hiding power of the baths tested.

In all cases an attempt is made to relate working conditions with the type of structure obtained and with the hiding power. Referring to the first aspect it is clearly shown how the characteristics of the deposits obtained starting from different baths and operating conditions can be related directly with the slope (P) of the polarization curve and with the density of the working current (i), through the ratio i/P . In the present trials fine grain deposits are obtained for i/P values between 0.30 and 0.50; coarse grain deposits were attained between 0.20 and 0.25.

Related to the hiding power, an empirical mathematical equation is deduced:

$$R_T = 10 (8 - P/\sqrt{i})$$

This equation is of general application and fits satisfactorily the experimental value:

$$R = (K_p - K_o) \cdot 100 / (K_p - 1)$$

Both criteria were applied to lead, tin and zinc baths and good correlation was also found in these cases.

(*) Vetere, V., Popovsky, C. & Carbonari, R.O.- Application of polarization curves to the study of electrochemical deposits of copper, nickel and chromium. CIDEPINT-Anales, 1981, 121-160.

I. INTRODUCCION

Entre los procesos electroquímicos de mayor interés tanto desde el punto de vista teórico como aplicado, se encuentra la electrodeposición de metales.

Se la utiliza para modificar las propiedades mecánicas, eléctricas, magnéticas, etc., la resistencia a la corrosión o simplemente con fines decorativos. Se aplica sobre gran cantidad de superficies metálicas o no metálicas.

Las propiedades de la superficie electroformada dependen fundamentalmente de su estructura cristalina y ésta a su vez de las condiciones de trabajo que regulan los distintos procesos de polarización que gobiernan la formación del depósito (1, 2).

En general los depósitos de grano fino son más brillantes, duros y resistentes a la corrosión y al desgaste mecánico que los de grano grueso, pero estos últimos son más flexibles y dúctiles que los primeros. El tamaño de grano logrado es el resultado de la competencia entre la velocidad de formación de núcleos (proceso de nucleación) y la de crecimiento de núcleos ya existentes (proceso de cristalización) (3). Puede decirse que cuando la velocidad de nucleación es considerablemente mayor que la de crecimiento de los cristales, se obtienen depósitos de grano fino y que cuando dichas condiciones se invierten se logran depósitos de grano grueso.

En el presente trabajo se estudia la aplicación de técnicas basadas en curvas de polarización para: a) determinar la incidencia de las variables operativas sobre las características de los electrodepositos de cobre, níquel y cromo; b) evaluar en forma aproximada el poder cubriente de los respectivos baños.

Además se realiza previamente un breve estudio sobre preparación de superficies de hierro por técnicas electroquímicas.

II. FACTORES QUE INFLUYEN EN LA CRISTALIZACION

Los factores que más influencia pueden tener sobre el ta-

maño, forma y distribución de los cristales en un depósito metálico (3, 4, 5) son la estructura cristalina del metal de base o sustrato, la densidad de corriente (o el sobrepotencial), la composición de la solución electrolítica, la temperatura y las condiciones hidrodinámicas.

Metal de base

La naturaleza, estructura cristalina y estado del metal de base, la limpieza y el grado de pulimento ejercen un efecto decisivo sobre la estructura y adherencia del electrodepósito.

En la mayoría de los casos el depósito metálico copia la estructura del metal de base; por ello es importante un buen grado de pulimento y la ausencia total de capas tales como óxidos, grasas, etc.

La aspereza de la superficie del metal de base no solamente se nota en lo que se refiere al brillo y aspecto exterior del recubrimiento, sino también sobre su porosidad y diferencia de espesor en los distintos puntos de su superficie, los cuales serán más marcados cuanto más rugosa sea la superficie del metal de base. El recubrimiento sobre superficies ásperas presenta también mayores tensiones internas e impurezas que en el caso de superficies lisas. La adherencia del material depositado también se mejora con el grado de pulimento y limpieza de la superficie.

Densidad de corriente

En general el aumento de polarización catódica, favorece la formación de estructuras de grano fino; por lo tanto el aumento de la densidad de corriente conduce a dicho resultado, siempre que no se sobrepasen ciertos valores críticos, pues en ese caso se obtienen recubrimientos esponjosos, ásperos, de poca adherencia y bajo brillo (quemado del depósito).

Concentración de iones metálicos

Si la actividad del ión electroactivo decrece, aumenta la polarización catódica por difusión y se logran depósitos de granos más finos. Esta disminución de la actividad puede conseguirse ya sea con baja concentración analítica de la especie electroactiva (y un electrolito inerte para mantener la conductividad del baño) o con concentraciones altas de un complejo poco disociado de la especie electroactiva, de esta última forma no sólo

se mantiene baja la actividad sino que además puede aparecer un sobrepotencial de reacción química, debido a la inhibición en el mecanismo de descarga del complejo. Este sobrepotencial de reacción química también contribuye a la obtención de depósitos de grano fino.

Acidez

Este es un factor de fundamental importancia en los procesos electrolíticos. Por un lado la acidez debe ser lo suficientemente alta como para asegurar la no precipitación de sales básicas del metal electroactivo pero no tanto como para producir desprendimiento de hidrógeno, el cual no sólo reduce el rendimiento catódico de la corriente sino que en general afecta seriamente las características del depósito.

Otro efecto a tener en cuenta cuando se trabaja con complejos es la competencia entre el protón y el catión electroactivo por el ligando.

En general, siempre que sea posible se regula el pH por medio de sistemas buffer adecuados.

Condiciones hidrodinámicas

La agitación del electrolito disminuye el espesor de la capa difusional convectiva y conduce a que el mismo sea uniforme, con lo cual se reduce el sobrepotencial de concentración. Esto permite trabajar a mayores densidades de corriente sin correr el riesgo de obtener depósitos esponjosos o dendríticos.

Temperatura de trabajo

Es un factor importante en la electrocristalización, ya que la conductividad aumenta al disminuir la viscosidad de la solución por efecto del aumento de la temperatura. Además facilita la difusión y reduce el desprendimiento de hidrógeno; en algunos casos el aumento de temperatura lleva a una disminución del sobrepotencial de descarga de hidrógeno. Todo esto permite elevar la densidad de corriente y obtener depósitos de grano fino, lisos y brillantes, sin el peligro de aparición de recubrimientos arborescentes o esponjosos, indeseables.

Cuando el aumento de temperatura no va acompañado de un incremento en la densidad de corriente, el efecto se traduce en la obtención de cristales más grandes como consecuencia de la disminución de la polarización.

Caída óhmica

La caída óhmica dentro de la celda es un factor indeseable, entre otros aspectos por el gasto adicional de energía eléctrica que representa. Por lo tanto debe mantenerse la conductividad del sistema lo más alta posible, ya sea con la propia especie electroactiva o por el agregado de electrolitos inertes.

Agentes de adición

Son compuestos orgánicos o inorgánicos que agregados al electrolito en pequeñas proporciones modifican las características cristalinas del electrodepósito. Los agentes de adición se diferencian entre sí por el efecto que producen sobre el depósito.

III. PREPARACION DE SUPERFICIES DE HIERRO POR METODOS ELECTROLITICOS

La preparación previa de la superficie de hierro donde se producirá el electrodepósito comprende tres etapas fundamentales (5, 6) que son: limpieza, decapado y pulido.

LIMPIEZA ELECTROLITICA

Consiste en desengrasar la pieza sumergida en un electrolito alcalino con pasaje de corriente. La pieza puede estar conectada como ánodo, cátodo o como ambos alternativamente. El desprendimiento de gases ayuda de una forma puramente mecánica al desprendimiento de la suciedad.

Se prefiere el desengrasado anódico, siempre que sea posible, puesto que en el cátodo se corre el grave riesgo de la fragilidad por hidrógeno debida al gran desprendimiento de este gas. Un baño clásico utiliza 30 g/l de hidróxido de sodio y 50 g/l de cianuro de sodio, con una densidad de corriente de 50 A/dm² y un tiempo que oscila entre 0,5 y 2 minutos.

Es esencial una alta conductividad del electrolito; trabajar a temperaturas entre 70 y 90°C (para facilitar el desprendimiento de grasas por fusión); en caso de usar detergentes cuidar que sean estables al pasaje de corriente y que no produz-

can espuma permanente que llegue a provocar explosión de los gases. Es importante que no existan cloruros pues pueden producir corrosión en las probetas.

Para las experiencias se prepararon probetas con chapas de hierro SAE 1010 de 5 x 5 x 0,2 cm, embebidas algunas con aceites minerales y otras con aceites vegetales y sometidas durante dos horas a temperaturas de 20, 50, 100 y 150°C antes de realizar los ensayos.

A una serie de probetas así preparadas se las sometió al tratamiento recomendado por la bibliografía, obteniéndose resultados satisfactorios aunque en un tiempo algo mayor (del orden de los 5 minutos). Además, dado que los baños recomendados son en general altamente tóxicos y la densidad de corriente bastante elevada, se ensayaron una serie de modificaciones del baño alcalino a temperaturas de trabajo de 20, 50 y 80°C y utilizando corriente tanto alterna como continua y agitando con aire. Los sistemas ensayados pueden verse en la tabla I.

De los baños ensayados, el A y el B dan resultado poco satisfactorio. El C y el D dan buenos resultados y el E es muy bueno. En todos los casos el desengrase es efectivo a temperaturas superiores a los 50°C. Además se nota en general que utilizando corriente alterna, se puede trabajar con menor densidad de corriente para lograr la misma eficiencia.

De esta forma con el baño E, se logra un sistema de desengrasado muy eficiente, no tóxico y que requiere menor densidad de corriente que los utilizados generalmente en la práctica. La alternativa más económica la ofrece el baño C.

DECAPADO ELECTROLITICO

Consiste en la eliminación de óxidos provenientes de la laminación o de la corrosión atmosférica y eventualmente de sales básicas tales como carbonatos, sulfatos, cloruros.

El decapado se realiza en medio ácido y puede acelerarse por el pasaje de corriente catódica, la que al provocar un fuerte desprendimiento gaseoso facilita la separación de los óxidos. Por otra parte, al estar conectada la probeta como cátodo se reduce en mucho la pérdida de material por reacción química (por protección catódica).

Como el tiempo de tratamiento es corto y la mayor parte del hidrógeno generado se desprende como gas, no existen mayores riesgos de fragilidad por hidrógeno.

Los sistemas empleados comunmente en la industria consisten en general en soluciones de ácido sulfúrico, concentración 10-20 % en volumen, con densidades de corriente entre 5 y 15 A/dm², a tem-

peraturas entre 30 y 70°C. A veces se adicionan sustancias tales como sulfato de sodio, sulfato de cinc, ácidos orgánicos, etc. Los tiempos del tratamiento varían entre 5 y 15 minutos.

Las experiencias se efectuaron sobre probetas de las dimensiones mencionadas, provocándose la formación de óxidos en cámara húmeda a 20°C. El óxido obtenido se lo trató a temperaturas de 100, 400, 700 y 1000°C durante dos horas en presencia de aire y luego se lo sometió a un decapado electrolítico con soluciones de ácido sulfúrico al 5, 10, 20 y 30 por ciento, con densidades de corriente de 1, 4, 7, 10, 13 y 16 A/dm², a temperaturas de 20, 35, 50, 65 y 80°C y se determinó el tiempo de decapado.

Se estableció que la concentración óptima de ácido es de 10 por ciento en volumen, la temperatura 50°C y la densidad de corriente 10 A/dm².

A concentraciones menores o mayores de ácido, el tiempo de decapado aumenta. Las temperaturas superiores a 50°C o densidades de corriente mayores a 10 A/dm² no mejoran ni aumentan el tiempo de decapado.

El tratamiento térmico del óxido formado influye notablemente en el tipo de decapado; por ejemplo los óxidos secados a 100°C se disuelven en 2 minutos, mientras que los calcinados a 1000°C requieren 10 minutos.

PULIDO ELECTROLITICO

El pulido electrolítico consiste en el tratamiento de la superficie metálica a elevadas densidades de corriente anódica o alterna, con baños ácidos concentrados con agitación (2000 rpm). El colocar la pieza como ánodo se disuelven preferencialmente los puntos salientes de la superficie a pulir. En los valles se produce pasividad, debido probablemente, a que los productos de reacción anódicos forman en estos sitios películas adherentes de baja conductividad, pero en los puntos altos la elevada densidad de corriente, desprende tales productos, permitiendo que continúe el ataque. El resultado es una nivelación de picos y la obtención de una superficie de muy buen grado de pulimentación

Algunos de los baños citados por la bibliografía para el pulido de aceros y las condiciones de trabajo pueden verse en la tabla II. En la misma puede observarse que la composición de las soluciones no es marcadamente diferente y en general todas se asemejan en el bajo contenido de agua, elevadas densidades de corriente y moderada temperatura de trabajo.

A fin de determinar bajo qué condiciones de polarización trabajan los sistemas de pulido electrolítico descriptos, se

realizaron curvas de polarización aplicando el sistema de trabajo que se detalla más adelante. Se utilizó un electrodo de hierro de 1 cm^2 de área como electrodo de trabajo.

Las curvas de polarización obtenidas para los baños 1, 2 y 3 están representadas en la figura 1.

Como puede observarse todas las curvas presentan un cambio de pendiente. Si se trabaja con densidades de corriente por debajo del punto de inflexión no se logra un pulido correcto, obteniéndose en las zonas más bajas de corriente del primer tramo de la curva una superficie rugosa con picaduras más o menos pronunciadas. En la parte superior se logra una superficie más uniforme pero mate. Solamente superando la zona de inflexión se logra un pulido satisfactorio. Se encontraron para los sistemas 1, 2 y 3 densidades de corriente mínima de 100, 95 y 80 A/dm^2 respectivamente.

Para intentar reducir la densidad de corriente de los baños, se probó adicionar sustancias que dan productos poco solubles en las condiciones de trabajo, de manera que ayuden a bloquear los valles. Por ello se agregó sulfato de titanio y sulfato de aluminio, en concentraciones de 0,5, 1, 3, 5, 7 y 10 por ciento en peso del metal.

El comportamiento observado es diferente según el baño y la sustancia agregada. Con concentraciones de aluminio entre 1 y 5 por ciento, los baños 1 y 3 se comportan según la curva 4. Con agregados de titanio entre el 1 y 3 por ciento, los mismos baños producen la curva 5. Para agregados de 0,5 por ciento no se notan cambios significativos y para adiciones mayores de 5 por ciento de aluminio o 3 por ciento de titanio, la superficie de la probeta aparece con muchas manchas blancas. Para el baño 2 no se notan modificaciones por el agregado de aluminio o titanio. Se comprueba que con la adición de las citadas sustancias, en los baños 1 y 3, se obtienen piezas con buen grado de pulimento, densidades de corriente de 85 A/dm^2 cuando se agrega sulfato de aluminio y de 65 A/dm^2 cuando el agente de adición es el sulfato de titanio.

Este ensayo abre la posibilidad de un estudio sobre diversas sustancias que, agregadas a los baños clásicos de pulido, por efecto de bloqueo, consigan disminuir la densidad de corriente de trabajo, lo cual representa una ventaja desde el punto de vista práctico.

IV. BAÑOS DE COBRE

El cobre se deposita en diversas estructuras cristalinas a

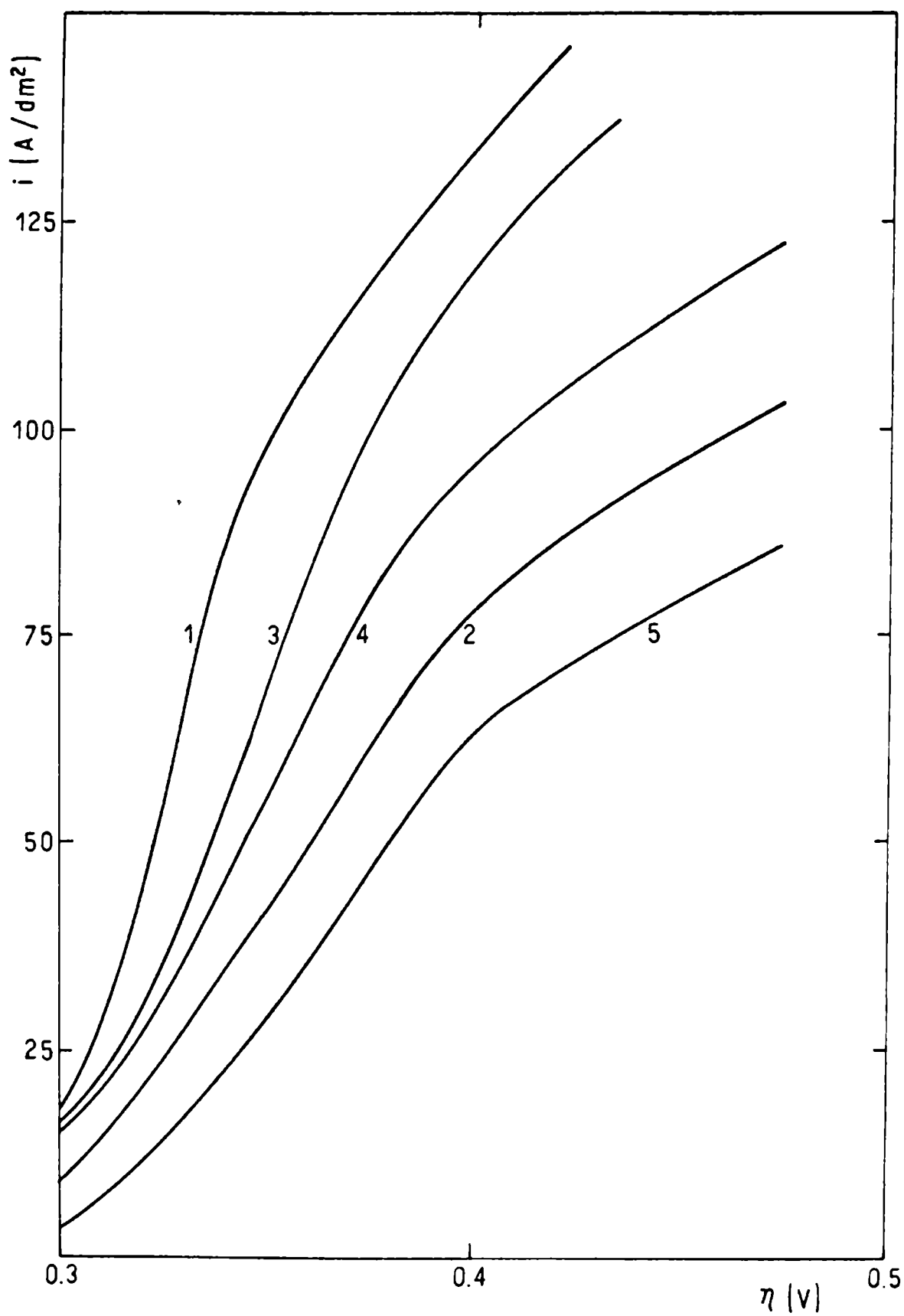


Figura 1.- Curvas de polarización correspondientes a los baños de pulido electrollítico

partir de diferentes baños electrolíticos. Los factores que más inciden sobre el depósito final son, como ya se ha mencionado, el tipo de solución (ácida, alcalina, complejante), la densidad de corriente, temperatura, agitación y agentes de adición.

En la práctica se utilizan en general baños ácidos (sulfato, alquilsulfonato y fosfato de cobre) y alcalinos (cianuro, pirofosfato, cupraminas). En este trabajo se ensayan los baños convencionales de sulfato, fluoborato y cianuro, incorporándose el baño del complejo de etilendiaminotetraacetato de cobre (EDTA-Cu).

RELACION EXPERIMENTAL ENTRE EL TIPO DE DEPOSITO Y LAS VARIABLES OPERATIVAS

Como se ha mencionado, las condiciones de trabajo inciden directamente sobre el tipo y grado de polarización del sistema, el cual es responsable directo de la estructura del electrodepósito. Por tal razón para relacionar las variables operativas con el tipo de depósito logrado, se considera adecuado el uso de técnicas potenciostáticas y galvanostáticas. La primera, a través de la curva potencial-corriente, da una información cualitativa sobre el tipo de polarización predominante. La segunda permite una primera observación de las características del electrodepósito para las diferentes densidades de corriente en cada sistema ensayado. Este tipo de experiencias aporta información para la selección de las condiciones de trabajo cuando se cambia de escala.

SISTEMA DE TRABAJO

El electrodo de trabajo (E_t), consistió en una varilla de acero SAE 1010 de 0,6 cm de diámetro y 10 cm de largo, recubierta electrolíticamente con el metal del baño en estudio y aislada la interfase y los bordes con una camisa de teflón, tal como puede verse en la figura 2.

Como contraelectrodo (C_e) se utilizó una chapa de acero inoxidable de 10 x 4 x 0,2 cm. El electrodo de referencia (E_r) es un electrodo de calomel saturado. La celda de trabajo puede verse en la figura 3. Consta de un recipiente de vidrio de 10 cm de diámetro y 15 cm de altura, con doble pared para permitir la circulación de agua proveniente de un termostato; un tapón con orificios permite la entrada de la paleta de un agitador sincrónico, del termómetro y de los tres electrodos.

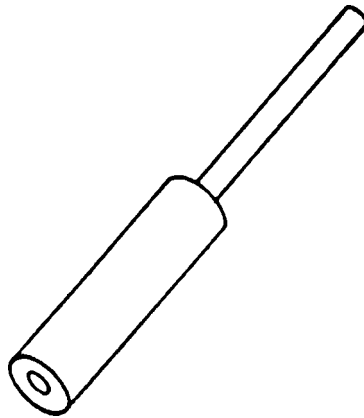
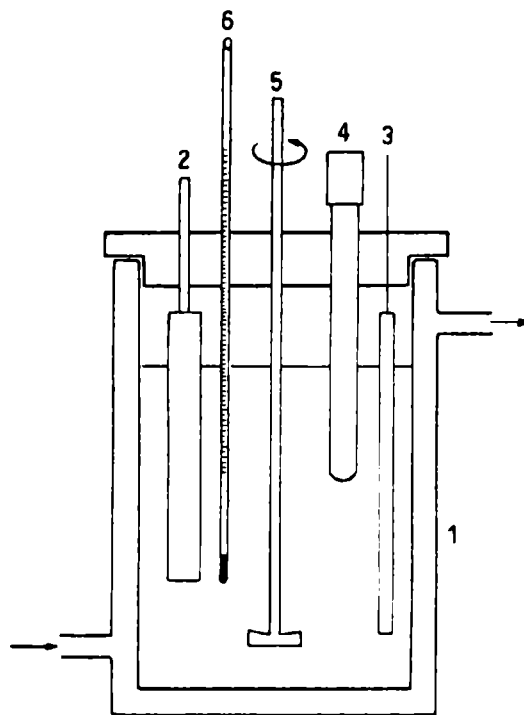


Figura 2.- Electrodo de trabajo



- 1 recipiente de vidrio
- 2 electrodo de trabajo
- 3 contraelectrodo
- 4 electrodo de referencia
- 5 agitador
- 6 termómetro

Figura 3.- Celda empleada para realizar las curvas de polarización

La temperatura de trabajo se fijó en 20, 50 y 80°C, con una tolerancia de $\pm 1^\circ\text{C}$. Se trabajó en estado de reposo y con agitación enérgica (2 000 rpm). El potenciostato utilizado es un Electroscan 30 y como galvanostato se empleó una fuente regulada de corriente de 2 A - 150 V.

CURVAS POTENCIOSTATICAS

El potencial de partida para la curva de polarización corresponde al potencial de reposo del electrodo de trabajo.

Para la obtención del electrodepósito sobre el electrodo de trabajo, se hace un depósito sobre el mismo pulido (lija 600) en una porción del baño a ensayar y se electroliza durante 5 minutos con una densidad de corriente de 1 A/dm^2 y en las condiciones de temperatura y agitación en que se desarrollará la experiencia definitiva. El electrodo así preparado se introduce en la celda y se realiza la curva de polarización.

La composición de los baños ensayados se detalla en la tabla III.

Las curvas obtenidas se pueden ver en las figuras 4 y 5.

Las curvas de la figura 4 corresponden a sistemas con agitación enérgica y las de la figura 5 a sistemas sin agitación.

El comportamiento en este ensayo de los baños A y C es muy similar y corresponde a las curvas 1, 2 y 3 de la figura 4 y 13, 14 y 15 de la figura 5, para las temperaturas de 80, 50 y 20°C.

Para el baño B corresponden las curvas 7, 8, 9, 16, 17 y 18 respectivamente; mientras que las curvas representativas del baño D son las 4, 5, 6, 10, 11 y 12.

Del análisis de las curvas se corrobora por una parte el concepto general que la polarización disminuye en todos los casos con la agitación y la elevación de la temperatura. Se comprueba también que el baño cianurado, donde el cobre está fuertemente complejoado, muestra una polarización mucho mayor que la del baño ácido, pero por otra parte se nota que el comportamiento del baño de EDTA-cobre también exhibe una marcada polarización y en principio es de esperar un comportamiento parecido al del baño de cianuro, con la ventaja de no tener la elevada toxicidad de éste.

ENSAYOS GALVANOSTATICOS

Con estos ensayos se intenta determinar en qué rangos de

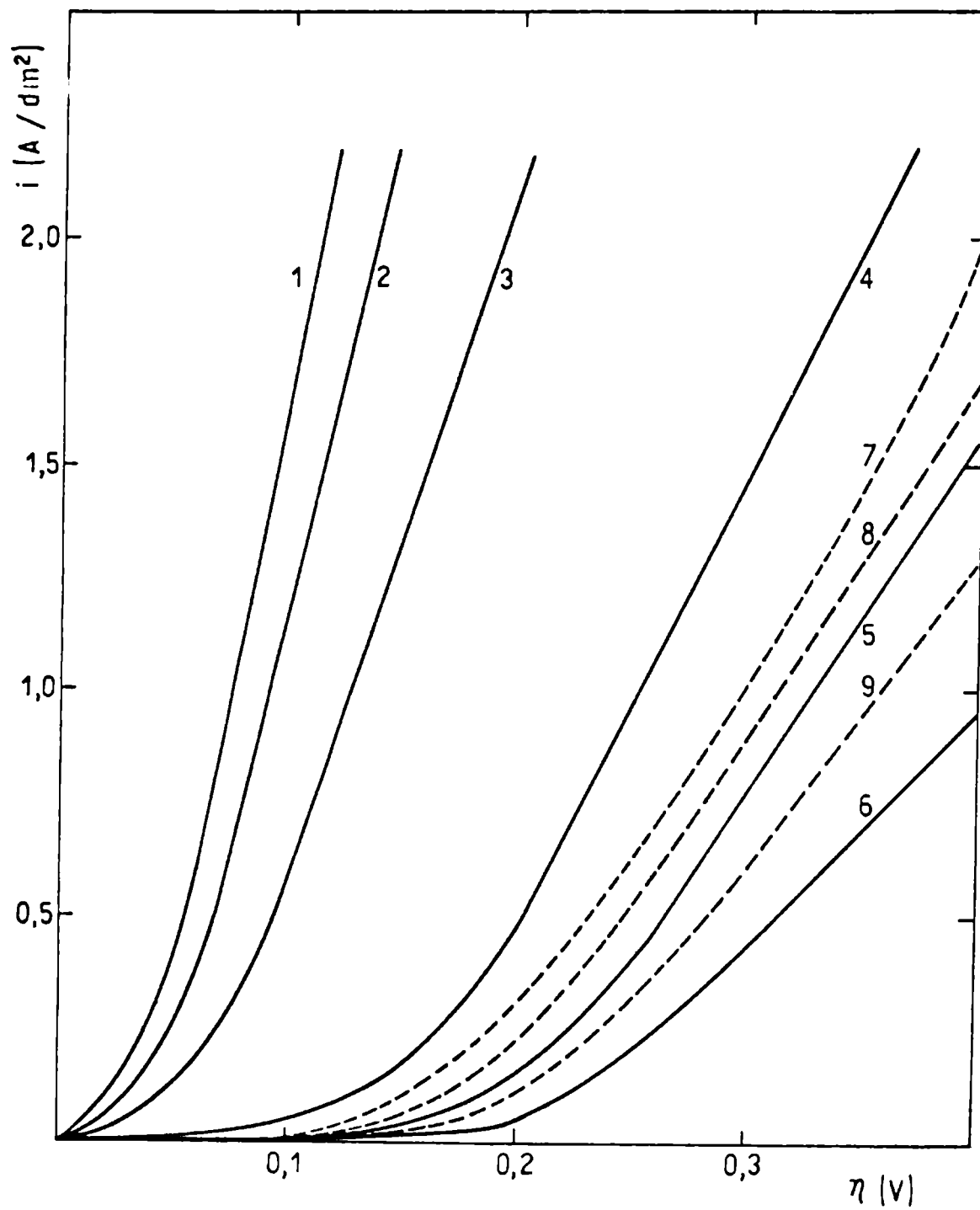


Figura 4.- Curvas de polarización correspondientes a los baños de cobre, en condiciones de agitación energética

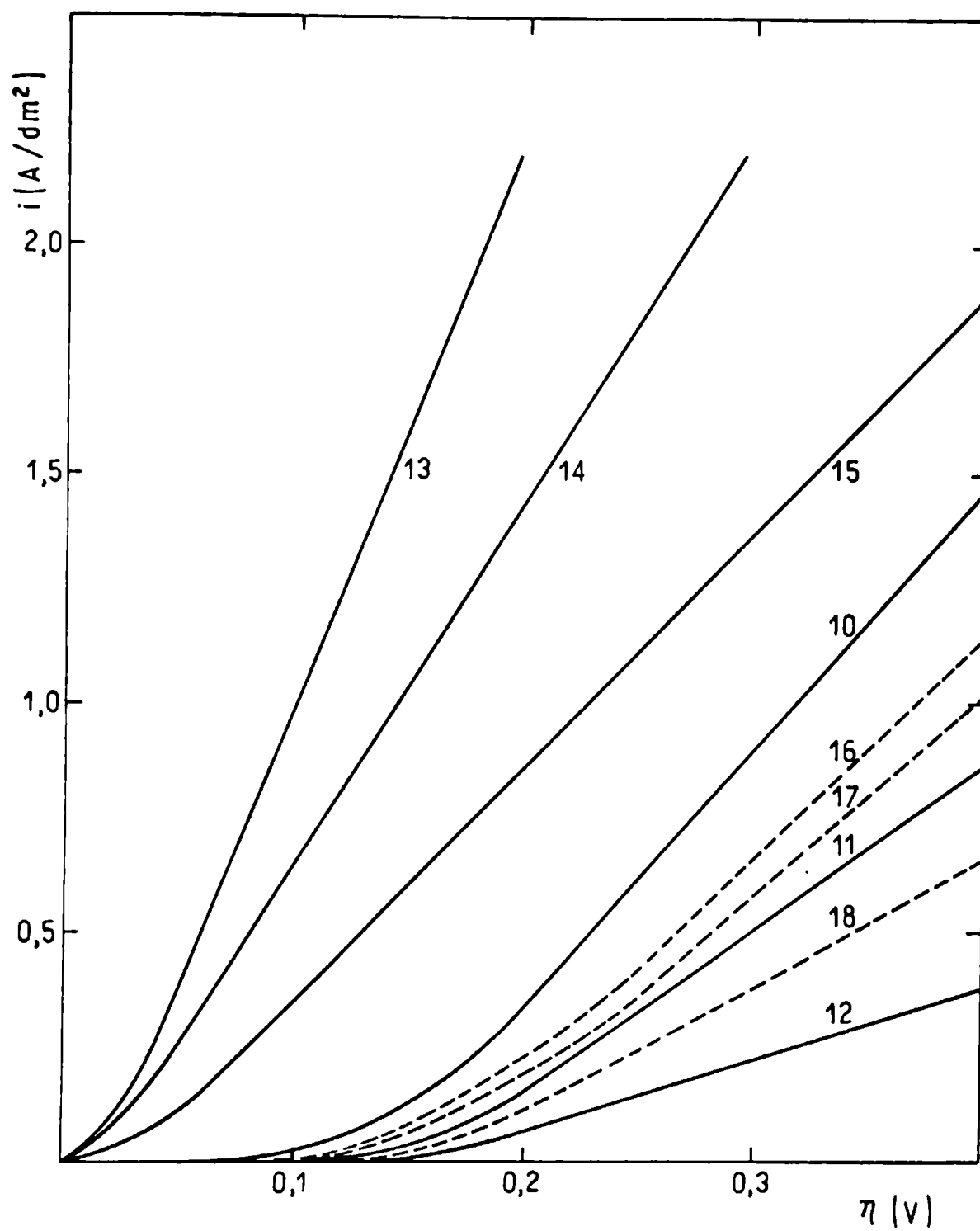


Figura 5.- Curvas de polarización correspondientes a los baños de cobre, sin agitación

densidad de corriente se obtienen depósitos de grano fino y grueso. Se utiliza la misma celda y condiciones de trabajo, pero en este caso el diámetro del electrodo de trabajo es de 1,5 cm a fin de poder observar mejor el tipo de estructura.

Se aplicaron densidades de corriente entre 0,5 y 100 A/dm² durante 1 hora. Después de cada aplicación de corriente se observó el tipo de depósito obtenido.

Los resultados alcanzados para depósitos de buenas características, de grano fino y grueso, para los distintos baños y condiciones de trabajo pueden verse en la tabla IV.

Por encima y por debajo de los rangos que indica dicha tabla se obtienen depósitos defectuosos.

Para verificar estos resultados, se realizan las mismas determinaciones en una escala mayor, con una fuente regulada en corriente de 30 A - 25 V, con cubas de 10 litros de capacidad y empleando como cátodo una chapa de hierro de 0,5 dm² de área expuesta. Como cátodo se utilizó uno de acero inoxidable de 1,5 dm². Durante el curso de la electrólisis no hay variación importante de la concentración.

Observando la tabla se ve que la densidad de corriente requerida para obtener depósitos de grano fino es menor para el baño cianurado, intermedia para el complejo EDTA-cobre y mayor para los baños ácidos para las mismas condiciones de trabajo. Pero para lograr buenos depósitos de grano grueso son más convenientes los baños ácidos.

Si se relacionan los rangos de densidad de corriente (i) para la obtención de los distintos tipos de estructura con la pendiente de la curva de polarización potencioestática correspondiente a la zona donde la relación potencial-corriente se hace lineal (pendiente = p) se ve que el cociente i/p es prácticamente independiente del tipo de baño y de las otras condiciones de trabajo y que tiene un rango de valores promedio entre 0,5 y 0,3 para depósitos de grano fino y entre 0,25 y 0,20 para los de grano grueso (tabla V).

De esto se desprende que para determinar el rango de densidad de corriente donde se pueden obtener depósitos de buenas características de grano fino o grueso, para los diferentes baños de cobre y bajo cualquier condición de trabajo prefijada, sólo es necesario realizar la curva de polarización potencioestática del sistema en estudio, calcular la pendiente (p) de la zona recta y multiplicar este valor por 0,5 y 0,3 o por 0,25 y 0,20 para obtener los rangos de grano fino y grano grueso, respectivamente.

Con esto se introduce otra aplicación práctica de las curvas de polarización que permite relacionar fácilmente el conjunto de variables operativas con el tipo de electrodepósito que se desea obtener.

PODER CUBRIENTE DEL BAÑO

La eficacia de un recubrimiento es tanto mayor cuanto más uniforme y regular es su distribución, independientemente de la geometría del cátodo. En piezas planas esto es relativamente sencillo de conseguir, pero en objetos de forma irregular que presentan cavidades, es común obtener espesores desiguales.

Si se considera un sistema sencillo de dos cátodos (C_a y C_b) de igual área, situados a diferentes distancias (a y b) del ánodo A, tal como puede verse en la figura 6 y se considera que el sistema no presenta ningún tipo de polarización, excepto la caída óhmica, la distribución primaria de corriente está dada directamente por la ley de Ohm y por lo tanto la cantidad de material depositado en cada cátodo es función inversa de sus respectivas distancias al ánodo.

Es decir:

$$K_p = \frac{\text{material depositado en } C_a}{\text{material depositado en } C_b} = \frac{b}{a} \quad (1)$$

donde K_p representa la relación de espesor de cubierta entre los dos cátodos.

Esta teoría es válida sólo en ausencia de polarizaciones no óhmicas. Cualquier tipo de polarización que surja es en general tanto mayor cuanto mayor sea la densidad de corriente y por lo tanto actúa como compensadora de la distribución primaria de corriente y uniformando en consecuencia el espesor del depósito. La capacidad de un electrolito para modificar la distribución primaria, se conoce con el nombre de *poder cubriente del baño*.

Los baños de sales simples de cinc y cobre, por ejemplo, tienen un bajo poder cubriente, pues su polarización es baja. En presencia de ciertos complejos (por ejemplo cianuros) aparece un alto sobrepotencial químico y mejora notablemente su poder cubriente. En cambio, las sales simples de hierro, níquel o cobalto presentan un alto grado de polarización y por lo tanto estos baños poseen de por sí un poder cubriente satisfactorio.

Como el poder cubriente no es sólo una propiedad del baño, sino que depende de la constitución y disposición de los electrodos, dimensiones de la cuba, etc., los métodos conocidos no son aplicables para una valoración cuantitativa de la distribución del espesor del depósito galvánico en casos prácticos. Es decir que los resultados sólo pueden utilizarse como puntos de referencia en experimentos hechos en condiciones similares.

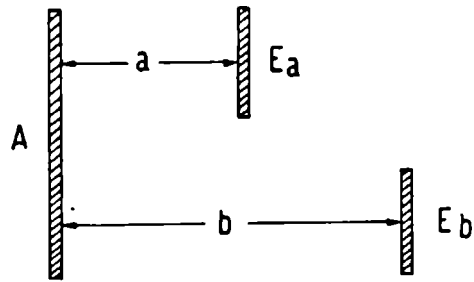


Figura 6.- Esquema referente a la distribución de corriente

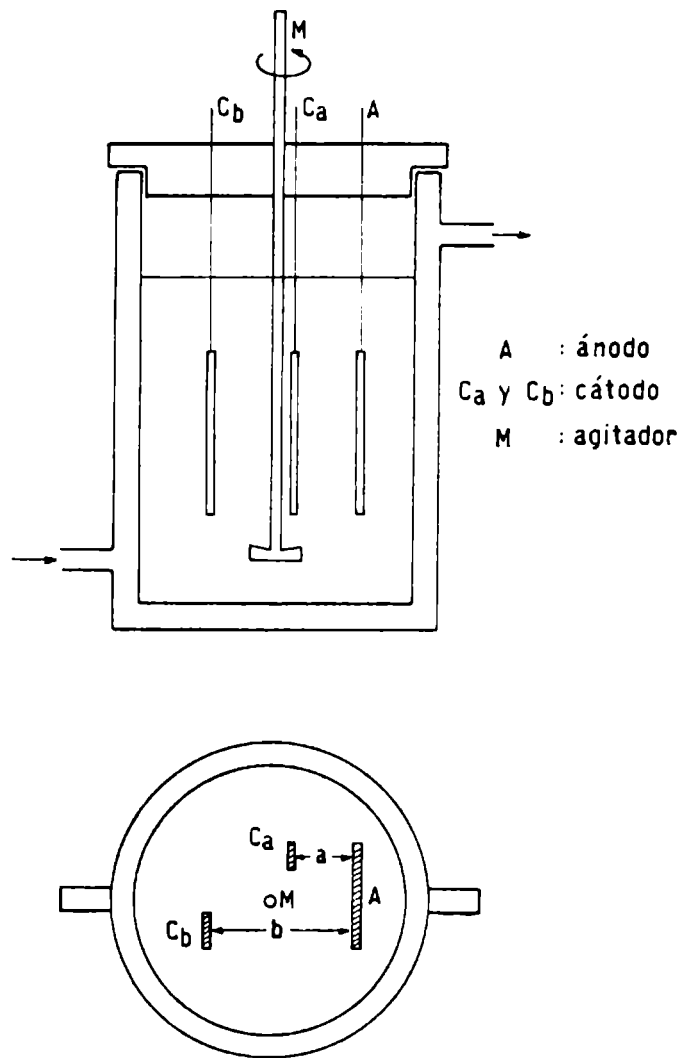


Figura 7.- Celda utilizada para determinar el poder cubriente de los baños

Existen distintos métodos para medir el poder cubriente. Los más conocidos son los de Haring y Blum (7), los que utilizan como principio la celda de Hull (8), la técnica de Mohler (9), etc. En este trabajo, para determinar el poder cubriente se utilizó la celda que se esquematiza en la figura 7.

Esta celda consiste fundamentalmente en un recipiente de vidrio de 20 cm de diámetro y 15 cm de altura, de doble pared por donde circula agua proveniente de un termostato. El ánodo (A) es de chapa de acero inoxidable de 6 x 10 x 0,2 cm y los dos cátodos son de chapa de hierro pulido de 2 x 10 x 0,2 cm presentando una superficie expuesta de 4 cm². Las distancias al ánodo son a = 2 cm (cátodo C_a) y b = 10 cm (cátodo C_b). Es decir que:

$$K_p = b/a = C_a/C_b = 10/2 = 5$$

Se utiliza una fuente de corriente regulada de 30 amperios y 25 voltios. Se pesan los cátodos limpios y se introducen en la celda, se procede a electrolizar durante 30 minutos, al cabo de los cuales se retiran los cátodos, se lavan primero con agua y luego con alcohol, se secan en estufa 2 ó 3 minutos y se pesan, determinándose la cantidad de material depositado por el aumento de peso de los cátodos (C'_a y C'_b). Luego se determina el valor de K₀ por la relación:

$$K_0 = C'_a/C'_b \quad (2)$$

Los valores de K₀ para los diferentes baños, densidades de corriente, temperatura y condiciones de agitación, pueden verse en la tabla VI.

Existen varias formas de expresar el poder cubriente (10). Si se adopta uno de los más corrientes:

$$R = (K_p - K_0) \times 100 / (K_p - 1)$$

el valor de R da el porcentaje de corrección por efecto de las condiciones de trabajo, sobre el poder cubriente predecible de la distribución primaria de corriente.

La corrección óptima se obtiene cuando K₀ = 1 y la mínima cuando K₀ = 5, aunque es probable la obtención de valores de K₀ mayores, con lo cual el poder corrector del baño sería negativo, es decir que las condiciones de funcionamiento son inferiores a lo predecible por la distribución primaria de corriente. Los valores correspondientes de R figuran en la tabla VI. Observando estos valores se nota que en general la corrección es más eficien-

te, como es de esperar, para los sistemas más polarizados y para mayores densidades de corriente.

A fin de poder vincular los diferentes ensayos entre sí, teniendo en cuenta los distintos grados de polarización y densidades de corriente, se trató de encontrar una expresión matemática experimental que los relacione. Como criterio del grado de polarización se toma la pendiente (P) ya definida de las distintas curvas de polarización y se plantea que:

$$R = f(P, i) \quad (3)$$

Una de las expresiones empíricas más simples que satisfacen la ecuación (3) es:

$$R = \frac{K_p - K_0}{K_p - 1} \sim 8 (10 - p/\sqrt{i}) = R_T \quad (4)$$

Los resultados correspondientes a cada caso (R_T) pueden verse en la tabla VI.

Como puede observarse la correspondencia entre el valor experimental de R y el calculado por la ecuación (4) (R_T) concuerdan razonablemente. Es decir que para los baños de cobre puede conocerse su poder cubriente a través de la curva de polarización de los mismos, sin necesidad de realizar la determinación directa del poder cubriente del baño. Con esto se logra otra aplicación de las curvas de polarización de interés práctico.

COMENTARIO SOBRE LAS CONDICIONES DE TRABAJO

Se observa que cuando la composición del baño y demás condiciones de funcionamiento están fuera de ciertos valores, los depósitos son defectuosos. Por ejemplo para los baños ácidos, una excesiva densidad de corriente, muy alto pH o baja temperatura, producen recubrimientos ásperos y quebradizos. En cambio si la temperatura del baño es muy elevada se obtiene un depósito muy blando.

Para los baños alcalinos un apreciable exceso de ligante o un pH muy elevado producen recubrimientos oscuros, rayados y manchados, pudiendo incluso, en algunos casos no producirse ningún depósito. La excesiva densidad de corriente produce depósitos esponjosos.

V. BAÑOS DE NIQUEL

Debido a las características electroquímicas de la descarga de níquel e hidrógeno, es muy fácil que la deposición electrolítica de dicho metal se vea acompañada por el desprendimiento de hidrógeno. Es necesario evitar ésto ya que el níquel absorbe, adsorbe o retiene hidrógeno y con ello se torna muy quebradizo, pudiendo llegar incluso a que el recubrimiento se desprenda por si solo. Por esta razón es muy importante regular la acidez para cada baño. Los límites comunes admitidos están entre pH 1 y 5,5, según los diferentes casos.

RELACION EXPERIMENTAL ENTRE EL TIPO DE DEPOSITO Y LAS VARIABLES OPERATIVAS

Dado que las técnicas se basan en los mismos criterios mencionados para el caso de los baños de cobre, se realizó el mismo tipo de ensayo, empleando las mismas celdas, electrodos y equipos.

CURVAS POTENCIOSTATICAS

La composición de los baños ensayados se detalla en la tabla VII.

Las condiciones de trabajo pueden verse en la tabla VIII y las respectivas curvas de polarización en las figuras 8, 9 y 10.

Del análisis de las curvas se desprende que también en este caso la agitación y elevación de la temperatura conducen a un menor sobrepotencial, pero además en todos los casos y por encima de un cierto sobrepotencial se observa una inflexión en la curva donde el níquel alcanza lo que podría llamarse desprendimiento de hidrógeno. Es decir que la curva de polarización, evidencia experimentalmente hasta qué densidad de corriente se puede trabajar sin que moleste el hidrógeno.

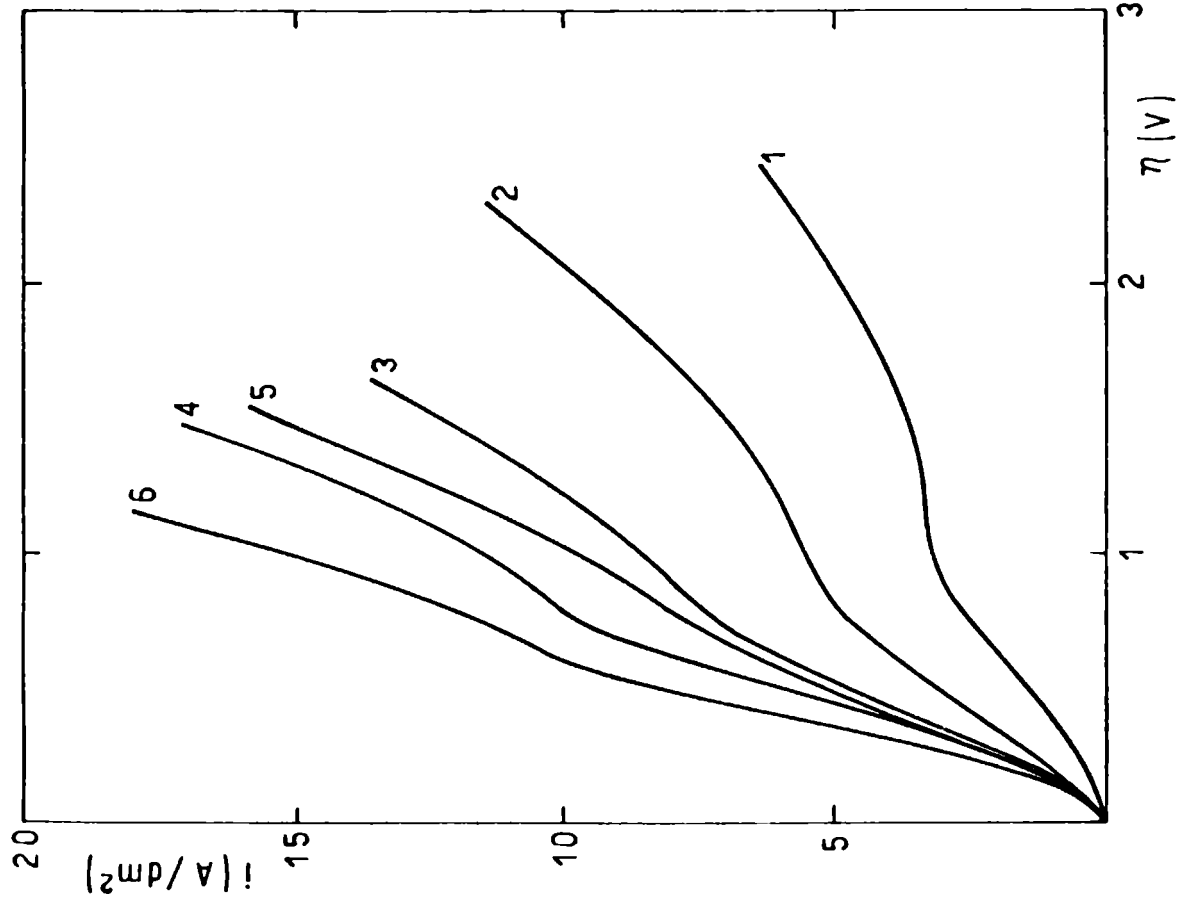


Figura 8.- Curvas de polarización del níquel (Baño A)

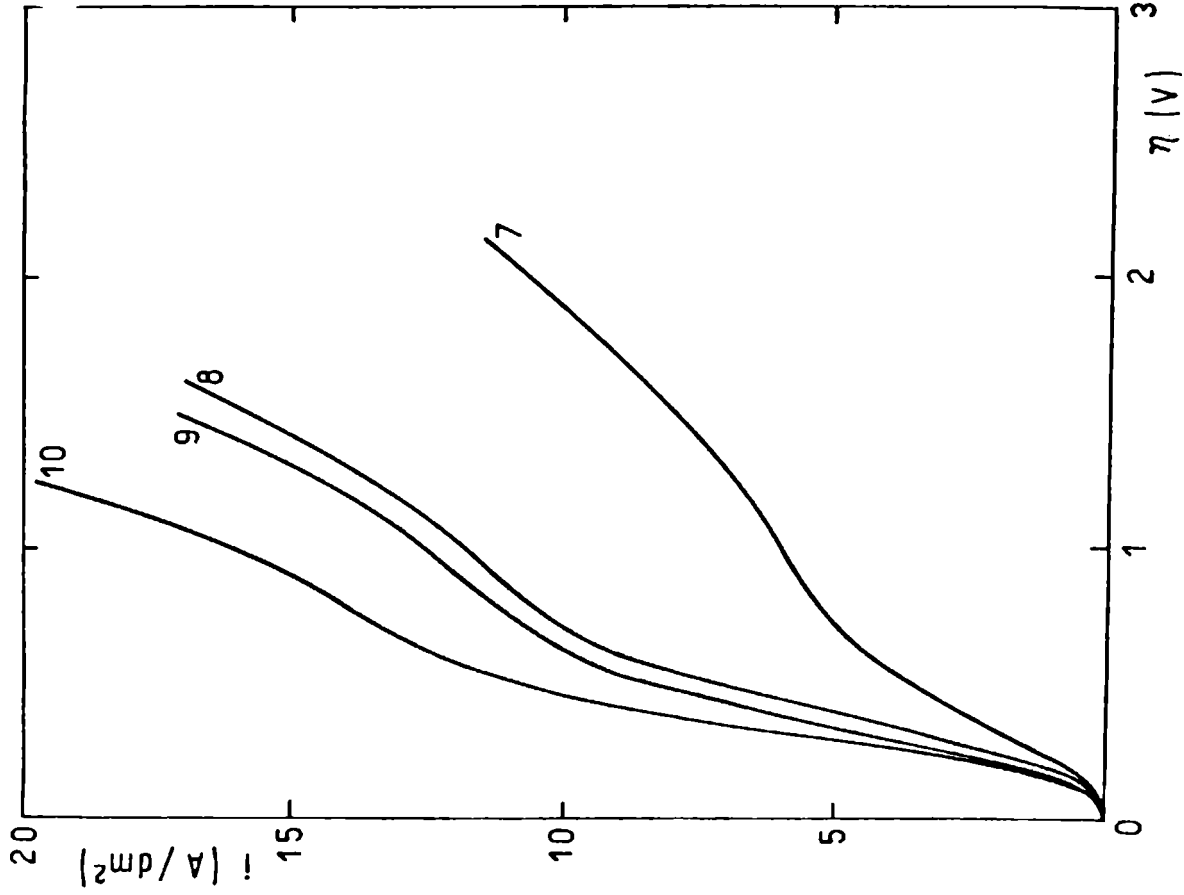


Figura 9.- Curvas de polarización del níquel (Baño B)

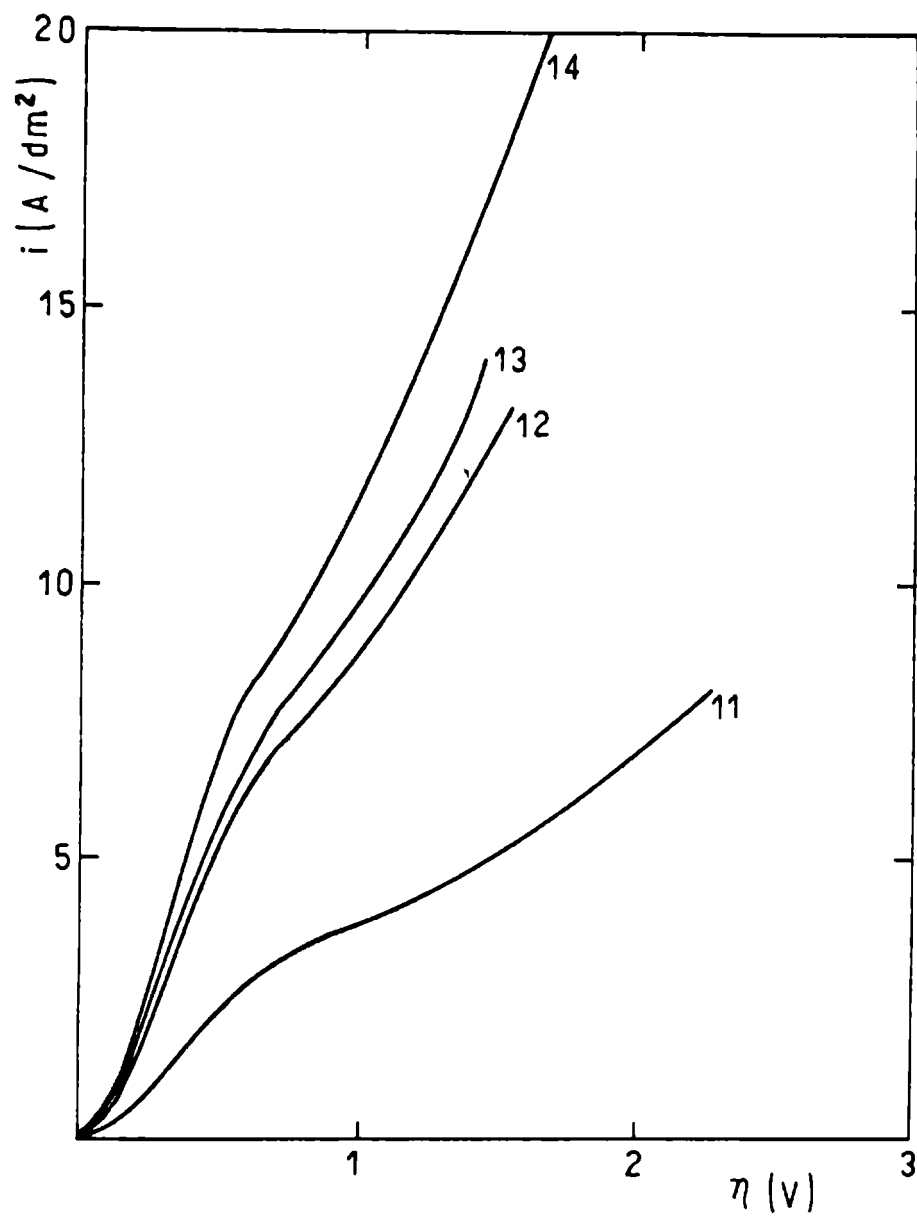


Figura 10.- Curvas de polarización del níquel
(Baño C)

ENSAYOS GALVANOSTATICOS

Los baños de níquel se sometieron al mismo tipo de ensayo que los mencionados para el cobre. Los rangos de densidades de corriente en los que se obtienen depósitos de buenas características de grano fino y grueso para las distintas condiciones de trabajo se indican en la tabla IX.

Realizando las mismas experiencias en escala mayor, como se ha indicado para el caso de baños de cobre, se observa que también en los baños de níquel los resultados concuerdan con los ensayos galvanostáticos.

Aplicando un criterio similar al descrito para los baños de cobre, se observa que también en este caso el cociente i/P ya definido, es prácticamente independiente del tipo de baño y demás condiciones de trabajo y que tienen también un rango de valores promedio entre 0,5 y 0,3 para depósitos de grano fino y entre 0,25 y 0,20 para los de grano grueso, como puede observarse en la tabla X.

Con esto puede decirse que la aplicación de las curvas de polarización para determinar a priori las densidades de corriente para obtener depósitos satisfactorios se hace extensible al caso de los baños de níquel.

PODER CUBRIENTE DE LOS BAÑOS DE NIQUEL

El poder cubriente de los baños de níquel se determina en forma similar a lo indicado para el caso del cobre.

Los cocientes de K_0 correspondientes a los diferentes baños, densidades de corriente, temperatura y condiciones de agitación, como así también los valores de R , P y R_T (ya definidos) pueden verse en la tabla XI.

Se observa también en este caso que el valor experimental de R concuerda satisfactoriamente con el calculado a partir de la ecuación 4 (R_T). Por lo tanto el cálculo del poder cubriente a partir de las curvas de polarización se hace extensivo al caso del níquel.

COMENTARIOS SOBRE LAS CONDICIONES DE TRABAJO

A elevadas densidades de corriente y bajas temperaturas se obtienen recubrimientos mate. Cuando a estos factores se les suma una baja acidez, los depósitos son oscuros, ásperos y quemados.

Estos defectos se deben a la precipitación y oclusión de sales básicas de níquel.

En los baños de alta acidez, cuando se trabaja a densidades de corriente altas, aparecen picaduras en la cubierta debido al desprendimiento de hidrógeno.

VI. BAÑOS DE CROMO

Los recubrimientos de cromo electrolítico se utilizan comúnmente para fines decorativos o para conferir dureza y resistencia al desgaste a diferentes piezas y herramientas (cromo duro).

En el primer caso se busca fundamentalmente un depósito brillante de buen aspecto y dado que su espesor es pequeño (del orden de $0,5 \mu\text{m}$); generalmente a las piezas de hierro se les hace un depósito previo de cobre y níquel para mejorar su resistencia a la corrosión. En el caso del cromo duro no importa demasiado su aspecto, pero en cambio es fundamental el espesor que oscila entre 20 y $200 \mu\text{m}$. Estos depósitos se realizan en general directamente sobre el hierro.

La composición de los baños no ofrece mayores variantes, estando formados esencialmente por una relación de CrO_3 a SO_4H_2 de 100:1, siendo muy crítico mantener esta relación para un funcionamiento adecuado del baño. En algunos casos se agregan al baño otros ácidos tales como fluosilícico pero siempre cuidando de regular la acidez.

La composición más frecuente de los baños es: CrO_3 , 400 g/l y SO_4H_2 , 4 g/l para el cromo decorativo y CrO_3 , 250 g/l y SO_4H_2 , 2,5 g/l para el cromo duro, aunque cualquiera de los dos baños puede emplearse para ambos fines.

RELACION EXPERIMENTAL ENTRE EL TIPO DE DEPOSITO Y LAS VARIABLES OPERATIVAS

Se realizaron las mismas experiencias que en los casos anteriores, sobre un baño formado por CrO_3 , 400 g/l y SO_4H_2 , 4 g/l.

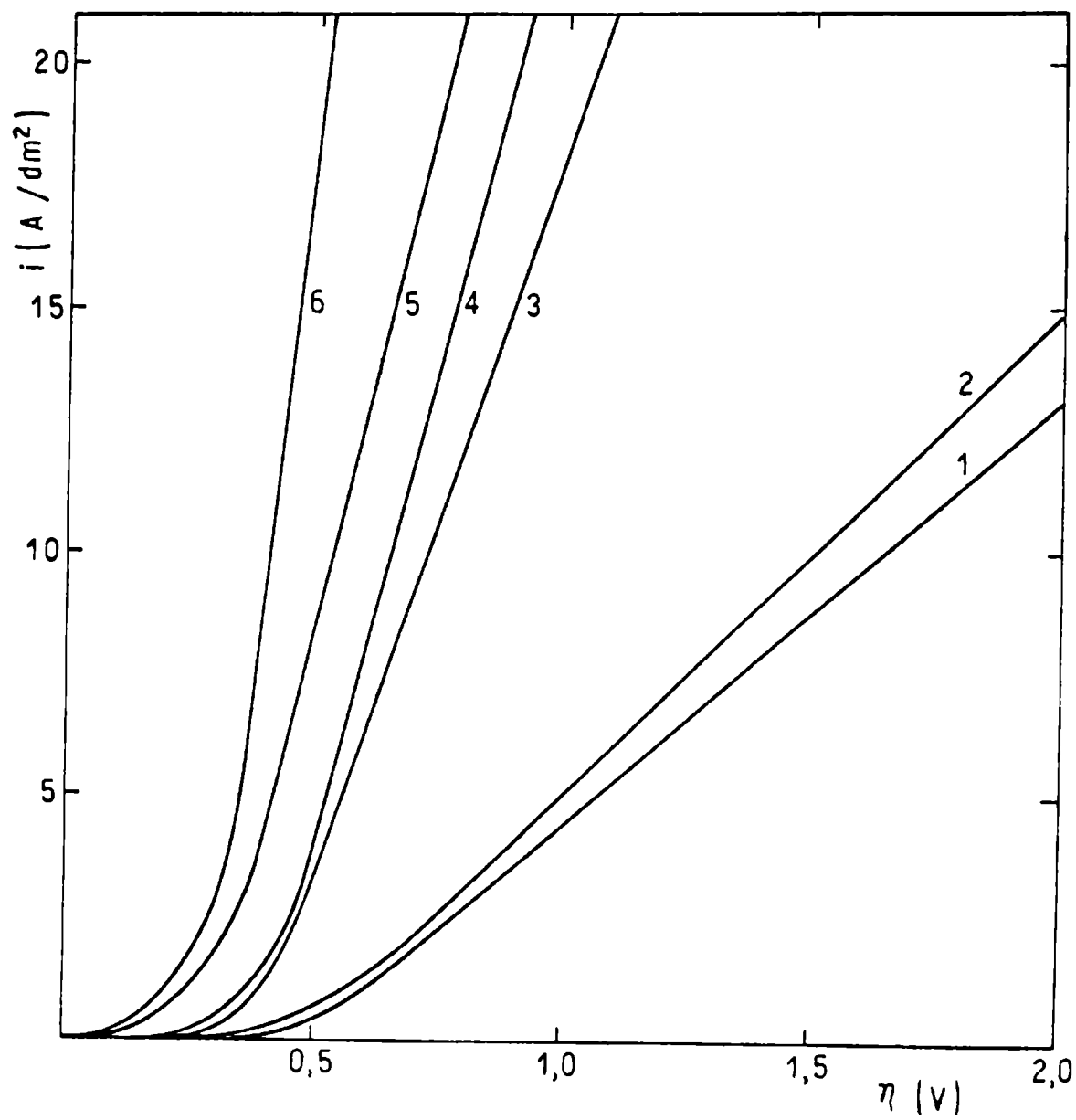


Figura 11.- Curvas de polarización correspondientes al baño de cromo

CURVAS POTENCIOSTATICAS

Las condiciones de trabajo pueden verse en la tabla XII y las respectivas curvas de polarización en la figura 11.

De la observación de las curvas, se deduce que también en este caso la elevación de la temperatura y la agitación conducen a un menor sobrepotencial. Además en todos los casos hay un fuerte desprendimiento de hidrógeno que es mayor a menor temperatura y mayor densidad de corriente.

ENSAYOS GALVANOSTATICOS

Estos ensayos son semejantes a los de los casos anteriores. Las características de los electrodepósitos obtenidos en las diferentes condiciones son: color blanco lechoso, aspecto brillante y superficie áspera.

Los rangos de densidad de corriente en los que se obtienen los diferentes tipos de depósitos para las distintas condiciones de trabajo, pueden verse en la tabla XIII.

En los ensayos en mayor escala se observó buena concordancia de resultados.

Aplicando un criterio similar a lo indicado anteriormente, se observa que también en este caso el cociente i/P , es virtualmente independiente de las condiciones de trabajo y tiene un rango de valores promedio de entre 0,5 y 0,3 para depósitos brillantes y entre 0,25 y 0,20 para los blancos. Además, por encima de 0,55 se obtienen cubiertas ásperas y por debajo de 0,15 no hay depósito.

Lo indicado puede observarse en la tabla XIV.

No se han empleado agentes tensioactivos por considerar que, debido al reducido tiempo experimental, los problemas de contaminación son mínimos.

PODER CUBRIENTE DEL BANO DE CROMO

El poder cubriente del baño en estudio se determina en forma similar a los casos anteriores. Los valores de K_0 , P y R_T correspondientes a las diferentes densidades de corriente, temperatura y condiciones de agitación pueden verse en la tabla XV.

Se observa también en este caso que el valor experimental de R concuerda satisfactoriamente con el de R_T calculado a partir de la ecuación (4). Por lo tanto el cálculo del poder cubriente a partir de las curvas de polarización se hace extensivo para el cromo.

VIII. CONCLUSIONES

En este trabajo se aplican curvas de polarización a dos aspectos muy importantes en galvanotecnia, buscando vincular las condiciones de trabajo con el tipo de estructura y el poder cubriente.

En el primer caso se demuestra que las características del depósito obtenido a partir de los diferentes baños y condiciones de funcionamiento, se pueden vincular directamente con la pendiente (P) de la curva de polarización y con la densidad de corriente de trabajo (i) a través de la relación i/P . Puede decirse con validez general para los casos ensayados que con valores de i/P comprendidos entre 0,50 y 0,30 se obtienen depósitos de grano fino y entre 0,25 y 0,20 depósitos de grano grueso.

En lo que respecta al poder cubriente se logra una expresión matemática empírica de aplicación general:

$$R_T = 10(8 - P/\sqrt{i})$$

que coincide satisfactoriamente con el valor experimental:

$$R = (K_p - K_o) \cdot 100 / (K_p - 1)$$

Es de hacer notar que ambos criterios se aplicaron además a baños de plomo, estaño y cinc, encontrándose también en estos casos que la concordancia es buena.

IX. BIBLIOGRAFIA

- (¹) Erdey-Gruz, T.- Kinetics of Electrode Processes. Wiley Interscience, London, 1972.
- (²) Bockris, J.O. y Reddy A.K.N.- Modern electrochemistry. Volume II. Plenum Press. New York, 1977.

- (3) West, J.M.- Electrodeposition and Corrosion Process. D. Van Nostrand Co. Ltd., London, 1965.
- (4) Raub, E. y Muller, K.- Fundamentals of metals deposition. Elsevier Publishing Co. Amsterdam, 1967.
- (5) Mantell, C.L.- Electrochemical Engineering. Mc Graw-Hill Book Company, Inc., New York, 1962.
- (6) Willy Machú.- Galvanotecnia Moderna. Ed. Aguilar, Madrid, 1959.
- (7) Haring, H.E. y Blum, W.- Trans. Amer. Electrochem. Soc., 44, 313, 1923
- (8) Hull, R.O.- Proc. Amer. Electroplaters' Soc., 52, 71, 1939.
- (9) Mohler, J.B.- Iron Age, 160, 75, 1947.
- (10) Graham, G.E.- Metal Finishing, 47, 55, 1949.

TABLA I

Baños					
	A	B	C	D	E
Hidróxido de sodio, g/l.....	20	20	20	20	20
Carbonato de sodio, g/l.....	20	20	-	-	-
Bórax, g/l.....	-	20	-	-	-
Hidróxido de calcio, g/l.....	-	-	20	-	-
Trietanolamina, g/l.....	-	-	-	20	20
Fosfato trisódico, g/l.....	-	-	-	-	20
Temperatura, °C.....	50-80	50-80	50-80	50-80	50-80
Tiempo de decapado, minutos.....	10	5	2	2	1
Densidad de corriente continúa mínima, A/dm ²	50	30	25	25	20
Densidad de corriente alterna mínima, A/dm ²	50	30	10	10	10

TABLA II

Baño	H ₃ PO ₄ %	H ₂ SO ₄ %	H ₂ O %	CrO ₃ %	Temperatura °C	i A/dm ²	Tiempo min
1	60	20	20	-	60	80	5
2	67	20	9	4	50	10	20-90
3	48	40	12	-	35-40	80-100	10

TABLA III. BAÑOS DE COBRE

Baño A	
SO ₄ Cu.5 H ₂ O.....	200 g/l
H ₂ SO ₄	40 g/l
Baño B	
EDTA - cobre.....	1 molar
SO ₄ Na ₂	1 molar
pH.....	8,9
Baño C	
(F ₄ B) ₂ Cu.....	430 g/l
pH (ajustado con HF ₄ B).....	0,6
Baño D	
(CN) ₃ CuNa ₂	35 g/l
CNNa.....	32 g/l
CO ₃ Na ₂	14 g/l
pH (ajustado con NaOH).....	12-12,6

TABLA IV

Baño	Temperatura °C	Agitación	Rango aproximado de densidad de corriente (A/dm ²)	
			Grano fino	Grano grueso
Cobre A	20	no	3 - 2	1,5 - 1
	20	sí	8 - 4	3 - 2
	50	no	5 - 3	2 - 1,5
	50	sí	11 - 8	6 - 4
Cobre B	50	no	2 - 1	-
	50	sí	5 - 3	-
	80	no	4 - 2,5	-
	80	sí	5 - 4	3
Cobre C	20	no	6 - 3	-
	20	sí	10 - 6	5 - 3,5
	50	no	12 - 7	6 - 4
	50	sí	15 - 8	7 - 5
	80	no	18 - 10	8 - 6
	80	sí	23 - 14	11 - 9
Cobre D	20	no	1 - 0,5	-
	20	sí	2,5 - 1,5	-
	50	no	2 - 1	-
	50	sí	4 - 2,5	2 - 1,5

TABLA V

Baño	Temperatura °C	Agitación*	P (A·dm ⁻² ·V ⁻¹)	Rangos de I/P	
				Grano fino	Grano grueso
Cobre A	20	no	6	0,50 - 0,33	0,25 - 0,17
	20	sí	15	0,53 - 0,27	0,20 - 0,13
	50	no	9	0,56 - 0,33	0,22 - 0,17
	50	sí	22	0,50 - 0,36	0,27 - 0,18
Cobre B	50	no	4	0,50 - 0,30	-
	50	sí	10	0,50 - 0,30	-
	80	no	8	0,50 - 0,31	-
	80	sí	17	0,53 - 0,29	0,24 - 0,18
Cobre C	20	no	11	0,55 - 0,27	-
	20	sí	20	0,50 - 0,30	0,25 - 0,18
	50	no	22	0,55 - 0,32	0,27 - 0,18
	50	sí	29	0,52 - 0,28	0,24 - 0,17
	80	no	35	0,51 - 0,29	0,23 - 0,17
	80	sí	47	0,49 - 0,30	0,23 - 0,19
Cobre D	20	no	1,5	0,67 - 0,33	-
	20	sí	5,3	0,47 - 0,30	-
	50	no	3,4	0,59 - 0,29	-
	50	sí	7,7	0,52 - 0,32	0,26 - 0,19

* Agitación a 2 000 rpm.

TABLA VI

Baño	Temperatura °C	Agitación	i (A/dm ²)	K_0	R	P (A. dm ⁻² . V ⁻¹)	R _T
Cobre A	20	no	3,0	3,0	50,0	6	52,3
	20	no	1,0	3,7	32,5	6	52,3
	20	sí	8,0	3,4	30,0	15	37,6
	20	sí	3,0	4,6	10,0	15	10,7
	50	no	5,0	3,2	45,0	9	47,8
	50	no	2,0	3,8	30,0	9	29,1
	50	sí	11,0	3,9	27,5	22	27,0
Cobre B	50	no	2,0	2,6	60,0	4	57,4
	50	no	1,0	3,0	50,0	4	48,0
	50	sí	5,0	3,3	42,5	10	44,2
	50	sí	2,0	4,2	20,0	10	23,4
	80	no	4,0	3,2	45,0	8	48,0
	80	no	2,0	3,5	37,5	8	34,7
	80	sí	9,0	3,6	37,5	17	34,7
	80	sí	3,0	4,9	2,5	17	1,5
Cobre C	20	no	6,0	3,2	45,0	11	44,1
	20	no	2,0	4,4	15,0	11	17,8
	20	sí	10,0	3,8	30,0	20	29,4
	20	sí	4,0	5,1	- 2,5	20	0,0
	80	no	18,0	4,4	15,0	35	14,0
	80	no	7,0	5,8	- 20,0	35	- 25,8
	80	sí	24,0	4,9	2,5	47	3,3
	80	sí	9,0	6,2	- 300,0	47	- 45,4
Cobre D	20	no	1,0	2,4	65,0	1,5	68,0
	20	no	0,5	2,6	60,0	1,5	63,0
	20	sí	2,5	3	50,0	5,3	53,2
	20	sí	1,0	3,4	40,0	5,3	37,6
	50	no	2,0	2,4	65,0	3,4	60,8
	50	no	0,5	3,3	42,5	3,4	41,5
	50	sí	4,0	3,0	50,0	7,7	49,2
	50	sí	1,5	3,8	30,0	7,7	29,7

TABLA VII

Baño A ("Watt")	
SO ₄ Ni.6H ₂ O.....	280 g/l
Cl ₂ Ni.6 H ₂ O.....	42 g/l
BO ₃ H ₃	30 g/l
pH.....	2 - 5
Baño B	
Cl ₂ Ni.6 H ₂ O.....	225 g/l
BO ₃ H ₃	28 g/l
pH.....	0,9 - 1,1
Baño C	
SO ₄ Ni.6 H ₂ O.....	180 g/l
ClNH ₄	25 g/l
BO ₃ H ₃	30 g/l
pH.....	4,4 - 5,2

TABLA VIII

Baño	Curva N°	Temperatura °C	Agitación
A	1	20	no
	2	20	sí
	3	50	no
	4	50	sí
	5	80	no
	6	80	sí
B	7	20	no
	8	20	sí
	9	50	no
	10	50	sí
C	11	50	no
	12	50	sí
	13	80	no
	14	80	sí

TABLA IX

Baño	Temperatura °C	Agitación	Rango aproximado de densidad de corriente (A/dm ²)	
			Grano fino	Grano grueso
Níquel A	20	no	3 - 1,5	1 - 0,5
	20	sí	5 - 3	2,5 - 2
	50	no	6 - 3	2,5 - 2
	50	sí	9 - 5	4 - 3
	80	no	6 - 4	3 - 2
	80	sí	10 - 6	5 - 4
Níquel B	20	no	5 - 3	2,5 - 2
	20	sí	10 - 6	5 - 4
	50	no	9 - 5	4 - 2,5
	50	sí	12 - 7	6 - 5
Níquel C	50	no	3 - 2	-
	50	sí	7 - 4	3 - 2
	80	no	6 - 4	3 - 2
	80	sí	9 - 5	4 - 3

TABLA X

Baño	Temperatura °C	Agitación	P (A.dm ⁻² .V ⁻¹)	Rangos de i/P	
				Grano fino	Grano grueso
Níquel A	20	no	4	0,75 - 0,38	0,25 - 0,13
	20	sí	9	0,56 - 0,33	0,28 - 0,22
	50	no	11	0,55 - 0,27	0,23 - 0,18
	50	sí	16	0,56 - 0,31	0,25 - 0,19
	80	no	13	0,46 - 0,31	0,23 - 0,15
	80	sí	19	0,53 - 0,32	0,26 - 0,21
Níquel B	20	no	9	0,56 - 0,23	0,28 - 0,22
	20	sí	18	0,55 - 0,33	0,28 - 0,22
	50	no	17	0,53 - 0,29	0,24 - 0,15
	50	sí	23	0,52 - 0,30	0,26 - 0,22
Níquel C	50	no	6	0,50 - 0,33	-
	50	sí	14	0,50 - 0,29	0,21 - 0,14
	80	no	13	0,46 - 0,31	0,23 - 0,15
	80	sí	17	0,53 - 0,29	0,24 - 0,18

TABLA XI

Baño	Temperatura °C	Agitación	i (A/dm ²)	K_0	R	P (A·dm ⁻² ·V ⁻¹)	R_T	
Níquel A	20	no	2	2,7	57,5	4	57,4	
	20	no	1	3,0	50,0	4	48,0	
	20	sí	5	3,1	47,5	9	47,8	
	20	sí	2	3,9	27,5	9	29,1	
	50	no	6	3,2	45,0	11	44,1	
	50	no	2	4,3	17,5	11	17,8	
	50	sí	8	3,6	35,0	16	34,7	
	50	sí	3	4,8	5,0	16	6,1	
	80	no	7	3,4	40,0	13	40,7	
	80	no	2	4,7	7,5	13	6,5	
	80	sí	10	3,7	32,5	19	31,9	
	80	sí	4	4,8	5,0	19	4,9	
	Níquel B	20	no	5	3,1	47,5	9	47,8
		20	no	2	3,8	30,0	9	29,1
		20	sí	9	3,7	32,5	18	32,0
		20	sí	4	4,7	7,5	18	8,0
50		no	9	3,6	36,0	17	34,7	
50		no	3	4,9	2,5	17	1,5	
50		sí	12	3,9	27,5	23	26,9	
50		sí	5	5,1	2,5	23	2,3	
Níquel C		50	no	3	2,9	52,5	6	52,3
		50	no	2	3,2	45,0	6	46,1
		50	sí	7	3,5	37,5	14	37,7
		50	sí	3	4,4	15,5	14	15,3
	80	no	7	3,4	40,0	13	40,7	
	80	no	3	4,2	20,0	13	20,0	
	80	sí	9	3,6	35,0	17	34,7	
	80	sí	3	4,9	2,5	17	1,5	

TABLA XII

Curva	Temperatura °C	Agitación
1	20	no
2	30	sí
3	50	no
4	50	sí
5	80	no
6	80	sí

TABLA XIII

Temperatura °C	Agitación	Rango aproximado de densidades de corriente para los diferentes tipos de depósitos (A/dm ²)			
		Sin depósito	Depósito blanco	Depósito brillante	Depósito áspero
20	no	1	1,5 - 2,0	2,5 - 4	5
20	sí	1,5	2,0 - 2,5	3 - 5	6
50	no	5	6,0 - 8,0	9 - 15	17
50	sí	6	8,0 - 10	12 - 20	22
80	no	8	10 - 13	15 - 25	28
80	sí	14	19 - 23	28 - 46	51

TABLA XIV

Temperatura °C	Agitación	P (A.dm ⁻² .v ⁻¹)	Sin depósito	Depósito blanco	Depósito brillante	Depósito áspero
20	no	8,8	0,11	0,17 - 0,23	0,28 - 0,45	0,57
20	sí	10	0,15	0,20 - 0,25	0,30 - 0,50	0,60
50	no	30	0,17	0,20 - 0,27	0,30 - 0,50	0,57
50	sí	40	0,15	0,20 - 0,25	0,30 - 0,50	0,55
80	no	50	0,16	0,20 - 0,26	0,30 - 0,50	0,56
80	sí	92	0,15	0,21 - 0,25	0,31 - 0,50	0,55

TABLA XV

Temperatura °C	Agitación	i (A.dm ⁻²)	K ₀	R	P (A.dm ⁻² .v ⁻¹)	RT
20	no	2	4,2	20,0	8,8	17,8
	no	4	3,5	37,5	8,8	36,0
	sí	2	4,6	10,0	10	9,3
	sí	5	3,6	35,0	10	35,3
	no	7	6,3	- 32,5	30	- 33,4
50	no	12	5,3	- 7,5	30	- 6,6
	sí	8	7,5	- 62,5	40	- 61,4
	sí	15	5,9	- 22,5	40	- 23,3
	sí	20	5,4	- 10,0	40	- 9,4
	no	10	8,1	- 77,5	50	- 78,1
	no	15	7,0	- 50,0	50	- 49,1
80	no	25	5,8	- 20,0	50	- 20,0
	sí	20	10,0	- 125	92	- 126
	sí	30	8,5	- 87,5	92	- 88,0
	sí	45	7,3	- 57,5	92	- 57,1

ANALISIS ESPECTROQUIMICO DE
ALUMINIO Y ALEACIONES

DR. JUSTO P. SOSA*

* Colaborador ad-honorem del Area Química Analítica y Miembro del Comité de Representantes del CIDEPINT; Profesor de Química Analítica, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP.

SUMMARY*

Chemical composition of pure aluminium samples was established by means of spectrographic techniques, through detection and determination of the impurities frequently found along with it (iron, silicon, copper or any other element which might eventually appear). This study also covers alloys based on aluminium, for the determination of magnesium, iron, silicon, chromium, titanium, copper, nickel and zinc.

A Jobin-Ivon equipment with a 66 x 70 mm quartz prism was used. Original chamber was replaced by a Spex chamber, with accessories which amplify the spectrographic field of action and allow to work in a controlled atmosphere. The source of excitation was the Jaco SP Custom Varisource Model 40-751 SP. The densitometer was a Jarrel Ash Model 21-051.

In order to resolve the problem of the level of impurities in pure aluminium, two series of standards were adopted: aluminium of 99.9 % and aluminium of 99.8 to 99.0 %. British Standard Specifications (S1, S1A, S1B and S1C) were applied in the tests.

The following conclusions were obtained:

a) Of the various types of excitation employed, for aluminium of 99.9 %, alternating current of low tension by ignition was selected.

b) For aluminium of 99.8 % and aluminium alloys the excitation used was a high voltage alternating current condensed spark with electrical parameters selected for their adequate range of sensibility and reproductibility with the advantage that the wear on the electrodes is not very pronounced.

c) In the operational conditions employed, determination of zinc and nickel was not possible since the spectrographic emulsion used did not register clearly the more sensitive lines of these elements when in concentrations below 0.1 %.

d) The working curves obtained for the different elements in aluminium whether pure or alloyed attest the fact that an adequate accuracy is attainable, as also precision, expressed as a variation coefficient, in order to determine specifications ful-

filment, with very appreciable advantages with respect to time required for testing, reagents economy and promptitude in producing results compared to the classical analytical methods.

* Sosa, J.P.- Spectrochemical Analysis of Aluminium and Aluminium Alloys. CIDEPINT-Anales, 1980, 161-198.

1. OBJETIVO

Este trabajo tiene por finalidad resolver mediante la técnica espectrográfica la composición química del aluminio puro mediante la detección y determinación de las impurezas que frecuentemente lo acompañan: hierro, silicio, cobre o cualquier otro elemento que eventualmente pudiera encontrarse. Este estudio también abarca a las aleaciones de base aluminio para determinar magnesio, hierro, silicio, cromo, titanio, cobre, níquel y cinc.

En ambos casos se dan las condiciones operacionales halladas más eficientes para el equipo espectrográfico existente.

Demás está expresar que este trabajo no pretende abarcar a todas las aleaciones de aluminio conocidas comercialmente, puesto que para ese fin se requeriría disponer de todos los patrones que elaboran las instituciones internacionales.

Por lo tanto, se ha encarado este estudio sobre la base de las aleaciones de mayor uso y demanda; y teniendo en cuenta las muestras patrones de que se dispone para resolver la composición química de las aleaciones que con mayor frecuencia se solicitan.

Como ya se mencionara en trabajos anteriores (1, 2) entre las ventajas de la técnica espectrográfica sobre otras y en particular sobre las clásicas del análisis, deben mencionarse la rapidez en la información de los resultados, con un margen de seguridad en cuanto a exactitud que aquellas en general no pueden alcanzar, en especial cuando se trata de determinar trazas o de elementos de aleación de muy bajo contenido. Ello se debe en gran medida a la circunstancia de no tener que recurrir a métodos de separaciones, expuestos siempre a pérdidas del elemento a determinar y de contaminaciones por los reactivos empleados.

2. INSTRUMENTAL EMPLEADO

a) *Espectrógrafo Z-3*: "Jobin-Yvon" prisma de cuarzo 66 x 70 mm (Cornu) de distancia focal 1900 mm, con cabina de la firma "Spex". Se ha eliminado de este espectrógrafo el sistema de electrodos original, y en su lugar se ha incorporado la cabina "Spex" (9010 Arc/

Stand) que trae accesorios que amplían el campo de acción del espectrógrafo y además posibilita trabajar en atmósfera controlada. Debido a este cambio han sido sustituidas las lentes exteriores que componen el sistema de iluminación de la ranura, por otras lentes.

b) *Fuente de excitación:* "Jaco S P Custon Varisource" modelo 40-751 SP.

c) *Densitómetro:* "Jarrell ASH" modelo 21-051.

3. ANALISIS ESPECTROQUIMICO DE ALUMINIO PURO

Para resolver el problema del grado de pureza del aluminio puro, se dispone de dos series de patrones:

Aluminio de 99,99 %. Cuatro muestras en varillas de 26 cm de largo y 5 mm de diámetro, de procedencia francesa, cuya composición figura en la tabla I.

Aluminio de 99,8 % a 99,0 %. Cinco muestras en varillas de 14 cm de largo y 6,3 mm de diámetro de procedencia inglesa, cuya composición química figura en la tabla II.

Estas muestras estándares son adecuadas para ensayar aluminios de acuerdo a las especificaciones de la British Standards (3) designadas como S1, S1A, S1B y S1C.

3.1 ALUMINIO 99,99 %

3.1.1 *Preparación de la muestra.* De cada muestra estándar se cortan 2 trozos de 5 cm de largo, y al torno se reducen sus diámetros en un extremo a 3 mm, a lo largo de 1 cm, terminando en una superficie plana y pulida.

3.1.2 *Sistema de electrodos.* Punta contra punta. Se emplean el mismo material como electrodo y contra electrodo y se disponen como lo indica la figura 1.

3.1.3 *Excitación.* Corriente alterna de baja tensión, ignición por chispa.

3.1.4 *Parámetros eléctricos:*

Intensidad, c.a (R.F.) Amp..... 3,8

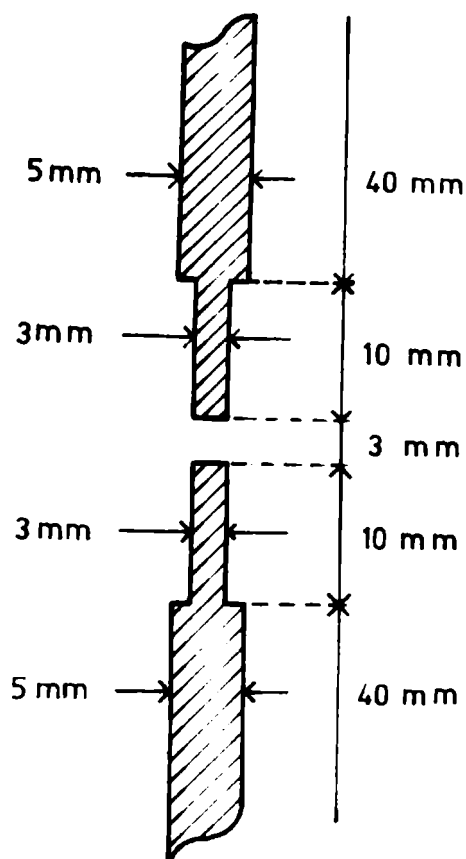


Fig. 1

Intensidad, chispa (R.F) Amp.....	5,0
Capacidad, μ F.....	0,0025
Inductancia, μ H.....	155
Resistencia, Ohm.....	1
Voltaje de pico (altura en el osciloscopio 10 mm, equivalentes a voltios).....	10.000

3.1.5 Condiciones de exposición

Intervalo espectral 2 300 -3 450 A.

Ancho de ranura, mm.....	0,030
Longitud de ranura, mm.....	2,5
Abertura entre electrodos, mm.....	3,0
Abertura entre electrodos auxiliares, mm.....	4,0
Filtro de 3 escalones de densidades ópticas (D).....	0,3; 0; 0,5
Tiempo de pre-exposición (seg).....	0
Tiempo de exposición (seg).....	25
Emulsión; placa Kodak S.A.1	

La emulsión fue calibrada con sector de relación 1,585 y fuente de luz de arco de glóbulo de hierro, método de 2 escalones

(4). Se obtuvieron 4 curvas características de calibración (densidad D versus intensidad I) para cuatro regiones del espectro, figuras 2, 3, 4 y 5.

3.1.6 *Número de exposiciones.* De cada muestra se obtuvieron tres espectros, excepto en una de ellas que se sacaron diez con el fin de tener idea de la precisión, mediante el cálculo del coeficiente de variación de cada elemento que se determine.

3.1.7 *Procesado de la emulsión fotográfica (5):*

Revelado: en D-19 a 20°C..... 5 min
 Baño de paro: en 5B-5a..... 30 seg
 Fijado: en F-5..... 10 min
 Lavado en agua corriente..... 40 min
 Enjuague con agua destilada.
 Secado: con aire caliente.

3.1.8 *Fotometría.* Se hacen las lecturas de transmitancias (T) de las líneas seleccionadas, para cada elemento y la del estándar interno, eligiendo el escalón más adecuado. Estos valores son transformados en densidades ópticas (D) y luego referidas a la curva de calibración de la emulsión de la región espectral estudiada, para obtener los valores de intensidad (I).

Las relaciones de intensidades de cada elemento con respecto al estándar interno y para cada uno de los valores porcentuales figuran en la tabla III. Con estos valores, relaciones de intensidades y el logaritmo del por ciento, se obtuvieron los gráficos que constituyen las curvas de trabajo para cada elemento (figuras 6, 7 y 8).

La precisión, expresada como coeficiente de variación (v) para cada elemento figura en la tabla siguiente:

Elemento	Concentración (%)	Coef. de variac. (%)
Silicio	0,095	2,1
Cobre	0,005	7,5
Hierro	0,046	4,1

El coeficiente de variación (v) está calculado con la siguiente fórmula:

$$v = \frac{100}{\bar{x}} \sqrt{\frac{\sum d^2}{n-1}}$$

donde:

\bar{x} valor medio de concentración en por ciento.
d diferencia obtenida entre el valor determinado y el valor medio.
n número de determinaciones.

3.2 ALUMINIO DE 99,8 a 99,0 %

3.2.1 *Preparación de la muestra:* igual que en 3.1.1.

3.2.1 *Sistema de electrodos:* similar al indicado en 3.1.2

3.2.3 *Excitación:* chispa condensada de corriente alterna de alto voltaje.

3.2.4 *Parámetros eléctricos.*

Capacidad, μF	0,005
Inductancia, μH	155
Intensidad, Amp. (R.F.).....	6.5
Resistencia, Ohm.....	1
Descarga por medio ciclo.....	5
Voltaje de pico, voltios.....	15 000

3.2.5 *Condiciones de exposición.*

Intervalo espectral: 2 300 - 3 450 A	
Emulsión placa Kodak S.A.1	
Filtro de tres escalones: densidades: 0,3 ; 0; y 0,5	
Ancho de ranura, mm.....	0,030
Longitud de ranura, mm.....	2,5
Abertura entre electrodos, mm.....	3
Abertura entre electrodos auxilia- res, mm.....	4
Tiempo de pre-exposición, seg.....	5
Tiempo de exposición, seg.....	60

3.2.6 *Número de exposiciones.* Similar al indicado en 3.1.6.

3.2.7 *Procesado de la emulsión fotográfica.* Similar al descrito en 3.1.7.

3.2.8 *Fotometría.* El mismo procedimiento seguido en 3.1.8.

En la tabla IV se informan las relaciones de intensidades con respecto al estándar interno, correspondientes a cada porcentaje y para cada elemento.

Las relaciones de intensidades en función del logaritmo del por ciento están representadas para cada elemento en las figuras 9, 10, 11, 12 y 13.

En la tabla siguiente figuran los coeficientes de variación hallados para cada elemento.

Elemento	Concentración %	Coefficiente de variación v
Si	0,10	1,5
Fe	0,10	3,6
Mn	0,15	1,7
Cu	0,15	4,0
Ti	0,06	4,3

4. ANALISIS ESPECTROQUIMICO DE ALEACIONES DE BASE ALUMINIO

Se dispone de cuatro juegos de muestras estándares, en varillas de 6,3 mm de diámetro y 14 cm de largo, de procedencia inglesa (British Aluminium Company, Limited) que son utilizados como muestras patrones en análisis espectroquímicos. La composición química de cada juego figura en las tablas V, VI, VII y VIII.

Estos materiales son adecuados para ensayar aleaciones de aluminio que responden a las especificaciones de la British Standards ⁽³⁾ y designadas como: NS3, NS4, NS5, HS15 y HS30.

La *parte experimental* relativa a las aleaciones de base aluminio comprende las siguientes etapas:

4.1 *Preparación de la muestra.* De cada espécimen, constituyentes del juego de patrones, se cortan 2 trozos de 5 cm de largo; al torno se reduce su diámetro a 3 mm a lo largo de 1 cm, terminando este extremo en una superficie plana y pulida.

4.2 *Sistema de electrodos.* Es de tipo punta contra punta. Tanto el electrodo como el contraelectrodo es de la misma aleación, y se disponen como están indicados en la figura 1.

4.3 *Excitación.* Se emplea chispa condensada de corriente alterna de alto voltaje.

4.4 *Parámetros eléctricos.*

Capacidad, μF 0,005

Inductancia, μH	155
Intensidad, Amp. (R.F).....	6,5
Resistencia, Ohm.....	1
Descargas por medio ciclo.....	5
Voltaje de pico, voltios.....	15 000

4.5 Condiciones de exposición.

Intervalo espectral	2 300-3 450 A
Emulsión placa	Kodak S.A.1
Filtro de tres escalones de densidades ópticas (D).....	0,3; 0; y 0,5
Ancho de ranura, mm.....	0,030
Longitud de ranura, mm.....	2,5
Abertura entre electrodos, mm.....	3
Abertura entre electrodos auxiliares, mm.....	4
Tiempo de pre-exposición, seg.....	5
Tiempo de exposición, seg.....	60

4.6 *Número de exposiciones.* Con todas las series se ha seguido el mismo procedimiento. Se obtienen por triplicado los espectros de cada muestra, excepto en uno de ellos y para cada juego de patrones que se obtienen 10, a fin de calcular el coeficiente de variación de cada elemento que se determina.

4.7 *Procesado de la emulsión fotográfica.* Se emplea el mismo procedimiento seguido en 3.1.7.

4.8 *Fotometría.* El procedimiento es similar al descrito en 3.1.8, es decir una vez seleccionadas las líneas para cada elemento con su correspondiente estándar interno, se hacen las lecturas de transmitancia (T), en el escalón elegido y en todos los espectros obtenidos. Estos valores son transformados en densidades ópticas (D) y luego referidas a las curvas de calibración de la emulsión de la región espectral estudiada para obtener los valores de intensidad (I).

Las relaciones de intensidades para cada elemento con referencia al estándar interno y para cada valor porcentual figuran en tablas, como así también los valores de coeficientes de variación. Las curvas de trabajo obtenidas con estas relaciones de intensidades, en función del logaritmo del porcentaje para cada elemento, están representados en gráficos, como se indican a continuación:

Juego de patrones AB: gráficos de las figuras 14 a 17 (tablas IX y X).
 Juego de patrones AC: gráficos de las figuras 18 a 25 (tablas XI y

XII).

Juego de patrones AD: gráficos de las figuras 26 a 32 (tablas XIII y XIV).

Juego de patrones AE: gráficos de las figuras 33 a 38 (tablas XV y XVI).

CONCLUSIONES

1. De los diversos tipos de excitación empleados en los ensayos preliminares se ha seleccionado para el aluminio de 99,99 % la corriente alternada de baja tensión por ignición, debido a su buena sensibilidad para detectar y determinar con suficiente reproducibilidad las impurezas y al mismo tiempo no deteriorar en grado sumo las muestras patrones.

2. Para el aluminio de 99,8 % y aluminios aleados se emplea la excitación por chispa condensada de corriente alterna de alto voltaje con parámetros eléctricos seleccionados porque satisfacen los requerimientos de sensibilidad y reproducibilidad, con la ventaja de que el desgaste de los electrodos no es muy pronunciado. Esto es importante tratándose de muestras patrones por cuanto después de cada determinación se debe desbastar al torno el espesor quemado para efectuar una nueva determinación, lo que trae aparejado el rápido consumo de las muestras estándares.

3. En las condiciones operacionales empleadas no fue posible la determinación de cinc y níquel por cuanto la emulsión espectrográfica utilizada no registra con claridad las líneas más sensibles de estos elementos cuando se hallan en concentraciones inferiores a 0,1 %; ésto se puede atribuir al hecho de emplear placas cuyo período de utilización (fecha de vencimiento) han sobrepasado los dos años.

Se supera este inconveniente efectuando la determinación con más tiempo de exposición y aumento en la energía de excitación, pero ello a costa de un mayor deterioro de los patrones con los inconvenientes ya mencionados.

La determinación de cinc y níquel se realiza satisfactoriamente, con alcance semi-cuantitativo utilizando una partícula no mayor de 10 mg, con excitación de arco de corriente continua, electrodos de grafito cuyas formas y dimensiones corresponden a P-1 y C-6 (6) en el dispositivo de Stallwood Jet (7) atmósfera de argón, registrando el espectro en película S.A.1.

4. Las curvas de trabajo obtenidas para los diferentes elementos en el aluminio puro como en los aleados son demostrativos de la suficiente exactitud que es exigible, como lo es también la precisión, expresada como coeficiente de variación, para poder dictaminar con seguridad sobre el cumplimiento de las especificaciones con ventajas muy apreciables en cuanto a tiempo de realización de los ensayos, economía de reactivos y prontitud en la información de los resultados con respecto a los métodos clásicos de análisis.

BIBLIOGRAFIA

- 1) Sosa J. y Ruso N.- Análisis espectroquímico del plomo empleado en instalaciones de obras sanitarias. LEMIT, Serie II, N° 165, 1970.
- 2) Técnicas espectrográficas para el análisis de aleaciones anti-fricción. Informe interno de LEMIT.
- 3) B.S. 1470: 1969.- Specification for wrought aluminium and aluminium alloys. Bristih Standards Institution.
- 4) A.S.T.M. E. 116-70.- Methods for Emission Spectrochemical Analysis. Designation: E 116-59 (1964) o Annual Book of A.S.T.M. Part 42. 1974.
- 5) A.S.T.M. E. 115-59.- Methods for Emission Spectrochemical Analysis. 1964.
- 6) A.S.T.M. E. 130-63 T.- Methods for Emission Spectrochemical Analysis. 1964.
- 7) The Spex Speaker, Industries, Inc.- Progress Report. Vol. VII. N° 3, 1962.

TABLA I. PATRONES A.F.C. USINE DE CHAMBERY, FRANCIA

Muestra Patrón N°	Fe (%)	Si (%)	Cu (%)	Al (%)	Título por diferencia
1	0,002	0,003	0,002	99,993	
2	0,032	0,012	0,004	99,952	
3	0,046	0,095	0,005	99,854	
4	0,005	0,005	0,005	99,985	

TABLA II. PATRONES BRITISH ALUMINIUM COMPANY, LIMITED

Muestra patrón N°	Fe (%)	Si (%)	Cu (%)	Mn (%)	Ti (%)	Al (%)	Título por diferencia
AA1	0,055	0,06	0,0015	0,002	0,002	99,875	
AA2	0,10	0,10	0,006	0,007	0,005	99,773	
AA3	0,19	0,18	0,020	0,018	0,011	99,561	
AA4	0,76	0,32	0,065	0,07	0,02	98,720	
AA5	0,39	0,59	0,15	0,15	0,06	98,550	

T A B L A III

Muestra ¹	% Si	log % Si	$\frac{\text{ISi } 2881,57 \text{ (b)}}{\text{IAI } 3059,93 \text{ (a)}}$	Indice de concentración (%)
A.F.C.1	0,003	- 2,52	0,12	
A.F.C.2	0,012	- 1,92	0,51	
A.F.C.3	0,095	- 1,02	1,09	0,066
A.F.C.4	0,005	- 2,30	0,27	
Muestra ²	% Cu	log % Cu	$\frac{\text{ICu } 3247,54 \text{ (a)}}{\text{IAI } 3059,93 \text{ (a)}}$	
A.F.C.1	0,002	- 2,70	0,44	
A.F.C.2	0,004	- 2,40	0,65	
A.F.C.3	0,005	- 2,30	0,72	0,011
A.F.C.4	0,005	- 2,30	0,76	
Muestra ³	% Fe	log % Fe	$\frac{\text{IFe } 2599,40 \text{ (b)}}{\text{IAI } 2669,17 \text{ (a)}}$	
A.F.C.1	0,002	- 2,70	0,15	
A.F.C.2	0,032	- 1,49	1,20	
A.F.C.3	0,046	- 1,34	1,42	0,018
A.F.C.4	0,005	- 2,30	0,48	

a: filtro de 50 % de T.

b: filtro de 100 % de T.

c: filtro de 30 % de T.

¹ Figura 6.

² Figura 7.

³ Figura 8.

T A B L A IV

Muestra ¹	% Si	log % Si	$\frac{\text{ISi } 2516,12}{\text{IAI } 2669,17} \text{ (c)}$	Indice de concentración %
AA1	0,06	- 1,22	0,47	0,12
AA2	0,10	- 1,00	0,92	
AA3	0,18	- 0,74	1,31	
AA4	0,32	- 0,49	1,67	
AA5	0,59	- 0,23	2,13	
Muestra ²	% Fe	log % Fe	$\frac{\text{IFe } 2739,55}{\text{IAI } 2669,17} \text{ (c)}$	
AA1	0,055	- 1,26	0,22	0,20
AA2	0,10	- 1,00	0,61	
AA3	0,19	- 0,72	0,93	
AA4	0,76	- 0,12	1,76	
AA5	0,39	- 0,41	1,37	
Muestra ³	% Mn	log % Mn	$\frac{\text{IMn } 2593,72}{\text{IAI } 2669,17} \text{ (c)}$	
AA1	0,002	- 2,70	-	0,017
AA2	0,007	- 2,15	0,37	
AA3	0,018	- 1,74	1,05	
AA4	0,07	- 1,15	1,99	
AA5	0,15	- 0,82	2,78	

T A B L A IV (continuación)

Muestra ⁴	% Cu	log % Cu	ICu 3247,54 (c) IAI 3059,93 (c)	Indice de concentración %
AA1	0,0015	- 2,82	0,36	
AA2	0,006	- 2,22	0,72	
AA3	0,020	- 1,70	1,15	0,01
AA4	0,065	- 1,19	1,71	
AA5	0,15	- 0,82	2,00	

Muestra ⁵	% Ti	log % Ti	ITi 3234,51 IAI 3059,93 (c)	
AA3	0,011	- 1,96	0,67	
AA4	0,02	- 1,70	0,83	0,027
AA5	0,06	- 1,22	1,30	

Referencias:

- 1 Figura 9.
- 2 Figura 10.
- 3 Figura 11.
- 4 Figura 12.
- 5 Figura 13.

T A B L A V
Serie AB

Aleación	Mn %	Fe %	Si %	Cu %	Zn %
AB1	0,78	0,20	0,10	0,02	0,025
AB2	1,05	0,32	0,19	0,05	0,055
AB3	1,39	0,54	0,34	0,11	0,11
AB4	1,80	0,82	0,68	0,20	0,14

T A B L A VI
Serie AC

Aleación	Mg %	Mn %	Fe %	Si %	Cr %	Ti %	Cu %	Ni %	Zn %
AC1	1,52	0,20	0,18	0,12	0,06	0,007	0,015	0,012	0,008
AC2	1,63	0,32	0,28	0,21	0,10	0,025	0,04	0,03	0,014
AC3	1,73	0,51	0,38	0,33	0,20	0,05	0,08	0,04	0,035
AC4	1,93	0,78	0,62	0,47	0,38	0,15	0,13	0,08	0,08
AC5	2,00	1,20	0,80	0,71	0,62	0,26	0,17	0,16	0,16

T A B L A VII

Serie AD

Aleación	Mg %	Mn %	Fe %	Si %	Cr %	Ti %	Cu %	Ni %	Zn %
AD1	0,35	0,10	0,19	0,33	0,04	0,007	0,007	0,01	0,007
AD2	0,68	0,24	0,30	0,59	0,12	0,035	0,017	0,03	0,03
AD3	1,20	0,61	0,47	0,87	0,26	0,10	0,07	0,07	0,06
AD4	1,70	1,08	0,71	1,38	0,67	0,29	0,21	0,17	0,14

T A B L A VIII

Serie AE

Aleación	Mg %	Mn %	Fe %	Si %	Ti %	Cu %	Zn %
AE1	0,31	0,30	0,19	0,21	0,01	3,20	0,015
AE2	0,51	0,50	0,40	0,43	0,08	3,80	0,05
AE3	0,80	0,82	0,65	0,79	0,14	4,60	0,11
AE4	1,28	1,30	1,11	1,58	0,37	5,45	0,26

T A B L A IX

Juego de patrones: AB

Muestra ¹	Mn	log	Mn	I Mn 2672,59 (c)	Indice de concentración
				IAI 2669,17 (a)	%
AB1	0,78	-	0,1079	0,83	
AB2	1,05		0,0211	1,10	0,94
AB3	1,39		0,143	1,33	
AB4	1,80		0,255	1,50	
Muestra ²	% Cu	log	Cu	I Cu 3247,54 (c)	
				IAI 3066,16 (a)	
AB1	0,02	-	1,698	0,55	
AB2	0,05	-	1,30	0,88	0,06
AB3	0,11	-	0,958	1,27	
AB4	0,20	-	0,698	1,47	
Muestra ³	% Si	log	Si	I Si 2516,12 (b)	
				IAI 2669,17 (b)	
AB1	0,10	-	1,000	0,47	
AB2	0,19	-	0,721	1,00	0,19
AB3	0,34	-	0,468	1,42	
AB4	0,68	-	0,167	1,91	
Muestra ⁴	% Fe	log	Fe	I Fe 2739,55 (c)	
				IAI 2669,17 (b)	
AB1	0,20	-	0,6989	0,46	
AB2	0,32	-	0,495	0,83	0,39
AB3	0,54	-	0,268	1,29	
AB4	0,82	-	0,086	1,56	

Referencias: 1 figura 15; 2 figura 14; 3 figura 16; 4 figura 17.

Muestra ⁵	% Mn	log Mn	IMn 2672,59 (c) IAI 2669,17	Indice de concentración ⁵
AC1	0,20	- 0,70	0,46	
AC2	0,32	- 0,50	0,82	
AC3	0,51	- 0,29	1,18	0,38
AC4	0,78	- 0,11	1,54	
AC5	1,20	+ 0,08	2,02	
Muestra ⁶	% Mn	log Mn	IMn 2705,74 IAI 2669,17	
AC1	0,20	- 0,70	0,68	
AC2	0,32	- 0,50	1,00	
AC3	0,51	- 0,29	1,40	0,32
AC4	0,78	- 0,11	1,74	
AC5	1,20	+ 0,08	2,20	
Muestra ⁷	% Cr	log Cr	ICr 2766,54 IAI 2669,16	
AC1	0,06	- 1,22	0,35	
AC2	0,10	- 1,00	0,71	
AC3	0,20	- 0,70	1,32	0,15
AC4	0,38	- 0,42	1,65	
AC5	0,62	- 0,21	2,01	
Muestra ⁸	% Ti	log Ti	ITi 3234,51 IAI 3066,16 (a)	
AC2	0,025	- 1,60	0,45	
AC3	0,05	- 1,30	0,78	0,09
AC4	0,15	- 0,82	1,18	
AC5	0,26	- 0,58	1,43	

Referencias: 1 figura 18
2 figura 19
3 figura 20
4 figura 21
5 figura 22
6 figura 23
7 figura 24
8 figura 25

T A B L A X

Elemento	Concentración %	Coeficiente de variación v
Manganeso.....	1,80	2,2
Cobre.....	0,20	2,5
Silicio.....	0,68	3,9
Hierro.....	0,82	2,5

T A B L A XI

Juego de patrones: AC

Muestra ¹	% Cu	log % Cu	ICu 3247,54 (c) IAI 3066,16 (a)	Indice de concentración %
AC1	0,015	- 1,82	0,43	
AC2	0,04	- 1,40	0,72	
AC3	0,08	- 1,10	0,96	0,09
AC4	0,13	- 0,89	1,13	
AC5	0,17	- 0,77	1,21	
Muestra ²				
	% Si	log % Si	ISi 2516,12 IAI 2669,17	
AC1	0,12	- 0,92	0,40	
AC2	0,21	- 0,68	0,88	
AC3	0,33	- 0,48	1,14	0,26
AC4	0,47	- 0,33	1,44	
AC5	0,71	- 0,15	1,82	
Muestra ³				
	% Fe	log % Fe	IFe 2739,55 (c) IAI 2669,17	
AC1	0,18	- 0,74	0,77	
AC2	0,28	- 0,55	1,06	
AC3	0,38	- 0,42	1,30	0,24
AC4	0,62	- 0,21	1,82	
AC5	0,80	- 0,10	2,04	
Muestra ⁴				
	% Mg	log % Mg	IMg 2781,42 (c) IAI 2669,17	
AC1	1,52	0,18	0,63	
AC2	1,63	0,21	0,68	
AC3	1,73	0,24	0,79	1,90
AC4	1,93	0,28	1,04	
AC5	2,00	0,30	1,12	

T A B L A XII

Elemento	Concentración	Coefficiente de variación ν
Cobre.....	0,62	4,3
Silicio.....	0,71	3,4
Hierro.....	0,62	3,4
Magnesio.....	2,00	3,0
Manganeso (2705)...	0,78	3,7
Manganeso (2672)...	0,78	1,2
Cromo.....	0,62	4,3
Titanio.....	0,26	2,2

T A B L A XIII

Juego de patrones: AD

Muestra1	% Si	log % Si	ISI $\frac{2516,12}{2669,17}$ (c)	Indice de concen- tración %
AD1	0,33	- 0,48	0,96	
AD2	0,59	- 0,23	1,38	
AD3	0,87	- 0,06	1,75	0,36
Muestra2	% Fe	log % Fe	IFe $\frac{2739,55}{2669,17}$ (c)	
AD1	0,19	- 0,72	0,52	
AD2	0,30	- 0,52	0,75	0,38
AD3	0,47	- 0,33	1,16	
Muestra3	% Cr	log % Cr	ICr $\frac{2835,63}{2669,17}$ (c)	
AD1	0,04	- 1,40	0,36	
AD2	0,12	- 0,92	1,00	0,12
AD3	0,26	- 0,58	1,69	

T A B L A XIII (continuación)

Muestra ⁴	% Mn	log % Mn	<u>IMn 2949,20 (a)</u> IAI 3066,16 (a)	Indice de concen- tración %
AD1	0,10	- 1,00	0,82	
AD2	0,24	- 0,62	1,36	0,13
AD3	0,61	- 0,21	1,88	
Muestra ⁵	% Mg	log % Mg	<u>IMg 2779,83 (c)</u> IAI 2669,17	
AD1	0,35	- 0,16	0,55	
AD2	0,68	- 0,17	1,05	0,60
AD3	1,20	+ 0,08	1,65	
Muestra ⁶	% Ti	log % Ti	<u>ITi 3234,51</u> IAI 3066,16 (a)	
AD2	0,035	- 1,46	0,61	
AD3	0,10	- 1,00	1,10	0,084
Muestra ⁷	% Cu	log % Cu	<u>ICu 3247,54</u> IAI 3066,16 (a)	
AD1	0,007	- 2,15	0,26	
AD2	0,017	- 1,77	0,76	0,034
AD3	0,07	- 1,15	1,30	

Referencias: 1 figura 26; 2 figura 27; 3 figura 28; 4 figura 29; 5 figura 30; 6 figura 31; 7 figura 32.

T A B L A XIV

Elemento	Concentración %	Coeficiente de variación v
Silicio.....	0,87	4,0
Hierro.....	0,30	3,3
Cromo.....	0,26	2,1
Manganeso.....	0,61	2,8
Magnesio.....	1,20	1,8
Titanio.....	0,035	3,2
Cobre.....	0,017	3,3

T A B L A XV

Juego de patrones: AE

Muestra ¹	% Cu	log % Cu	ICu 2824,37 IAI 2669,17 (c)	Indice de concentración %
AE1	3,20	0,50	0,63	4,70
AE2	3,80	0,58	0,79	
AE3	4,60	0,66	0,98	
AE4	5,45	0,74	1,13	
Muestra ²	% Si	log % Si	ISi 2516,12 (a) IAI 2669,17	
AE1	0,21	- 0,68	0,40	0,45
AE2	0,43	- 0,37	0,96	
AE3	0,79	- 0,10	1,51	
AE4	1,58	- 0,20	2,20	
Muestra ³	% Mn	log % Mn	IMn 2705,74 (c) IAI 2669,17	
AE1	0,30	- 0,52	0,61	0,55
AE2	0,50	- 0,30	0,94	
AE3	0,82	- 0,09	1,41	
AE4	1,30	+ 0,11	1,70	

T A B L A XV (continuación)

Muestra ⁴	% Mg	log % Mg	<u>IMg 2779,83 (a)</u> IAI 2669,17	Indice de concentración %
AE1	0,31	- 0,51	0,41	
AE2	0,51	- 0,29	0,79	
AE3	0,80	- 0,10	1,25	0,60
AE4	1,28	+ 0,11	1,93	
Muestra ⁵	% Fe	log % Fe	<u>IFe 2739,55 (a)</u> IAI 2669,17	
AE1	0,19	- 0,72	0,64	
AE2	0,40	- 0,40	1,30	
AE3	0,65	- 0,19	1,76	0,30
AE4	1,11	+ 0,045	2,35	
Muestra ⁶	% Ti	log % Ti	<u>ITi 3234,51 (a)</u> IAI 3066 (a)	
AE2	0,08	- 1,10	0,45	
AE3	0,14	- 0,85	0,74	0,25
AE4	0,37	- 0,43	1,12	

Referencias: 1 figura 33
 2 figura 34
 3 figura 35
 4 figura 36
 5 figura 37
 6 figura 38

T A B L A XVI

Elemento	Concentración %	Coefficiente de variación v
Cobre.....	5,45	6,0
Silicio.....	1,58	4,5
Manganeso.....	1,30	4,2
Magnesio.....	1,28	2,8
Hierro.....	1,11	4,0
Titanio.....	0,37	2,3

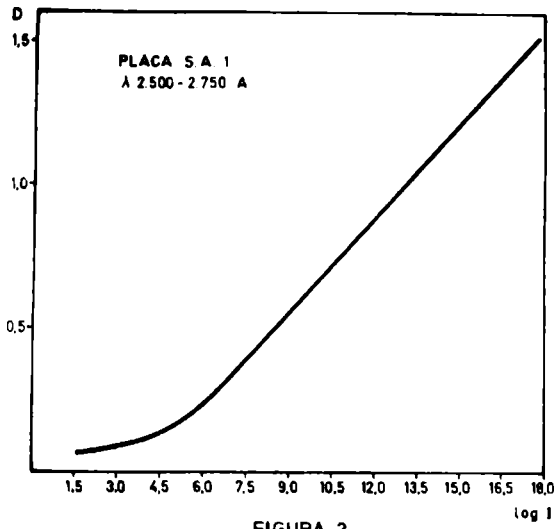


FIGURA 2

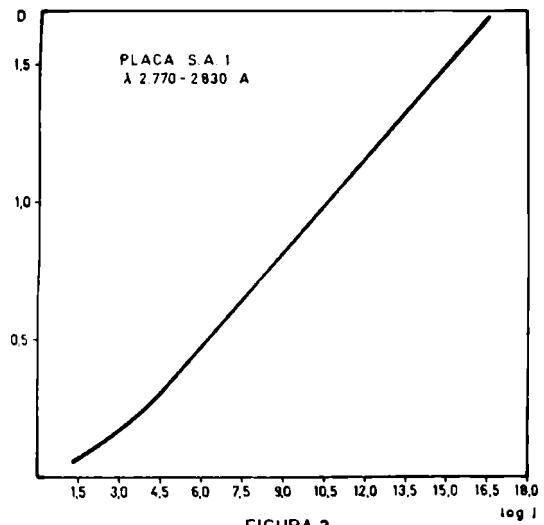


FIGURA 3

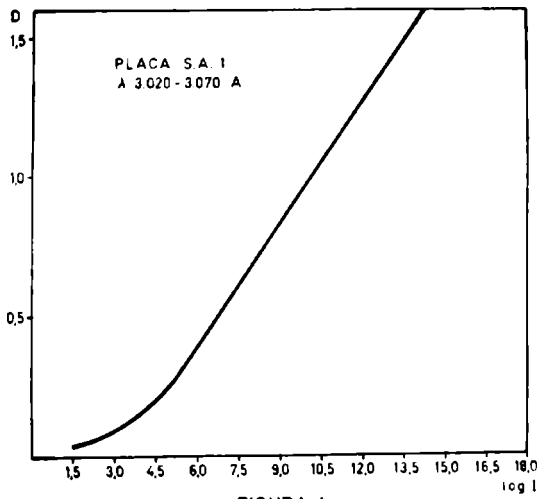


FIGURA 4

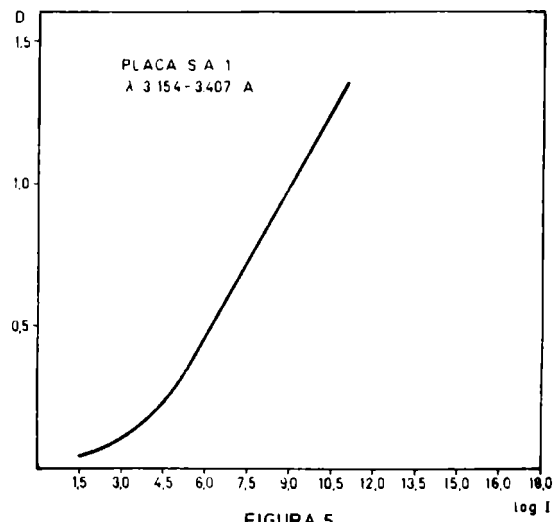


FIGURA 5

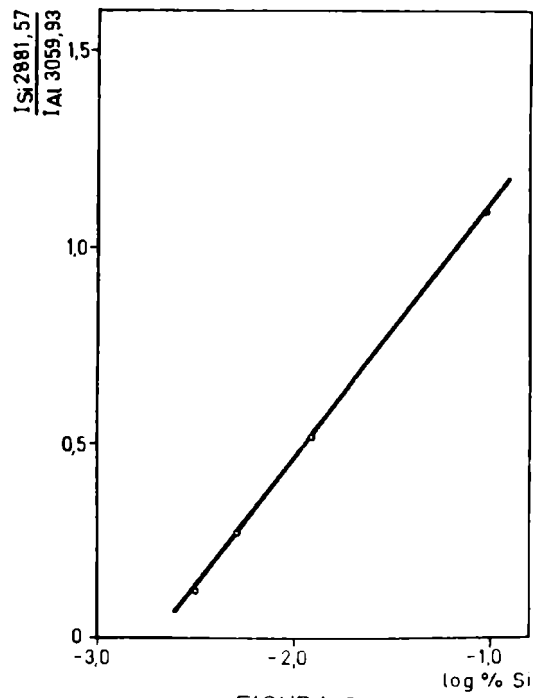


FIGURA 6

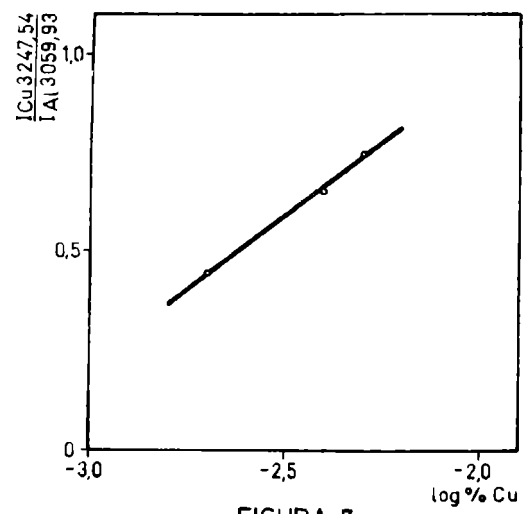


FIGURA 7

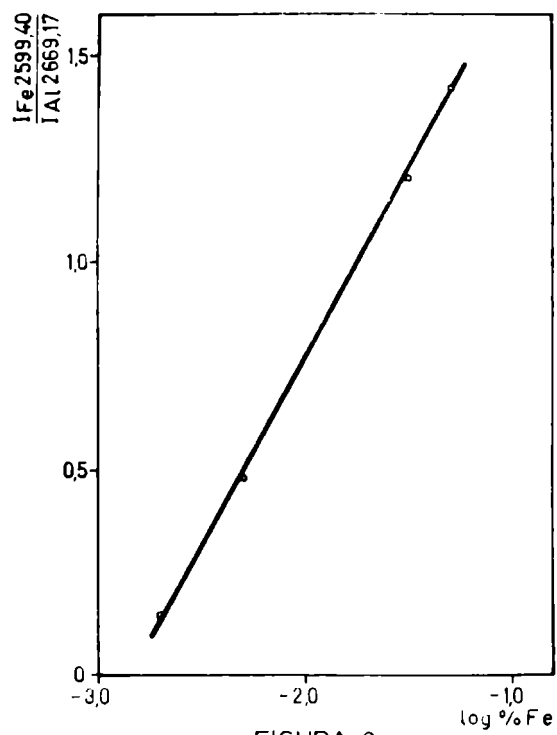


FIGURA 8

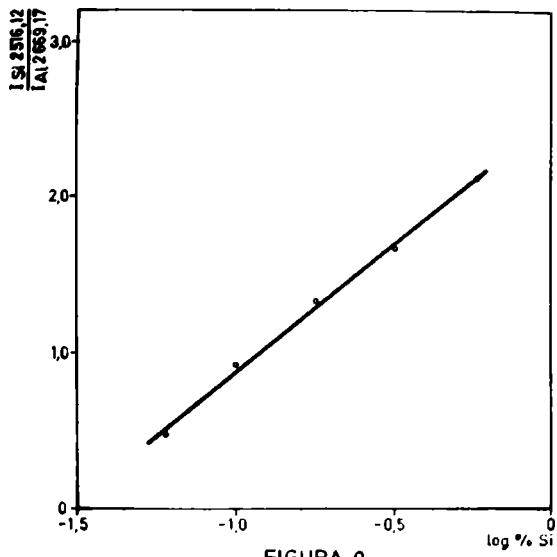


FIGURA 9

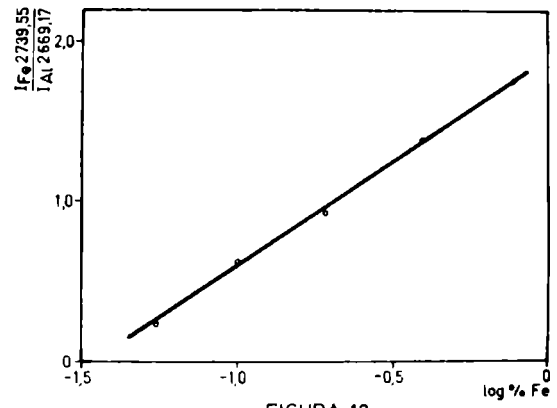


FIGURA 10

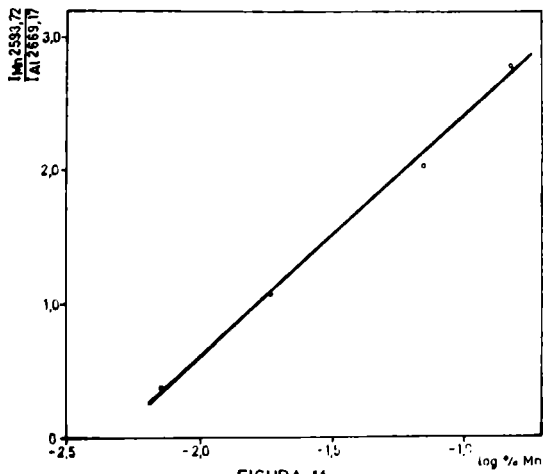


FIGURA 11

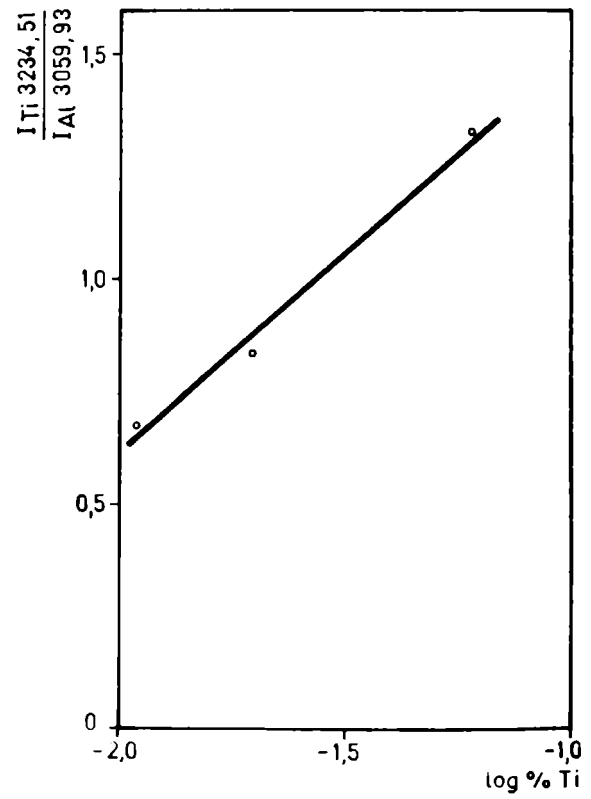


FIGURA 13

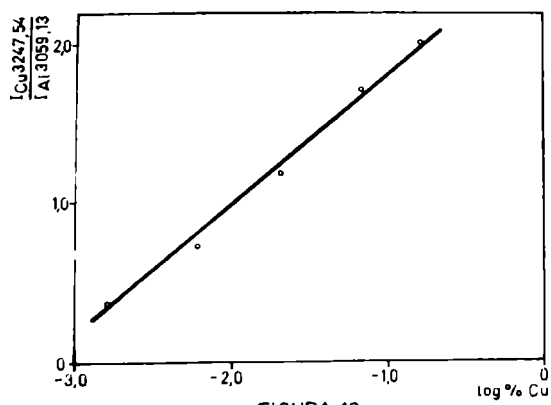


FIGURA 12

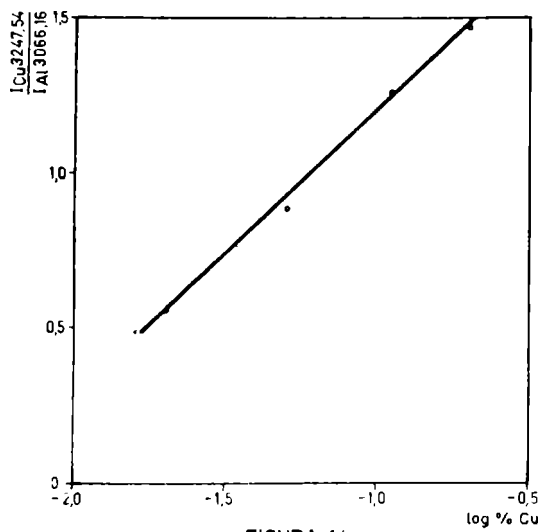


FIGURA 14

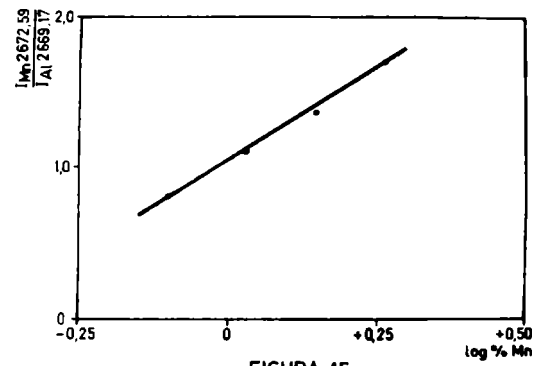


FIGURA 15

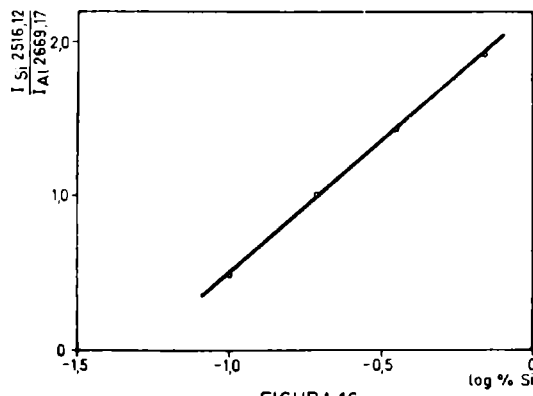


FIGURA 16

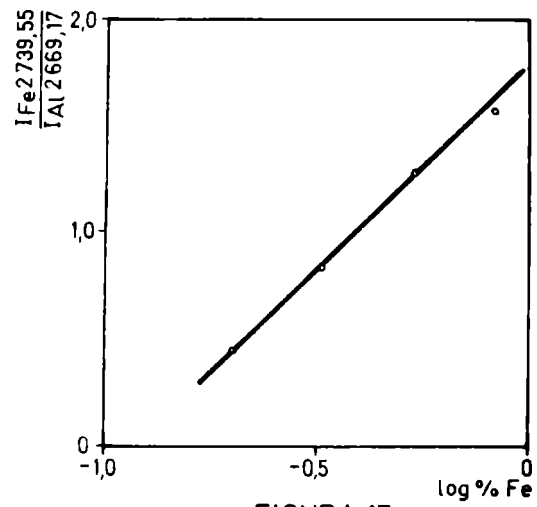


FIGURA 17

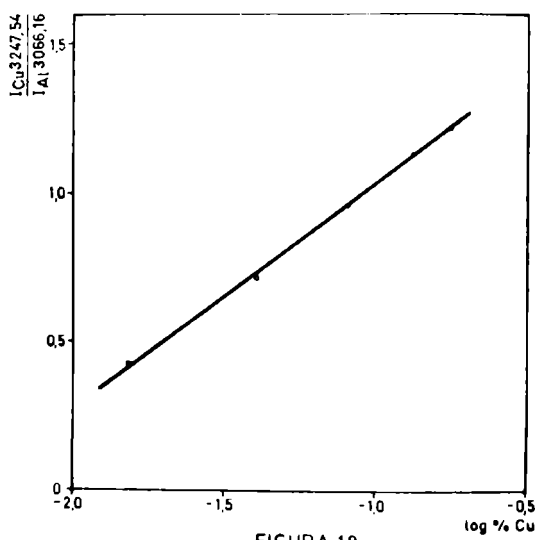


FIGURA 18

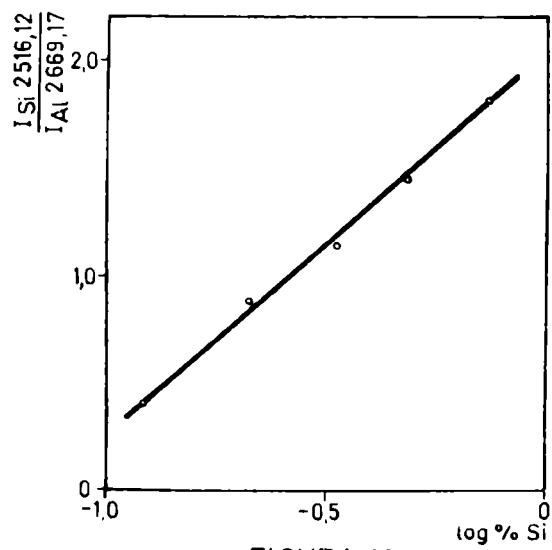


FIGURA 19

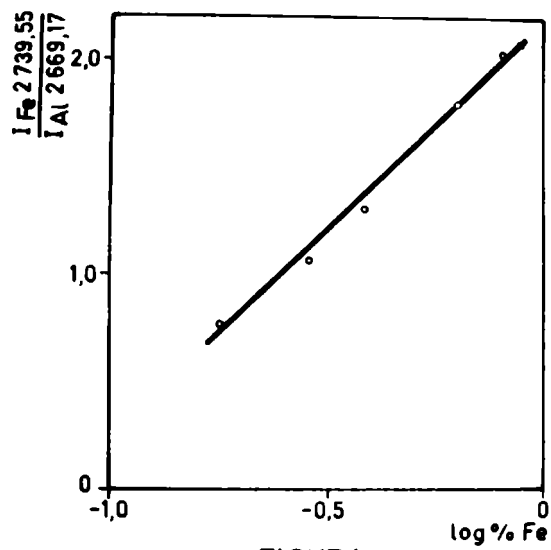


FIGURA 20

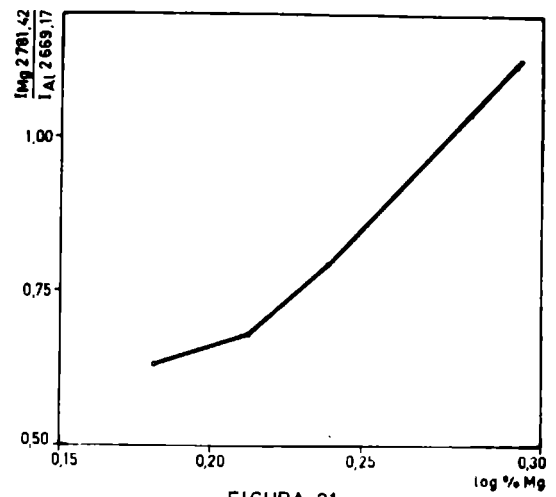


FIGURA 21

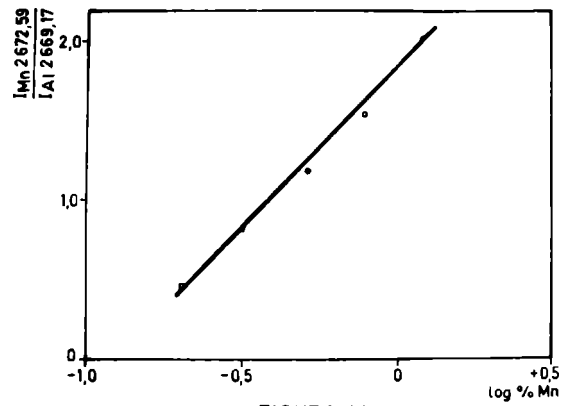


FIGURA 22

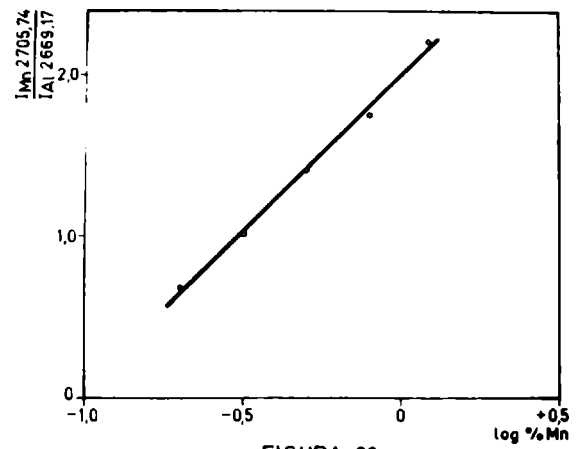


FIGURA 23

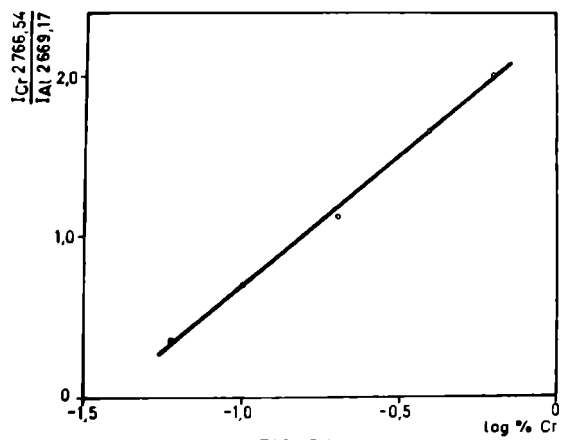


FIGURA 24

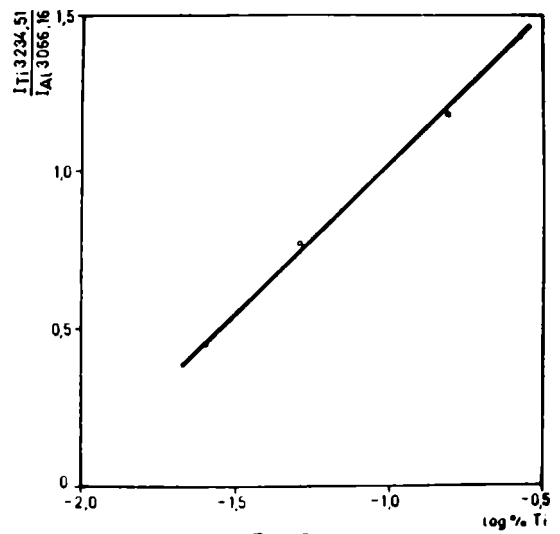


FIGURA 25

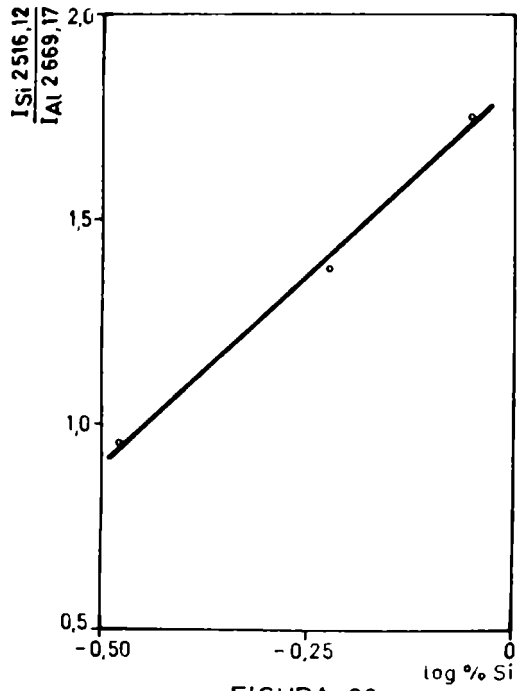


FIGURA 26

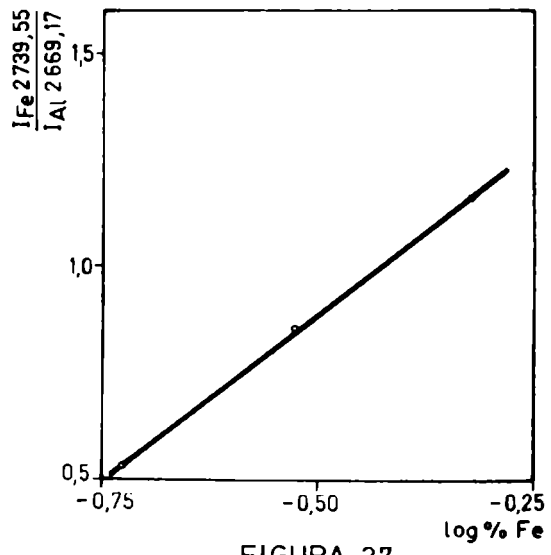


FIGURA 27

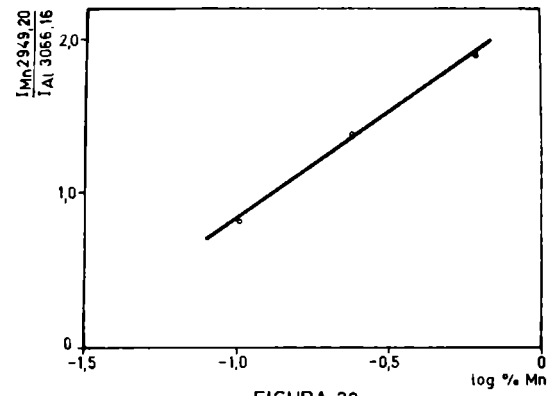


FIGURA 29

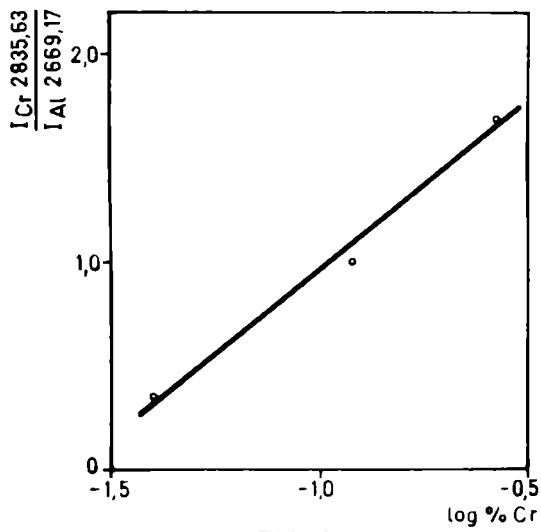


FIGURA 28

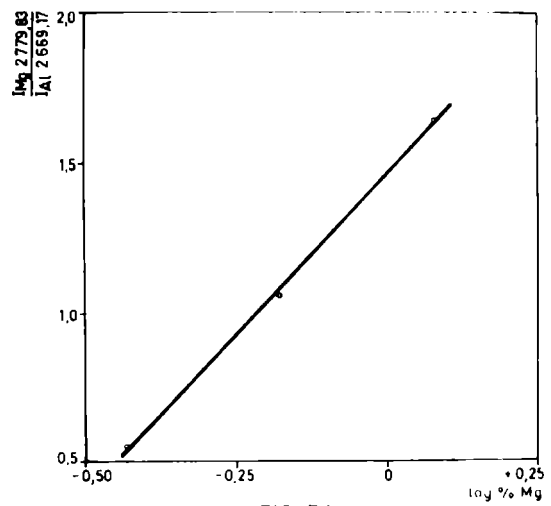


FIGURA 30

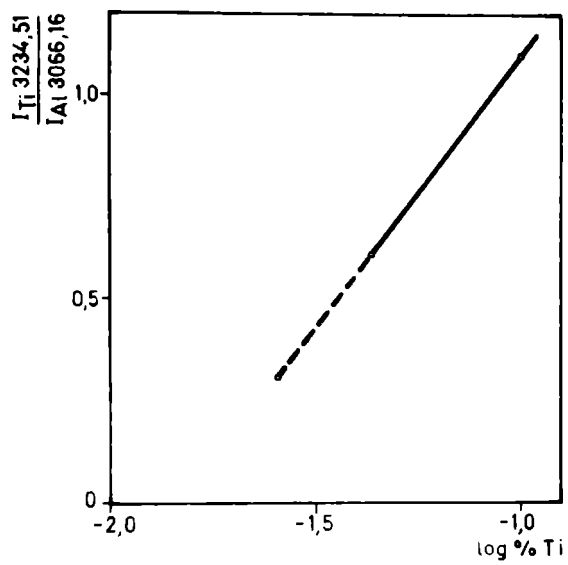


FIGURA 31

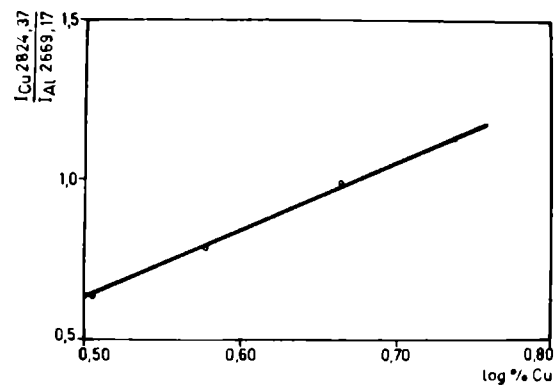


FIGURA 33

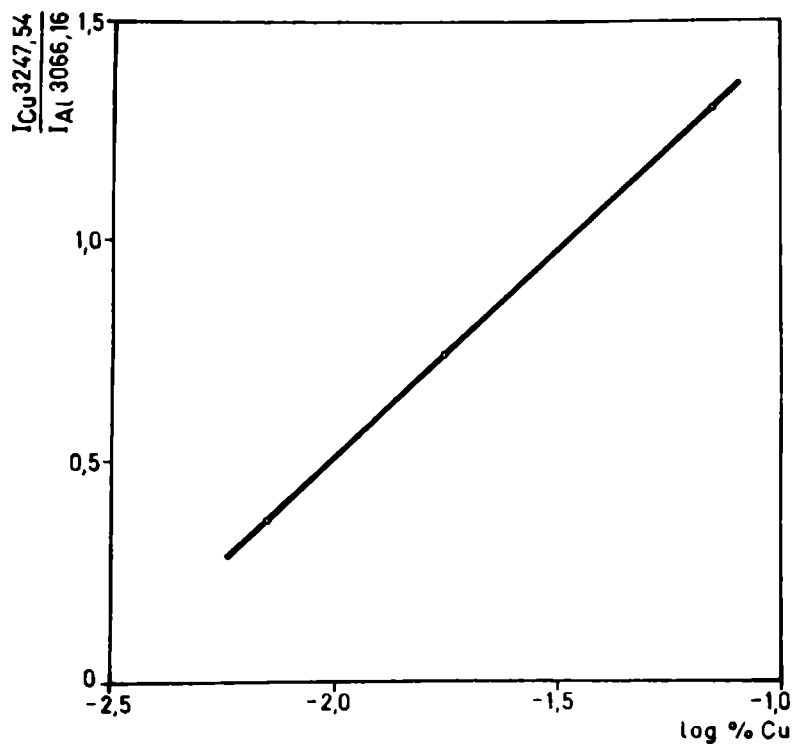
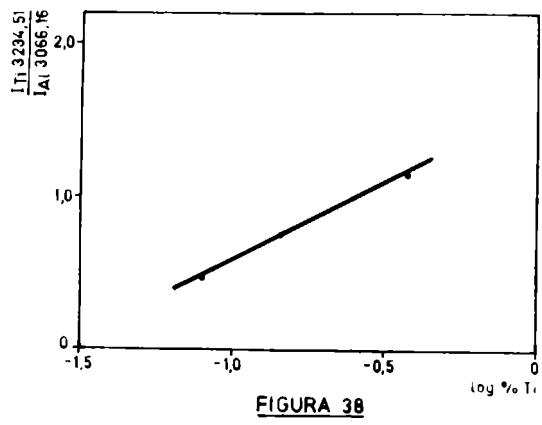
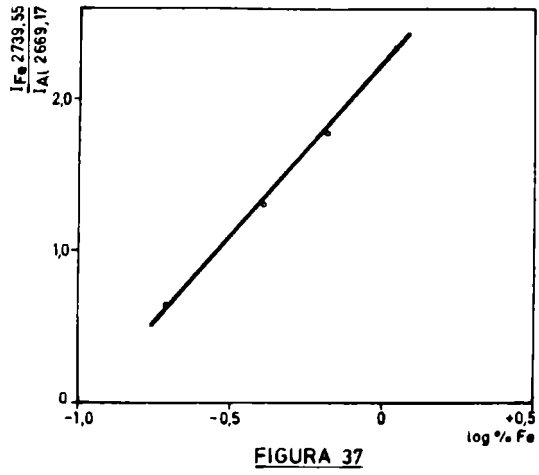
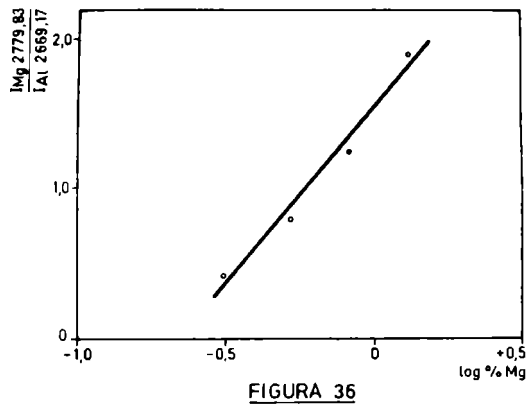
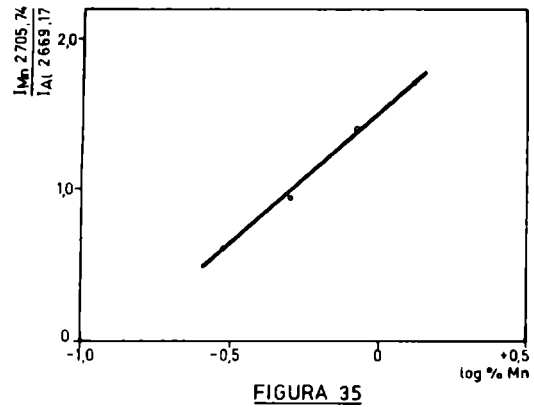
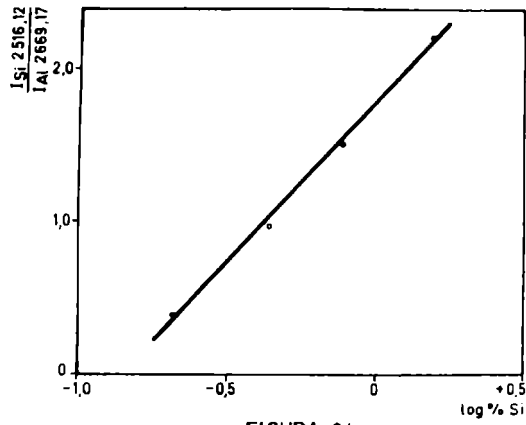


FIGURA 32



ESTUDIOS ECOLOGICOS SOBRE LAS COMUNIDADES INCRUSTANTES
DE PUERTO QUEQUEN (ARGENTINA)

I. CARACTERISTICAS DEL MICROFOULING*

DR. RICARDO BASTIDA** Y LIC. GUSTAVO BRANKEVICH***

- * Trabajo realizado por Convenio con el INIDEP.
- ** INIDEP, Instituto Nacional de Investigación y Desarrollo Pesquero y CONICET, Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas.
- *** DEBA, Dirección de la Energía de la Provincia de Buenos Aires.

SUMMARY*

Researches on fouling communities in Argentina have been related mainly with ships and harbour constructions. There are no previous studies on fouling from conducts of power stations in the country.

This assay was carried out in the thermoelectric power station of Puerto Quequén. The aim of the study was to assess the incidence of local fouling and the settlement period of the different species and on this basis, determine the best schedule for an anti-fouling system based on chlorination.

Two sites were chosen for the immersion of experimental plates: one near the water intake, well illuminated, and another near the pumps, characterized by the absence of light.

The first part of the study deals with the analysis of microfouling, while the second paper, related with macrofouling and evolution of the community, is actually being prepared.

The microfouling of Puerto Quequén presents a considerable degree of diversity; this fact is probably related with the transitional characteristics of the environment, where typically marine organisms coexist with estuarine forms.

Diatoms were found to be one of the most important microfoulers at Puerto Quequén. During this assay, twenty-six genera and more than forty species were registered.

Generic diversity of diatoms is similar to that observed at Mar del Plata harbour and more than 50 % of genera were found in both harbours. The difference between both areas is given mainly by the presence of freshwater and mixohaline forms such as *Surirella* spp., *Melosira granulata*, *Roicosphenia curvata* at Puerto Quequén, and of typically marine planktonic species such as *Bacterias-trum*, *Chaetoceros* and *Skeletonema* at Mar del Plata. These last species settle on experimental plates by deposition from the surrounding water.

The most conspicuous diatoms of Puerto Quequén are *Navicula grevillei* and other species of the same genus, *Melosira granulata* and *Achnantes longipes*, followed in importance by *Synedra* spp., *Licmophora abbreviata* and *Nitzschia sigma*. The remaining species settle in such low densities that it becomes impossible in most cases to determine any definite pattern of settlement.

In spite of the fact that diatoms usually grow in well illuminated zones, some species thrive in the lightless inner panels; this is the case of several species of *Navicula* and *Coscinodiscus*,

of *Melosira granulata* and others.

Green algae were represented by six genera, so that this group appears more diversified than in other harbours. This is due to the presence of typical mixohaline forms in this area. *Enteromorpha* has been considered a microfouling species exclusively during its early stages of development while the remaining green algae are all microscopic forms.

Protozoans were found to be less diversified than in the Mar del Plata area, though this may result from the fact that this is the first assay and some free-living ciliates must still be identified. *Zoothamnium* was the most prominent protozoan in local microfouling, coinciding with observations in other harbours.

Rotifers were represented by three different genera, but settle occasionally and in low densities.

Although nematodes play an important role in the microfouling of Mar del Plata, they are not important organisms at Puerto Quequén. This is probably related to the lower degree of pollution in this last harbour.

Copepods are considerably diversified and were represented by nine genera, most of them harpacticoids. In other previously studied harbours they appear less diversified, though numerically abundant.

* Bastida, R. & Brankevich, G.- Ecological aspects of fouling communities of Puerto Quequén (Argentina). I. Microfouling. CIDEPINT-Anales, 1981, 199-231.

INTRODUCCION

Las investigaciones sobre comunidades incrustantes de las costas argentinas habían sido enfocadas hasta el presente exclusivamente hacia los problemas que las mismas ocasionan en embarcaciones y construcciones portuarias, no existiendo antecedentes sobre estudios en sistemas de refrigeración.

Este aspecto fue encarado recientemente a raíz de un pedido efectuado por la Dirección de la Energía de la Provincia de Buenos Aires (DEBA), motivado por los serios trastornos ocasionados por las incrustaciones en los sistemas de refrigeración de la central termoeléctrica de Puerto Quequén.

En base a este pedido, y teniendo en cuenta la carencia de estudios previos sobre las comunidades bentónicas locales, se planeó desarrollar un estudio general a lo largo de un ciclo anual (setiembre 1977/agosto 1978), utilizando sustratos experimentales, a los efectos de obtener un panorama general del problema y sus posibles soluciones. Cabe señalar que en años anteriores uno de los autores había efectuado una inspección en los sistemas de refrigeración de la central con la finalidad de conocer los alcances del fenómeno mencionado.

Los estudios desarrollados en esta primera etapa fueron comunicados preliminarmente durante el V Congreso Internacional de Corrosión Marina e Incrustaciones de Barcelona, España (19-23 de mayo de 1980) y han estado referidos al análisis de los ciclos de fijación de los organismos y de las variaciones en la biomasa de la comunidad y su evolución en el tiempo.

Estos estudios se han desarrollado con la finalidad de que sirvan de base para la efectiva aplicación de sistemas de control en la central, como así también para ensayos de pinturas antifouling en embarcaciones locales.

En esta primera parte del trabajo, el esfuerzo ha estado centrado en el estudio del microfouling, que caracteriza las primeras etapas de colonización y determina en gran medida las posteriores etapas del proceso.

También cabe señalar que en los últimos años el estudio del microfouling está adquiriendo gran importancia en relación al desarrollo del principio de conversión de energía térmica oceánica (OTEC). Este concepto se basa en el empleo de las diferencias térmicas existentes entre las aguas cálidas superficiales del océano y las aguas frías profundas para generar energía mediante el empleo

de sofisticados intercambiadores de calor.

Dado que en el ambiente marino las diferencias térmicas no resultan ser de gran magnitud, la eficiencia de un sistema OTEC es bastante baja y por ende la operación del mismo requiere una eficiencia máxima en los intercambiadores de calor. Recientemente se ha comprobado que la eficiencia de estos últimos suele reducirse notablemente, entre otros factores, por el microfouling, por lo cual su conocimiento y mecanismos de control encierra un nuevo interés no sospechado hasta hace pocos años.

En una segunda parte del trabajo se expondrán aquellos aspectos vinculados con el macrofouling, con lo cual se obtendrá un panorama básico de las comunidades incrustantes de Puerto Quequén.

AREA DE ESTUDIOS

Se trata de una zona con características peculiares desde el punto de vista hidrológico, debido a la influencia recíproca que se establece entre la masa de agua de origen marino y los aportes fluviales. Como consecuencia, a lo largo del día y de las estaciones del año se producen marcadas variaciones de los factores ambientales, principalmente en lo que respecta a la salinidad y temperatura de las aguas, que pueden repercutir de diversas formas en las comunidades incrustantes.

El río Quequén Grande nace en la laguna Quequén y su desembocadura al Océano Atlántico se produce a los 38°36'S y 58°40'0, recibiendo afluentes de caudal variable a lo largo del año. Presenta un ancho máximo de aproximadamente 60 m y su profundidad natural es de 1,8 m como mínimo, si bien en épocas de crecientes producidas por las lluvias su nivel puede aumentar a 3 m. El caudal de agua del río suele ser considerable, aún en las épocas de mayor sequía.

En la zona próxima a la desembocadura del río Quequén Grande se encuentra emplazado el Puerto Quequén (fig. 1), en cuyo ámbito está situada la central termoeléctrica de DEBA. Este puerto está limitado en su desembocadura por dos escolleras; la del oeste, que es la principal, corre de NO a SE, con una longitud de 1 192 m, y la del este, de 572 m de largo, corre de N a S, existiendo entre ambas un paso de 200 m. Presenta una zona de dragado de ancho variable, que oscila entre 7,3 m y 6,4 m como mínimo de profundidad, admitiendo un calado máximo de 8,23 m con altas mareas y con mar calmo ⁽²¹⁾.

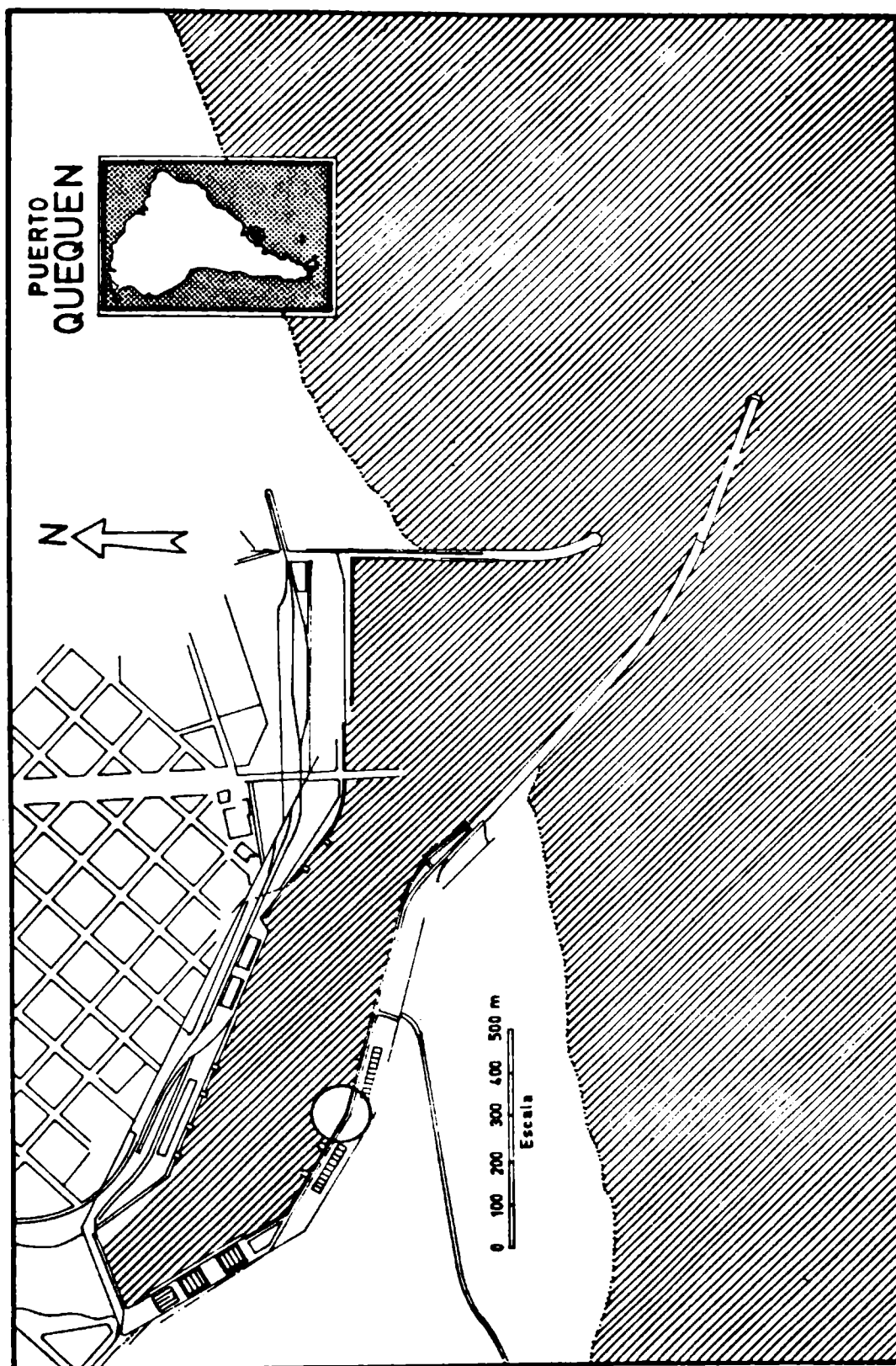


Figura 1

En cuanto el régimen de mareas, el establecimiento del puerto medio de Quequén es de 5 horas 45 minutos; la amplitud de la marea de sicigias medias, de 0,9 m. Estas mareas producen corrientes que se hacen sentir hasta algunas millas de la costa con una intensidad de 0,5 a 1 nudo, aunque en casos excepcionales pueden ser mayores; en la zona de la desembocadura, las corrientes de marea llegan a ser más intensas, hasta de 2 nudos en el último período de vaciante. Este factor hace que se establezcan influencias recíprocas entre las masas de agua marina y fluvial, registrándose el efecto de la marea hasta 3 km dentro de la zona del río.

También debe tenerse en cuenta la influencia de la dirección e intensidad de los vientos sobre la amplitud de marea y la magnitud de la corriente de marea.

Los ensayos del presente trabajo fueron realizados en la toma de agua y sala de bombas de la central de DEBA, cuya ubicación se indica con un círculo en la figura 1.

A continuación se comentan los principales factores ambientales considerados durante el estudio.

Temperatura

De acuerdo a los estudios realizados en otras áreas portuarias del país, se ha podido determinar que la temperatura del agua constituye uno de los principales reguladores de los ciclos de fijación de los organismos incrustantes y del desarrollo de las comunidades que ellos integran, de ahí la importancia de conocer en forma precisa la dinámica térmica a lo largo del año.

La temperatura media del agua superficial, a la altura de la toma de la central de DEBA, ha presentado una variación anual de aproximadamente 11°C; la amplitud térmica máxima para un mismo mes fue de 6°C y se registró en el mes de febrero. Durante este mes se registró también el valor máximo de temperatura de 22,5°C, mientras que el mínimo de 8,0°C tuvo lugar en el mes de agosto (fig. 2).

La curva de la temperatura media del aire resulta semejante a la del agua, notándose claramente la influencia que existe entre ambos factores (fig. 3).

El patrón térmico que presenta Puerto Quequén es muy similar al observado en el puerto de Mar del Plata y Puerto Belgrano a lo largo de varios años (1, 2, 3, 9, 22).

Salinidad

Como ya fue mencionado, el área de estudios se encuentra

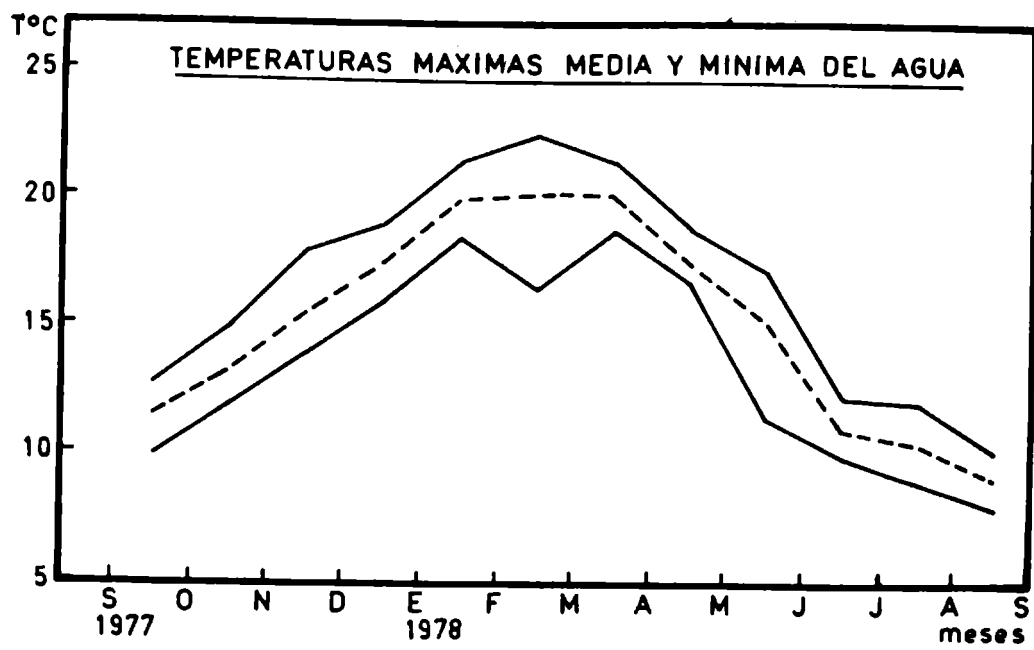


Figura 2

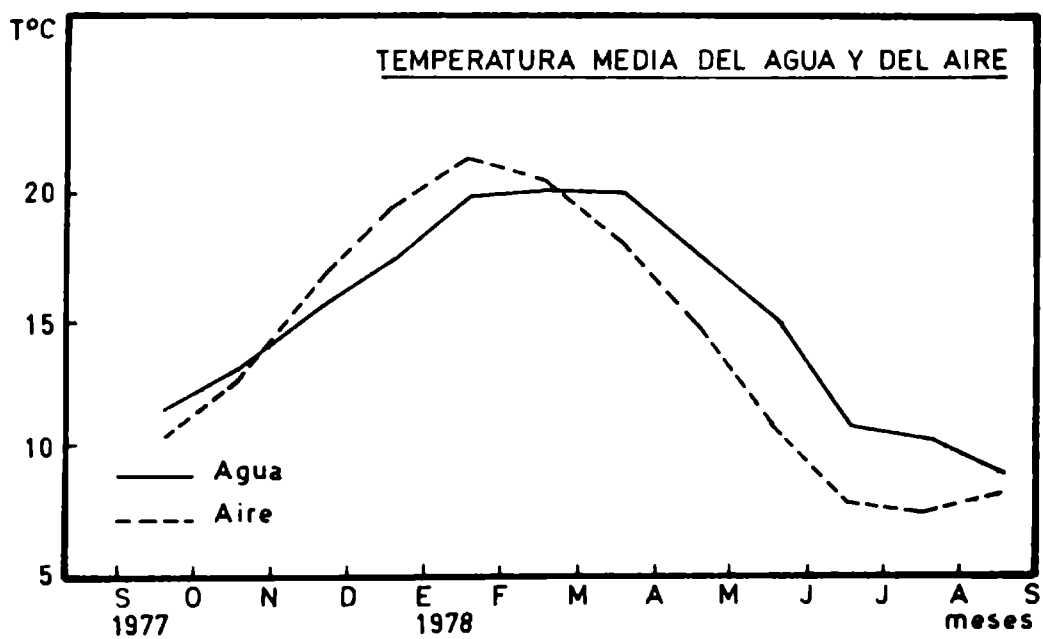


Figura 3

regulada por la influencia recíproca de las aguas marinas y fluviales. Consecuentemente, la salinidad del agua resulta ser un factor marcadamente variable, que podría condicionar importantes modificaciones en el desarrollo de los organismos incrustantes o afectar algunas de sus funciones básicas.

Las variaciones que se producen en la salinidad son de dos tipos: por una parte, existen fluctuaciones a lo largo del día, debido a la influencia de la marea. Para detectar estos cambios se obtuvieron muestras de agua superficial a distintas horas, registrándose en cada caso el estado de la marea. Puede observarse en la figura 4 la relación directa que existe entre los valores de salinidad y el estado de la marea. En un alto porcentaje de los casos, los valores más altos de salinidad corresponden al momento de la pleamar, en que pueden alcanzarse valores de hasta 33 por mil, semejantes a los típicos para el agua de mar de la zona. Durante la bajamar, la salinidad desciende notablemente, debido al aporte fluvial. De esta forma, la amplitud de salinidad diaria puede ser de más del 15 por mil (fig. 4).

Por otra parte, en ciertas épocas del año, el caudal del río aumenta por efectos de las lluvias y se observan valores de salinidad más bajos que lo habitual, pero siempre se mantienen las variaciones diarias entre la baja y la pleamar. Una excepción a esto se produjo bajo ciertas condiciones especiales durante el mes de setiembre, en que la salinidad registrada fue muy baja y no se observó el efecto de la influencia marina durante la pleamar. Este fenómeno coincidió con un período de precipitaciones pluviales de gran magnitud, que ocasionaron inundaciones en toda la provincia de Buenos Aires. Los valores de salinidad volvieron al régimen normal en forma paulatina, al reducirse el caudal del río.

Durante el segundo semestre de 1978, la salinidad osciló entre 33 y 2,5 por mil. Dichos valores evidencian de por sí la importancia de este factor, ya que fenómenos como los anteriormente citados pueden producir valores muy bajos de salinidad, que resulten letales incluso para especies eurihalinas, como las que habitan en la zona. Los descensos bruscos de salinidad, por otra parte, pueden ocasionar el ingreso transitorio de organismos dulceacuícolas durante ciertos períodos.

Como complemento de los datos de salinidad correspondientes a este ensayo se incluyen otros obtenidos posteriormente al mismo (fig. 5); a través de ellos pueden observarse las mismas fluctuaciones por influencia de la marea y valores muy bajos, coincidentes con crecidas del río, por efecto de lluvias. En la figura 6 se resumen los valores de salinidad máximos, mínimos y medios a lo largo de un período anual.

Este panorama con respecto a la salinidad presenta algunas similitudes con observaciones realizadas en la zona de Bahía Blan-

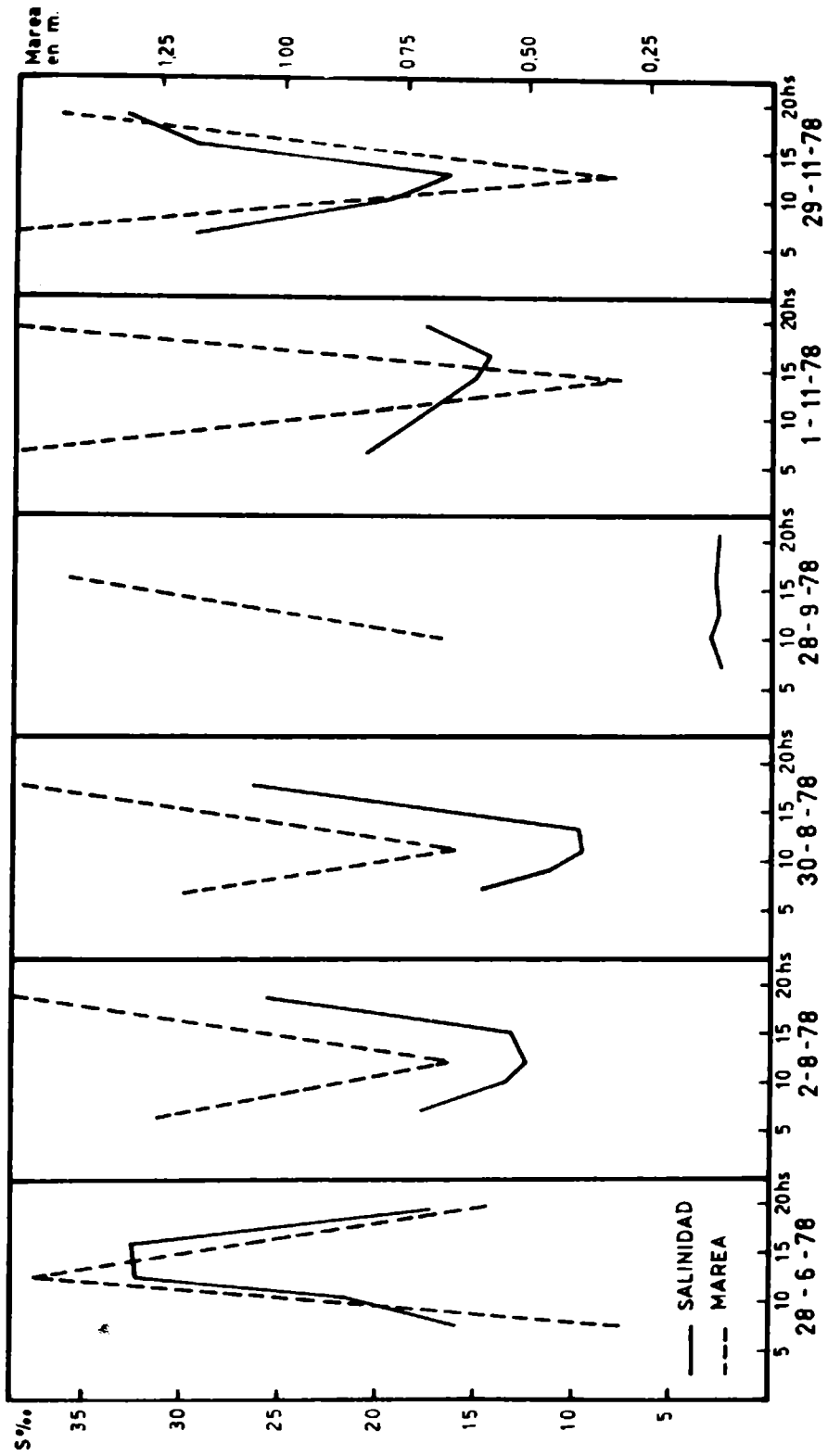


Figura 4.- Relación entre la salinidad y el estado de la marea, período junio/noviembre 1978

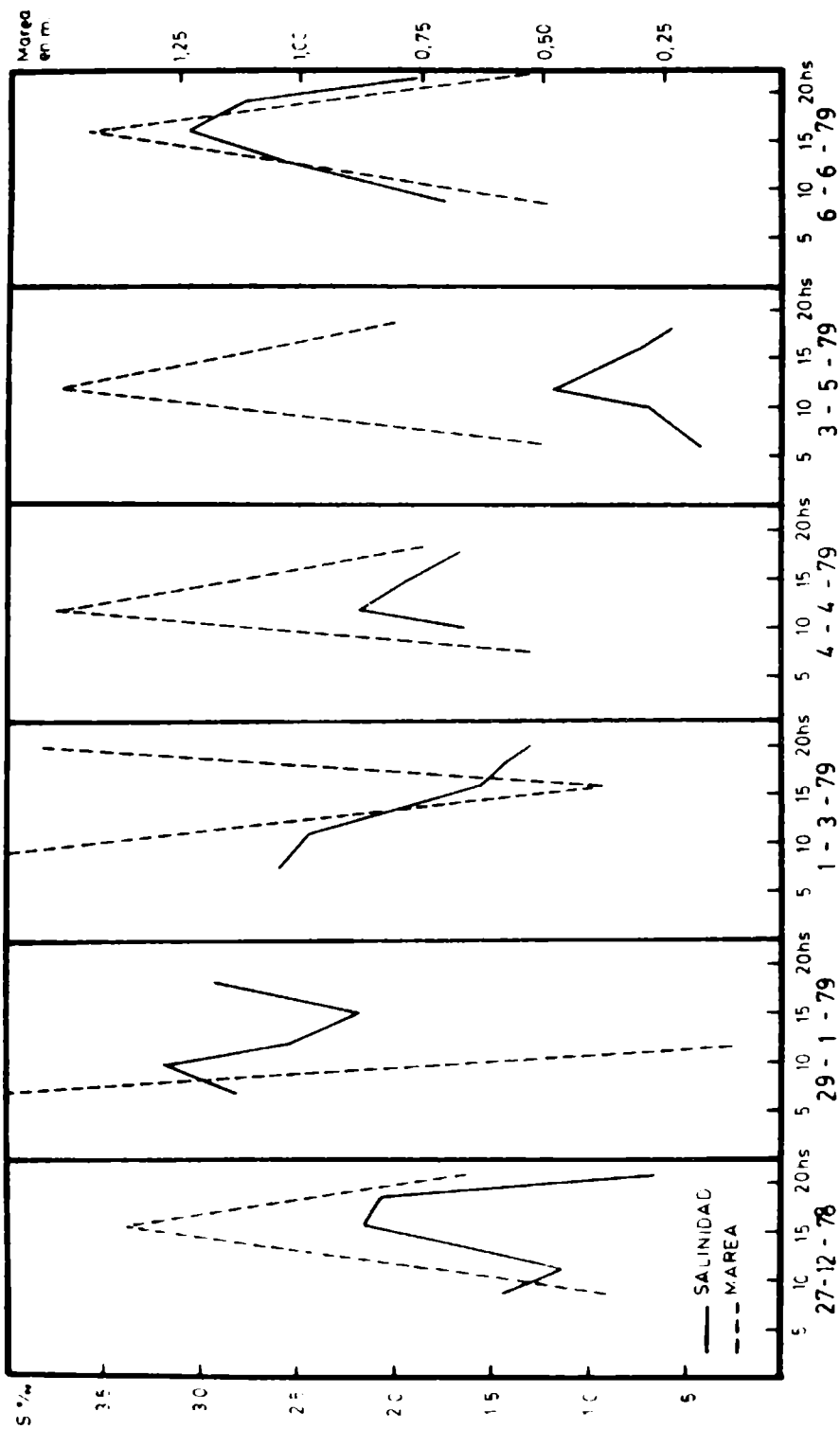


Figura 5.- Relación entre la salinidad y el estado de la marea, período diciembre 1978/junio 1979

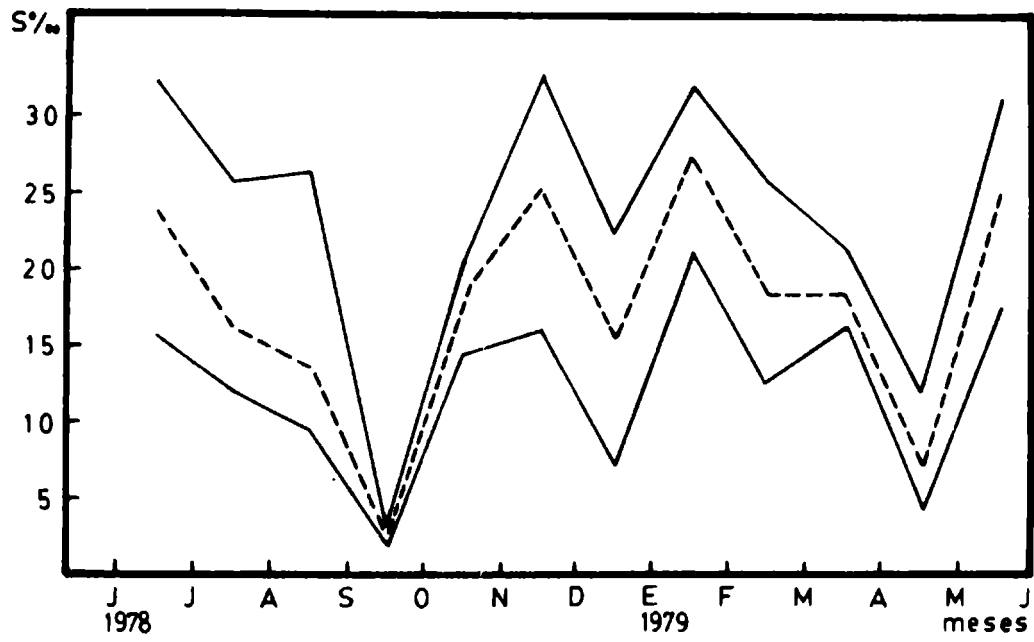


Figura 6.- Salinidad máxima, mínima y media

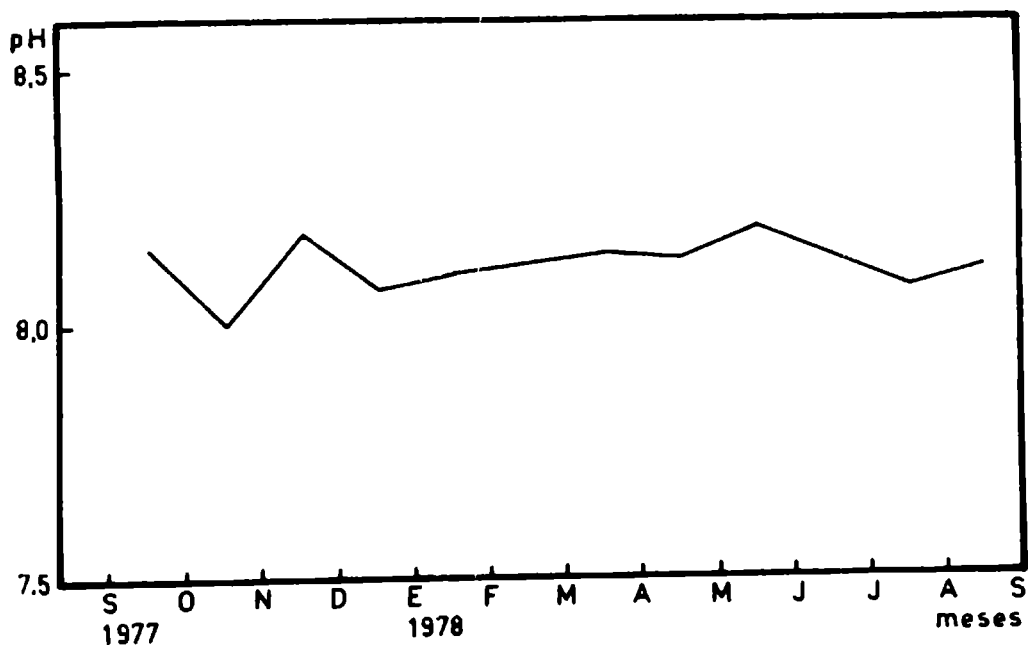


Figura 7.- pH del agua de mar

ca, pero difiere notablemente del esquema que presenta el puerto de Mar del Plata, en donde los valores de salinidad son muy estables a lo largo del año y éste no constituye un factor que influya marcadamente en la dinámica de las comunidades incrustantes locales (1, 2, 3, 22).

pH

Este factor interesa principalmente en relación a los fenómenos de contaminación. En aquellas zonas portuarias con gran aporte de materia orgánica y poca renovación de las aguas, el pH suele descender notablemente, como ha sido observado en el puerto de Mar del Plata (1, 2, 3, 22).

En la zona de Puerto Quequén, los valores de pH se han mantenido por encima de 8 a lo largo de todo el año, indicando la ausencia de procesos importantes de contaminación por materia orgánica. Los valores registrados, por otra parte, son compatibles con valores normales de oxígeno disuelto (fig. 7).

Con respecto a la transparencia del agua, no se observan notables diferencias a lo largo del año, y puede decirse que, en términos generales, las aguas de Puerto Quequén presentan una mayor turbidez que las de la zona marina adyacente, debido a la presencia de sedimentos en suspensión. Los mismos son tanto de origen local como fluvial y aumentan notablemente durante los períodos de crecida por lluvias.

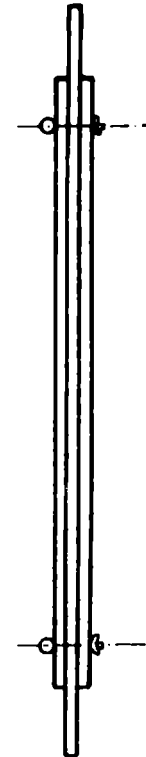
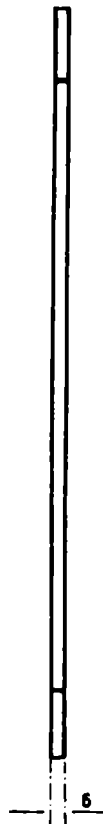
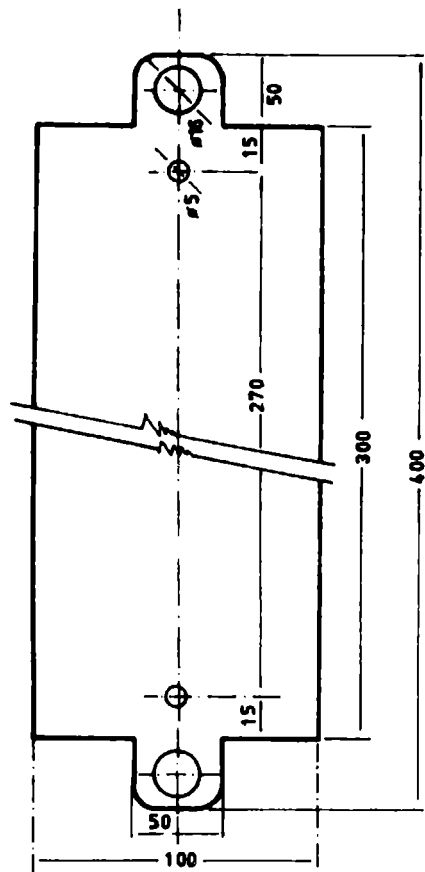
En cuanto a la turbulencia, la zona presenta una moda calma y siempre una turbulencia menor que la zona marina adyacente, si bien durante períodos breves ésta puede aumentar, debido a los efectos de vientos locales.

METODOLOGIA

Para la obtención de las muestras biológicas, estudio de los ciclos de fijación de los organismos incrustantes y análisis de la evolución de la comunidad se emplearon sustratos artificiales inertes, consistentes en paneles de acrílico arenado. Estos paneles fueron dispuestos en juegos y ubicados en tres niveles de profundidad diferentes, con la finalidad de obtener un muestreo representativo.

Cada juego estaba compuesto por dos paneles de acrílico su-

ALMA SOPORTE DE ACRILICO



CONJUNTO DE ALMA SOPORTE Y PANELES DE ACRILICO

PANEL DE ACRILICO

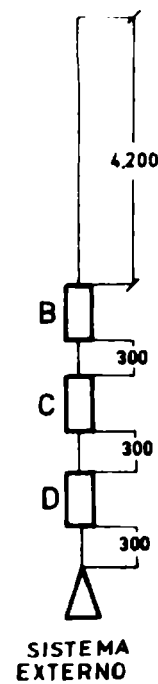
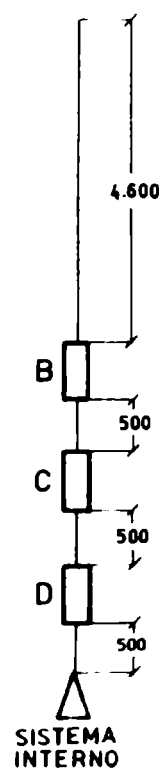
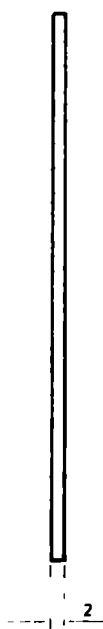
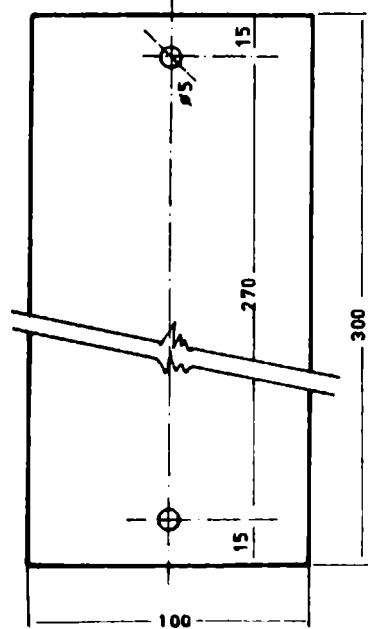


Figura 8.- Esquema de los sistemas colectores

perpuestos, de 30 x 10 cm y 2 mm de espesor, sujetos a un soporte también de acrílico (fig. 8). Los tres juegos de paneles que componían cada sistema fueron suspendidos mediante una soga de nailon, sujeta por su extremo superior a un gancho amurado y en cuyo extremo inferior se colocó un peso para otorgar rigidez al conjunto (fig. 8).

De acuerdo a la metodología de muestreo empleada, los paneles se dividieron en dos categorías:

- a) Paneles mensuales, que son aquellos que permanecen sumergidos por períodos de treinta días y permiten bosquejar los ciclos de fijación de las diferentes especies. Cabe señalar que para la realización de esta primera parte del trabajo se emplearon exclusivamente los paneles mensuales, en virtud de que es en ellos donde el microfouling está mejor representado y es posible estudiarlo a lo largo de todo el año.
- b) Paneles acumulativos, que son aquellos que permanecen sumergidos por períodos progresivamente más largos, desde el primer mes de inmersión hasta el final del período establecido, y brindan información sobre la evolución de la comunidad incrustante.

La elección de las zonas de ubicación de los sistemas suscitó algunos inconvenientes, dada la imposibilidad de su colocación dentro de los canales de refrigeración, los que trabajan continuamente a caudal completo. Por este motivo se decidió ubicar los sistemas en dos lugares accesibles en todo momento (fig. 9):

- a) Toma de agua (entrada al circuito): sistema de paneles externo, normalmente iluminado.
- b) Pileta decantadora de arena (sala de bombas, anterior a los filtros rotativos): sistema de paneles interno, sin iluminación.

Cada uno de estos lugares se estudió en forma independiente, con sistemas de paneles mensuales y acumulativos propios, a los efectos de poder comparar los ciclos de fijación de los organismos y la evolución de la comunidad incrustante en ambas zonas.

La obtención de muestras se llevó a cabo durante el período setiembre 1977/agosto 1978.

Los muestreos se realizaron mensualmente, retirando el sistema mensual y el acumulativo correspondiente a ese mes. Una vez extraídos, los paneles fueron colocados en bolsas de polietileno con formol al 5 por ciento para su posterior traslado. Los paneles mensuales eran reemplazados inmediatamente por nuevos juegos; los acumulativos se renovaban al final de cada cuatrimestre. De los dos

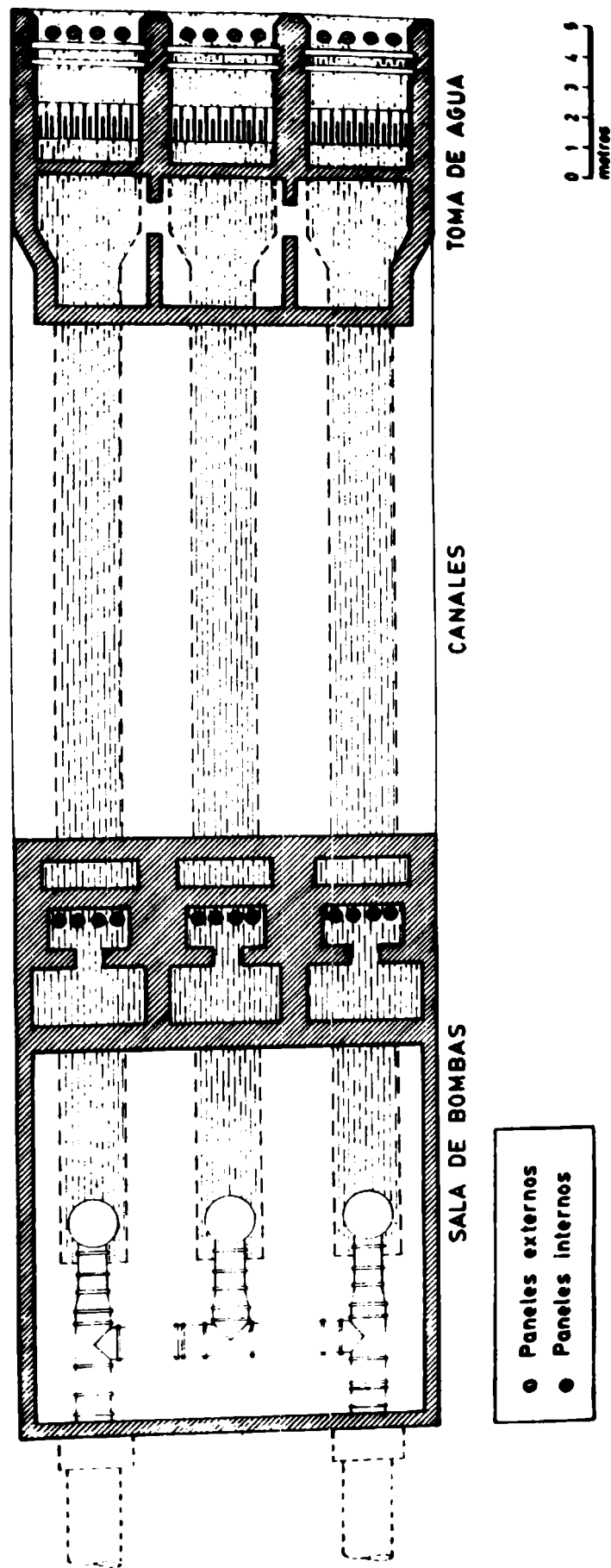


Figura 9.- Ubicación de los paneles experimentales en los canales de refrigeración de la Central

paneles que componen el juego, uno se utilizó para el reconocimiento sistemático de los organismos, distribución espacial, etc., y el otro, para la evaluación de la biomasa. Los paneles destinados al estudio de la biomasa fueron raspados sin efectuarse una observación previa y el material obtenido fue procesado para la determinación de peso húmedo, peso seco y peso cenizas, siguiendo las técnicas clásicas.

LISTA DE ORGANISMOS DEL MICROFOULING REGISTRADOS SOBRE PANELES EXPERIMENTALES EMPLAZADOS EN LA CENTRAL TERMoeLECTRICA DE LA D.E.B.A. PUERTO QUEQUEN PERIODO 1977/78

ALGAS

Crisofitas

Achnantes longipes
Actinoptychus vulgaris
Amphora sp.
Asterionella japonica
Biddulphia aurita
Biddulphia chinensis
Biddulphia mobiliensis
Ceratoneis cf. *arcus*
Cocconeis sp.
Coscinodiscus spp.
Cyclotella sp.
Cymbella cf. *ventricosa*
Ditylum brightwellii
Gomphonema sp.
Grammatophora cf. *marina*
Gyrosigma sp.
Licmophora abbreviata
Melosira granulata
Melosira sulcata
Melosira sp.
Navicula cf. *grevillei*
Navicula spp.
Nitzschia acicularis
Nitzschia closterium
Nitzschia seriata
Nitzschia sigma
Nitzschia sp.
Pinnularia sp.
Pleurosigma spp.
Rhoicosphenia curvata

Stephanopyxis sp.
Surirella spp.
Synedra spp.
Thalassiosira cf. *ovalis*
Thalassiothrix sp.

Cianofitas

Calothrix sp.
 Chroococcaceae indet.

Clorofitas

Enteromorpha spp.
Kirchneriella cf. *lunaris*
Pediastrum sp.
Scenedesmus acuminatus
Scenedesmus quadricauda
Scenedesmus sp.
Staurastrum sp.
Ulothrix sp.

PROTOZOOS

Dinoflagelados

Ceratium sp.
Exuviaella sp.
Peridinium sp.
Prorocentrum sp.

Silicoflagelados

Dyctiocha sp.

PROTOZOOS (continuación)

Ciliados

Cothurnia sp.
Favella sp.
Vorticella sp.
Zoothamnium sp.
Enchelyidae cf. *Lacrymaria* sp.
Folliculinidae
Libres indet.

Suctorios

Acineta sp.
Ephelota sp.

Rizópodos

Amoeba sp.
Bolivina sp.
Foraminíferos indet.

ROTIFEROS

Colurella sp.
Diurella sp.
Trichocerca sp.

NEMATODES indet.

CRUSTACEOS

Copépodos

Ameira sp.
Amphiascus spp.
Dactilopodia sp.
Drepanopus forcipatus
Harpacticus sp.
Laophonte sp.
Nitocra spp.
Paralaophonte sp.
Tisbe sp.

CICLOS DE FIJACION DE LOS PRINCIPALES ORGANISMOS DEL MICROFOULING

De las especies del microfouling registradas durante el presente ensayo, se seleccionaron aquellas más significativas para graficar su ciclo de fijación.

Las bacterias, a pesar del papel fundamental que juegan en las primeras etapas de colonización, no han podido ser consideradas en esta oportunidad, dado que la metodología empleada no se adapta para su estudio.

Como ya fuera mencionado, se ha considerado por separado la colonización que se produce en los sistemas de las zonas externa e interna, en función de las condiciones ecológicas diferentes que predominan en cada una de ellas.

Los gráficos de fijación de los organismos fueron realizados en base a una escala de abundancia relativa, que incluye cuatro categorías (abundante, frecuente, escasa y rara) y que se indican con trazos de distinto grosor. Los tres niveles de profundidad en que

se ubican los paneles han sido denominados B, C y D, siendo el primero el más superficial y el último el más profundo (fig. 8). En cada uno de los gráficos y a los efectos de realizar comparaciones, se incluye el ciclo de fijación en los sistemas interno y externo que se indican con los subíndices "I" y "E" respectivamente.

Achnantes longipes (fig. 10)

Esta diatomea ha estado presente a lo largo de casi todo el año, si bien con una mayor densidad durante el período enero/febrero y una mínima fijación a partir del mes de junio. Presenta una clara estratificación batimétrica, con preferencia por los niveles B y C, coincidente con lo observado para la misma especie en el puerto de Mar del Plata (8, 22).

Su fijación se registra casi exclusivamente en la zona externa bien iluminada, habiéndose registrado en los paneles internos sólo en tres oportunidades y en cantidades mínimas.

Actinoptychus vulgaris (fig. 10)

Se trata de una especie muy poco frecuente en las comunidades incrustantes de éste y otros puertos estudiados del país.

Su fijación ha sido registrada en forma esporádica y en bajas densidades, sin llegar a configurar un claro ciclo de colonización.

Ha estado presente en los tres niveles de profundidad considerados, con clara preferencia por aquellos paneles ubicados en la zona externa.

Amphora sp. (fig. 10)

Al igual que en otros puertos de nuestras costas, este género ha estado muy poco representado en las comunidades incrustantes de Puerto Quequén (2, 8, 22).

Su presencia en los paneles experimentales se registra desde el inicio del ensayo, siendo el primer semestre el de mayor fijación. Durante los últimos meses la colonización resulta muy ocasional.

Esta diatomea logra fijarse en igual medida en los tres niveles de profundidad estudiados, con claras preferencias por los paneles externos. La fijación en la zona interna se produce en forma esporádica y en menor densidad.

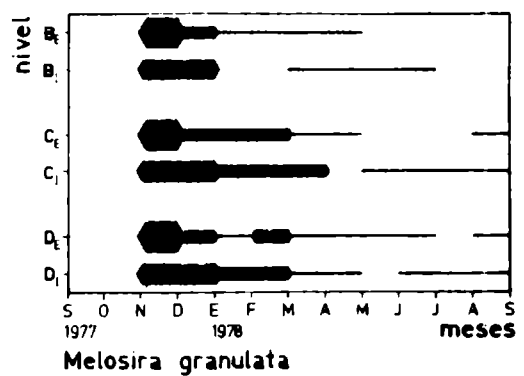
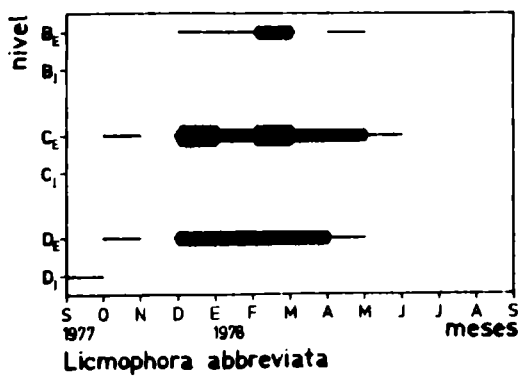
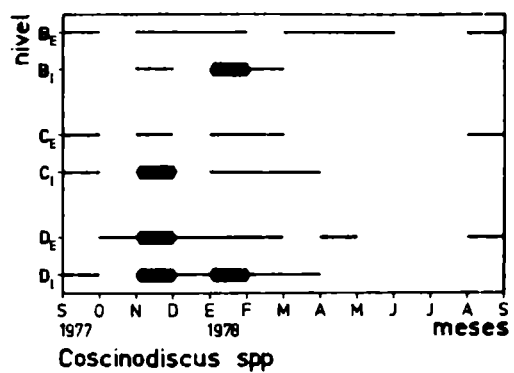
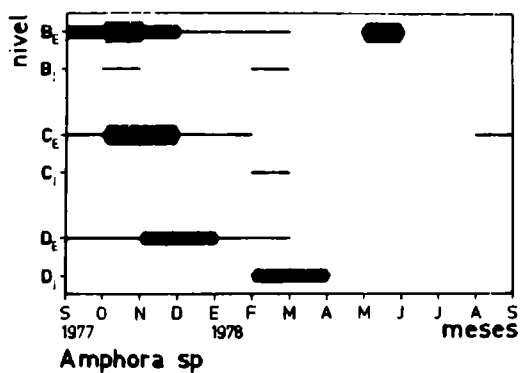
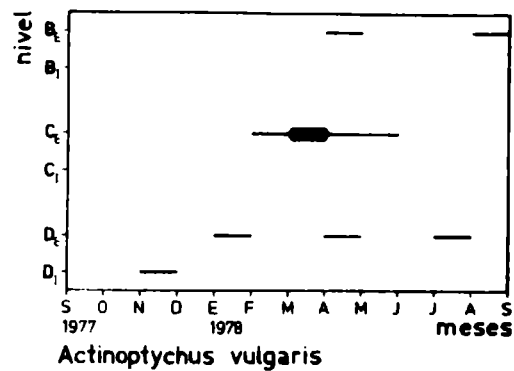
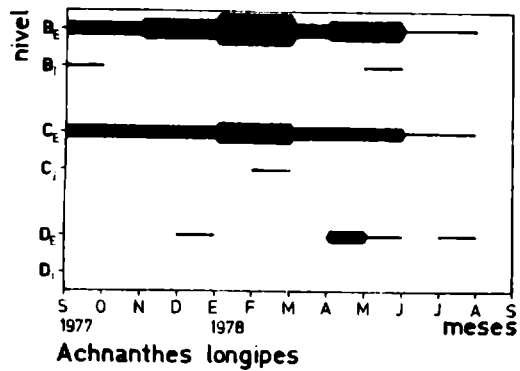


Figura 10.- Ciclos de fijación sobre paneles mensuales

Coscinodiscus spp. (fig. 10)

Este género está integrado en Puerto Quequén por más de dos especies aún en estudio, motivo por el cual han sido graficadas conjuntamente. Se trata de un género poco importante dentro de las comunidades incrustantes locales, como así también de las de otros puertos estudiados previamente. Su presencia se ha registrado desde el inicio del ensayo, siendo el primer semestre el de mayor fijación y observándose una colonización algo más importante en los meses de noviembre y enero. En el segundo semestre ha estado presente en densidades mínimas y ausente algunos meses. Es capaz de colonizar los distintos niveles de profundidad analizados, con una aparente preferencia por el más profundo, semejante a lo observado durante algunos ensayos previos en el puerto de Mar del Plata. Durante algunos meses se nota una mayor densidad de colonización en los paneles internos.

Licmophora abbreviata (fig. 10)

Durante el presente ensayo, esta diatomea ha configurado un ciclo de fijación estacional que se extiende entre diciembre y mayo, con algunas colonizaciones esporádicas previas de mínima densidad.

Se observa una tendencia por colonizar preferentemente los niveles C y D, siendo menor la fijación en el nivel superior (B); este hecho se contrapone con lo observado para *Licmophora abbreviata* en el puerto de Mar del Plata, donde muestra tendencia por colonizar los paneles de línea de flotación y primero de carena (8, 22).

Esta especie está prácticamente ausente de los paneles internos.

Melosira granulata (fig. 10)

El género *Melosira* ha estado representado durante este ensayo por tres especies, de las cuales *Melosira granulata* ha resultado ser la más importante.

Es la primera vez que se cita a esta diatomea como integrante de las comunidades incrustantes de nuestros puertos. Se trata de una especie típica de aguas dulces y mixohalinas, que encuentra condiciones favorables para su desarrollo en Puerto Quequén. Durante el ensayo ha logrado colonizar paneles tanto externos como internos; el período de fijación comienza en el mes de noviembre, siendo este mes junto con diciembre los de mayor abundancia. A partir de enero la

fijación comienza a decrecer, haciéndose mínima a partir de abril. Si bien esta especie ha estado presente a lo largo de casi todo el ensayo, su fijación configura un ciclo de tipo estacional (12, 20).

Resulta llamativo que *Melosira granulata* logre colonizar en igual medida paneles externos e internos, dada la carencia total de luz en estos últimos; sin embargo, cabe señalar que en el puerto de Mar del Plata hemos podido observar fenómenos similares en otras especies del mismo género.

Melosira sulcata (fig. 11)

Ha sido la especie del género menos representada durante este período.

Si bien ha logrado colonizar los paneles a lo largo de todo el año, lo ha hecho en densidades mínimas, con leves incrementos durante los meses de enero y abril. Se observa en esta especie una cierta tendencia por colonizar preferentemente los paneles internos, hecho que evidencia una adaptación fisiológica particular.

Melosira sp. (fig. 11)

Esta diatomea, aún no definida específicamente, ha resultado más frecuente que la especie anterior.

Ha estado presente a lo largo de todo el año sin mostrar claras preferencias por colonizar algún nivel de profundidad particular. Sin lugar a dudas, esta especie difiere notablemente de las dos citadas anteriormente en cuanto a sus requerimientos ambientales, ya que prácticamente está ausente de los paneles internos sin iluminación.

Navicula spp. (fig. 11)

Si igual que en otros puertos del mundo, las diatomeas del género *Navicula* han resultado ser las dominantes en las comunidades incrustantes de Puerto Quequén (23).

Durante el presente ensayo se ha registrado *Navicula* cf. *grevillei* y varias especies más, aún no definidas a nivel específico. Las mismas han sido graficadas conjuntamente, configurando un claro ciclo de fijación anual, con colonizaciones de elevada densidad a lo largo de todo el año y con un período de menor fijación en los últimos tres meses de ensayo. No se observan preferencias en la colonización por ninguno de los tres niveles de profundidad y si bien

logran colonizar los paneles internos, lo hacen en menor densidad.

Nitzschia sigma (fig. 11)

El género *Nitzschia* ha estado representado durante este ensayo por cinco especies, de las cuales la más importante ha resultado ser *Nitzschia sigma*. Esta diatomea ha colonizado los sustratos experimentales principalmente durante primavera/otoño, si bien durante invierno/verano se la registra en cantidades mínimas. Se observa un claro predominio en la colonización de los paneles externos, con una mayor densidad en los niveles superiores.

Pleurosigma spp. (fig. 11)

El género *Pleurosigma* ha estado representado por tres especies que han sido graficadas agrupadamente. En su conjunto han logrado colonizar los paneles experimentales a lo largo de todo el año, con una densidad levemente mayor en el nivel C. Su ciclo principal se extiende entre los meses de marzo y junio, siendo la colonización en los paneles internos mucho menor que la registrada en los externos.

Rhoicosphenia curvata (fig. 11)

Esta especie no había sido citada hasta el momento como integrante de las comunidades incrustantes de nuestro país. Se trata de una diatomea característica de aguas dulces y mixohalinas. Ha estado presente exclusivamente durante el primer semestre del ensayo y en bajas densidades, con una mayor colonización en los niveles B y C durante los meses de enero y febrero. Se observa una mínima fijación en los paneles pertenecientes a la zona interna. (18, 19, 20).

Surirella spp. (fig. 12)

Este género, frecuente en aguas dulces y mixohalinas, también es citado por vez primera como integrante de las comunidades incrustantes de nuestro país. Está representado en la zona de estudio por dos especies que han sido graficadas conjuntamente. Se las ha encontrado a lo largo de todo el año en bajas densidades, con un leve incremento durante fines del invierno y primavera. Estas diatomeas no parecen presentar preferencias batimétricas y se las encuentra tanto en paneles externos como internos (18, 19, 20).

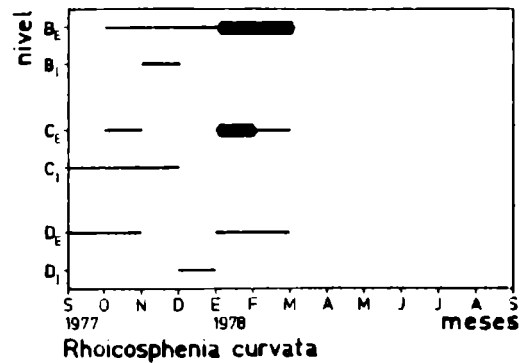
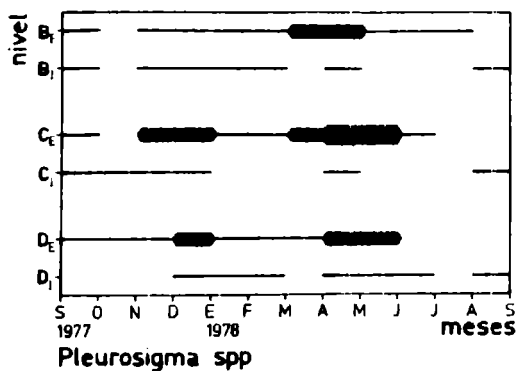
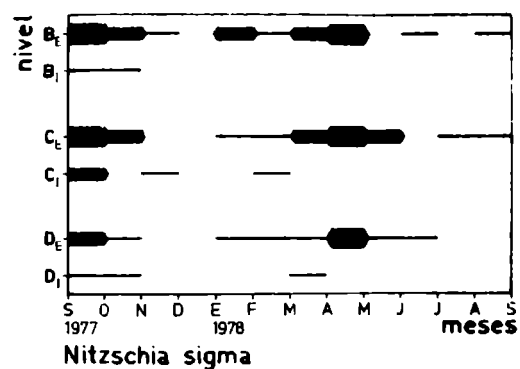
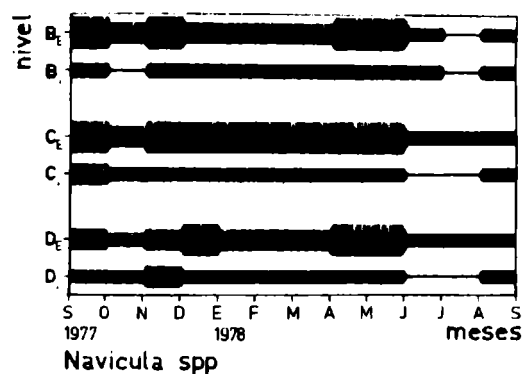
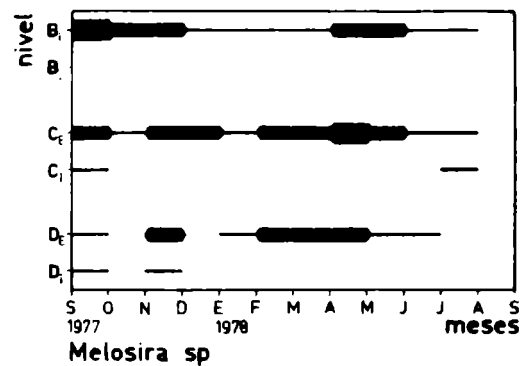
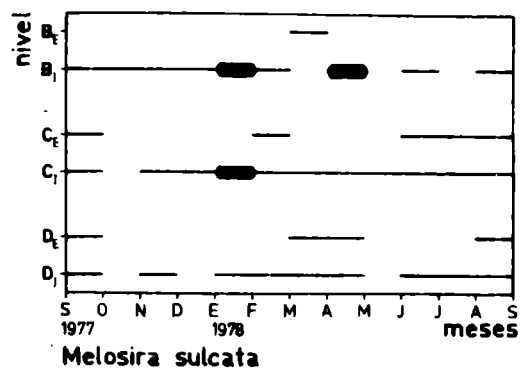


Figura 11.- Ciclos de fijación sobre paneles mensuales

Synedra spp. (fig. 12)

Se trata de un género que, al igual que el anterior, está representado por más de una especie aún no determinadas y que en esta oportunidad se han graficado conjuntamente.

Si bien están presentes a lo largo de todo el año, puede evidenciarse un período principal de fijación durante los meses de febrero a junio, sin observarse mayores diferencias de densidad entre los niveles de profundidad estudiados. También colonizan los paneles internos, pero en menores densidades.

Enteromorpha spp. (fig. 12)

Esta clorofita ha sido considerada durante sus primeras etapas de colonización como integrante del microfouling.

El género está representado en la zona por dos especies, muy difíciles de diferenciar sistemáticamente durante sus primeras etapas de vida.

El ciclo de colonización se extiende fundamentalmente desde el inicio del ensayo hasta el mes de marzo, con una clara preferencia por los niveles B y C, que son aquellos más iluminados; la mayor densidad en la fijación se observa durante la primavera. Estas algas han estado ausentes durante todo el ciclo en los paneles internos.

Pediastrum sp. (fig. 12)

En los ensayos realizados en los puertos de Mar del Plata y Belgrano, no habían sido registrados representantes de la familia Hidrodictyceae. El presente género, de origen dulceacuícola, se encuentra en Puerto Quequén en forma rara. Debido a la reducida y esporádica fijación de este organismo, no llega a configurarse un claro ciclo de colonización (18, 19, 20).

Scenedesmus quadricauda + *S. acuminatus* (fig. 12)

Estas dos especies de Scenedesmaceae, de origen dulceacuícola, han sido graficadas conjuntamente por estar presentes en la zona de estudio durante igual período. Hasta el presente no habían sido citadas como integrantes de las comunidades incrustantes de nuestro país. Su ciclo de colonización se extiende desde noviembre a marzo, siendo su presencia rara o escasa; en este período se la

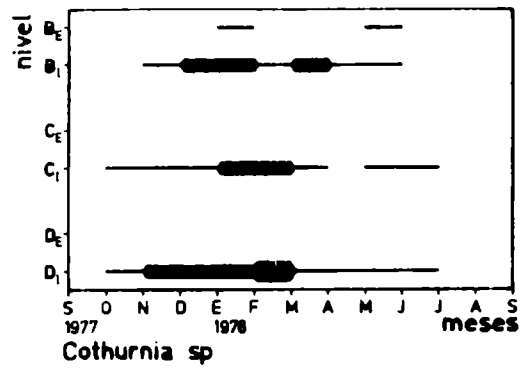
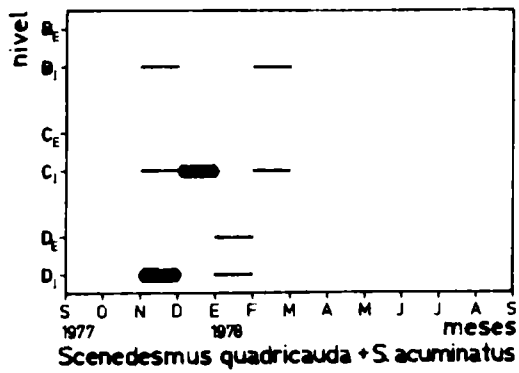
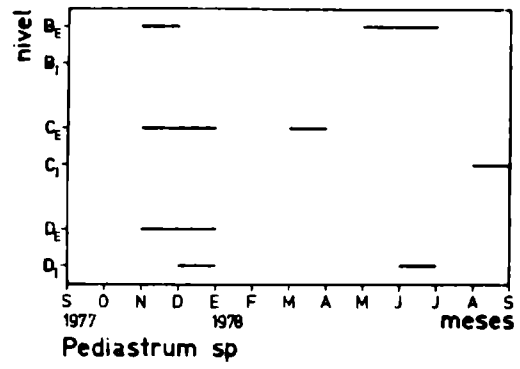
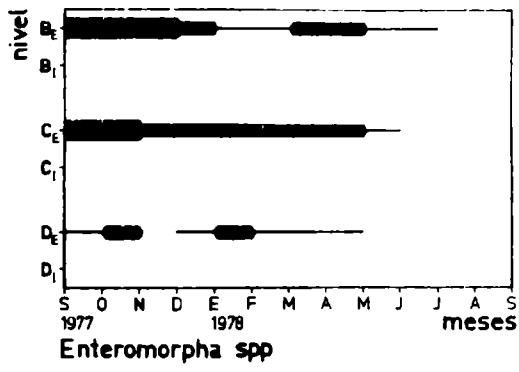
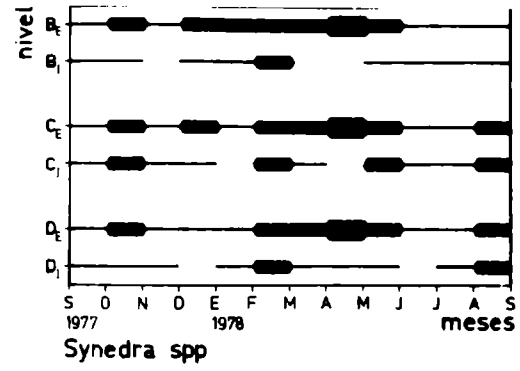
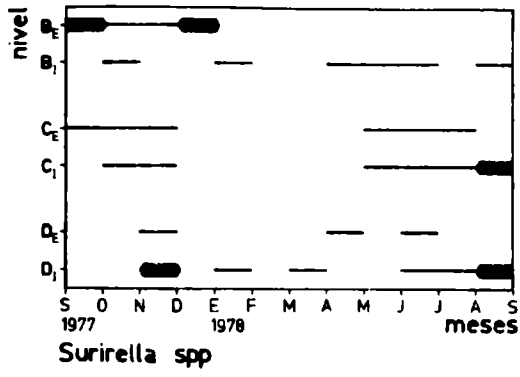


Figura 12.- Ciclos de fijación sobre paneles mensuales

registra con mayor frecuencia en los paneles internos.

Como en el caso anterior, estas especies no llegan a configurar un claro ciclo de colonización.^(18, 19, 20).

Cothurnia sp. (fig. 12)

Este ciliado sésil, si bien había sido registrado anteriormente en el puerto de Mar del Plata, nunca había estado presente en cantidades suficientes como para permitir la graficación de su ciclo de fijación. En Puerto Quequén ha sido registrado con mayor frecuencia, presentando un ciclo principal que se extiende entre noviembre y marzo, si bien hay mínimas colonizaciones en los meses previos y posteriores. Existe una marcada preferencia por los paneles ubicados en la zona interna, con mayor abundancia en el nivel D.^(6, 22).

Lacrymaria sp. (fig. 13)

Este ciliado libre ha sido registrado a lo largo de casi todo el año, si bien en bajas densidades, sin llegar a configurar un claro ciclo de fijación.

Ha colonizado con mayor frecuencia y densidad los paneles internos, hecho que coincidiría con lo observado en el puerto de Mar del Plata, donde muestra preferencia por los niveles menos iluminados.

Zoothamnium sp. (fig. 13)

Como en el resto de los puertos argentinos estudiados hasta el presente, este organismo resulta ser el protozoo más importante de las comunidades incrustantes de Puerto Quequén. Junto con las diatomeas, constituye uno de los organismos de mayor significación en las etapas tempranas de la colonización^(2, 3, 6, 7, 22).

Presenta un claro ciclo de fijación anual, si bien con algunas oscilaciones en el grado de densidad. No muestra preferencias por ninguno de los niveles de profundidad estudiados y resulta ser casi siempre más abundante en los paneles internos. Este último aspecto está relacionado con la menor competencia con diatomeas y otros vegetales, que no encuentran condiciones propicias en esta zona carente de luz.

Acineta sp. (fig. 13)

El grupo de los suctorios está integrado en Puerto Quequén

por *Acineta* sp. y *Ephelota* sp., siendo este último el menos representado.

Durante el presente período, *Acineta* sp. se ha registrado en forma esporádica y en bajas densidades, sin constituir un ciclo de fijación definido; octubre ha sido el mes en que se registra la mayor colonización. Si bien puede fijarse en los paneles externos, suele ser más frecuente en aquellos internos, donde se presenta en mayor densidad.

Colurella sp. + *Diurella* sp. (fig. 13)

Junto con *Trichocerca*, constituyen los géneros de rotíferos registrados hasta el presente en las comunidades incrustantes locales. Los géneros *Trichocerca* y *Colurella* ya habían sido citados previamente para las incrustaciones del puerto de Mar del Plata, mientras que *Diurella* se cita por primera vez para este tipo de comunidades.

Colurella y *Diurella* han sido graficadas conjuntamente, mostrando una colonización esporádica y en mínimas densidades a lo largo de todo el estudio, sin llegar a configurar un claro ciclo de fijación. Estos rotíferos pueden colonizar todos los niveles de profundidad estudiados, tanto en paneles externos como internos.

Nematodes (fig. 13)

Este grupo está constituido por diversas especies, que no han podido ser determinadas aún por falta de especialistas en el tema.

Durante el presente ensayo, estos organismos han sido registrados a lo largo de todo el año, si bien en proporciones notablemente inferiores a lo que suele observarse en el puerto de Mar del Plata. Dada su escasa densidad, no configuran un claro ciclo de fijación, si bien se notan picos en la colonización al principio del ensayo y entre febrero y mayo. Colonizan los tres niveles de profundidad en igual medida, con clara preferencia por los paneles ubicados en la zona interna.

Copépodos Harpacticoideos (fig. 13)

Este grupo está integrado por las siguientes especies: *Ameira* sp., *Amphiascus* spp., *Dactylopodia* sp., *Harpacticus* sp., *Lao-phonte* sp., *Nitocra* spp., *Paralaophonte* sp. y *Tisbe* sp..

Debido a la necesidad de efectuar disecciones de cada uno de los individuos para la determinación específica y por razones de orden práctica, se han graficado todas las especies conjuntamente.

Coincidentemente con lo observado en los puertos de Mar del Plata y Belgrano, este grupo ha estado presente a lo largo de todo el año y en altas densidades.

Durante este ensayo, se observa un aumento en la densidad de colonización en verano/otoño; la fijación en los tres niveles de profundidad y en ambas zonas (externa e interna) resulta semejante.

CONSIDERACIONES GENERALES SOBRE EL MICROFOULING LOCAL

El microfouling de Puerto Quequén presenta un grado de diversificación considerable, hecho probablemente relacionado con las características transicionales del lugar que permite tanto la presencia de organismos típicamente marinos como también estuariales (⁵, ¹⁰).

Las diatomeas han constituido uno de los grupos más importantes del microfouling de Puerto Quequén. Durante el presente ensayo, se ha registrado un total de veintiseis géneros y más de cuarenta especies, algunas aún no determinadas en forma definitiva.

La diversidad genérica de diatomeas es igual de importante que la observada en el puerto de Mar del Plata y más del 50 por ciento de los géneros se registran en ambos puertos. Las diferencias entre ambas zonas están dadas principalmente por la presencia de formas dulceacuícolas y mixohalinas (*Surirella* spp., *Melosira granulata*, *Rhoicosphenia curvata*, etc.) en Puerto Quequén y la presencia, en Mar del Plata, de formas planctónicas típicamente marinas, como por ejemplo *Bacteriastrium*, *Chaetoceros* y *Skeletonema*, que se integran al fouling por procesos de sedimentación (¹, ², ⁶, ⁸, ²²).

Las diatomeas más importantes en Puerto Quequén han resultado ser: *Navícula grevillei* y otras especies del género, *Melosira granulata* y *Achnantes longipes*; le siguen en importancia *Synedra* spp., *Lymnophora abbreviata* y *Nitzschia sigma*. El resto de las especies colonizan los paneles experimentales en densidades menos importantes, no llegando a configurar, en la mayoría de los casos, claros ciclos de fijación.

Merece destacarse que, pese a los requerimientos luminosos de las diatomeas, algunas especies logran colonizar en densidades sig-

nificativas los paneles internos, carentes de iluminación; tal es el caso de las diversas especies de los géneros *Navicula* y *Coscinodiscus* y de *Melosira granulata*, entre otras.

Las clorofitas están representadas en el microfouling local por seis géneros, por lo que este grupo estaría más diversificado que en otros puertos estudiados anteriormente, debido a la presencia de formas mixohalinas típicas de este ambiente. En cuanto a *Enteromorpha*, se la ha incluido dentro del microfouling por considerarse exclusivamente sus etapas iniciales de fijación; el resto de las clorofitas registradas son formas microscópicas.

Los protozoos presentan, en Puerto Quequén, una menor diversidad que en Mar del Plata, si bien esto puede deberse a que hasta el presente se lleva realizado un único ensayo y aún falta definir algunos géneros de ciliados libres. *Zoothamnium* ha resultado ser el protozoo más importante del microfouling local, coincidente con lo observado en otros puertos (1, 2, 6, 22).

Los rotíferos están representados en la zona por tres géneros, si bien las colonizaciones se producen en forma esporádica y en bajas densidades.

A diferencia de lo observado en el puerto de Mar del Plata, los nematodos no juegan un papel muy importante dentro del microfouling de Puerto Quequén. Esto está probablemente relacionado con las condiciones de menor contaminación en esta última zona. (1, 2, 6, 22).

Los copépodos están ampliamente diversificados y representados por nueve géneros, en su mayoría del grupo de los harpacticoides. En otros puertos estudiados previamente, si bien cuantitativamente son importantes, existe una menor diversidad genérica (3, 7).

Agradecimientos

Los autores desean expresar su agradecimiento al personal de DEBA, CIDEPIINT e INIDEP, que colaboró de diversas formas en el desarrollo del presente estudio; a la Dra. Zulma A. de Castellanos, por sus atenciones y las facilidades de trabajo brindadas en la Facultad de Ciencias Naturales y Museo de La Plata; a la Dra. Rosa E. Pallares, por la identificación de Copépodos; a la Lic. Victoria Lichtschein de Bastida, por su ayuda en la elaboración del manuscrito.

BIBLIOGRAFIA

- (¹) Bastida, R., 1970.- Las incrustaciones biológicas de las costas argentinas. La fijación mensual en el puerto de Mar del Plata durante tres años consecutivos. LEMIT, 4-1970: 1-55.
- (²) Bastida, R., 1971.- Las incrustaciones biológicas del Puerto de Mar del Plata, período 1966/67. Rev. Mus. Arg. Csas. Nat. B. Rivadavia, Hidrobiol., 3 (2): 203-285.
- (³) Bastida, R., 1972.- Studies on the fouling communities along Argentine coasts. Proc. 3rd. Int. Congr. Mar. Corros. and Foul. (Gaythersburg, Maryland): 1-17.
- (⁴) Bastida, R., 1978.- Las incrustaciones biológicas (fouling) y su acción de deterioro sobre las estructuras sumergidas. CIDEPINT-Anales: 57-101.
- (⁵) Bastida, R. y G. Brankevich, 1980.- Estudios ecológicos preliminares sobre las comunidades incrustantes de Puerto Quequén (Argentina). V Congreso Int. de Corrosión Marina e Incrustaciones, 19-23 de mayo de 1980, Barcelona, España; Sección Biología Marina: 113-138.
- (⁶) Bastida, R., M. E. T. de Mandri, V. L. de Bastida y M. Stupák, 1980. Ecological aspects of marine fouling at the port of Mar del Plata (Argentina). V Congreso Int. de Corrosión Marina e Incrustaciones, 19-23 de mayo de 1980, Barcelona, España; Sección Biología Marina: 299-320.
- (⁷) Bastida, R., E. Spivak, S. L'Hoste y H. E. Adabbo, 1974.- Las Incrustaciones biológicas de Puerto Belgrano. I. Estudio de la fijación sobre paneles mensuales, período 1971/72. Corrosión y Protección (España), 8 (8): 11-31.
- (⁸) Bastida, R. y M. E. Stupak, 1979.- Las diatomeas de las comunidades incrustantes del Puerto de Mar del Plata. CIDEPINT-Anales: 91-167.
- (⁹) Bastida, R. y M. R. Torti, 1973.- Estudio preliminar de las incrustaciones biológicas de Puerto Belgrano (Argentina). LEMIT-Anales, 3-1971: 45-75.
- (¹⁰) Boltovskoy, E. y A. Boltovskoy, 1968.- Foraminíferos y Tecamebas de la parte inferior del río Quequén Grande, provincia de Buenos Aires, Argentina (sistemática, distribución, ecología). Rev. Mus. Arg. Csas. Nat. B. Rivadavia, Hidrobiol., 2 (4): 127-172.
- (¹¹) Brunel, J., 1962.- Phytoplankton de la Baie des Chaleurs. Contr. Min. Chasse et de Pêche, Québec, 91: 1-365.

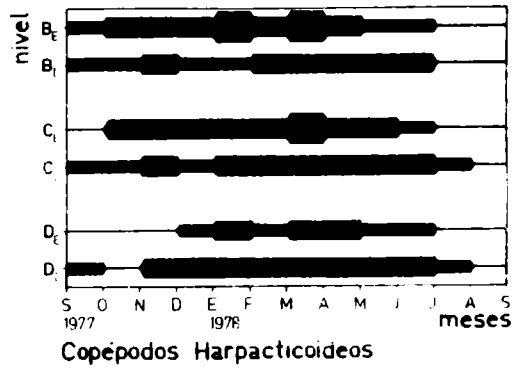
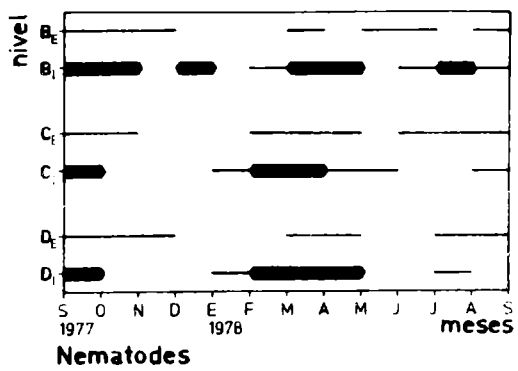
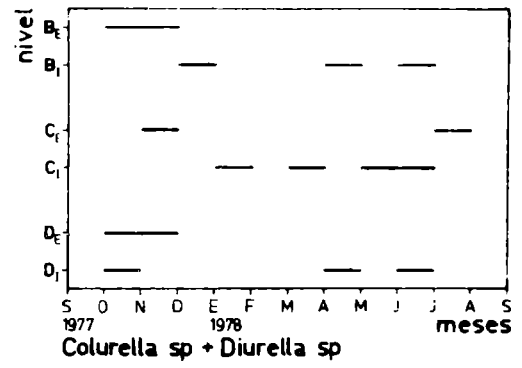
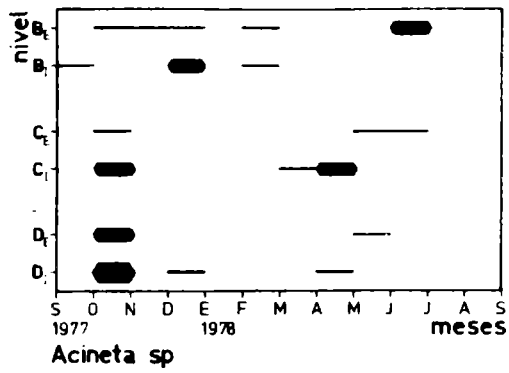
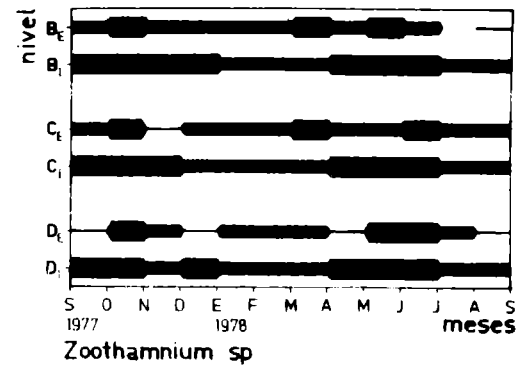
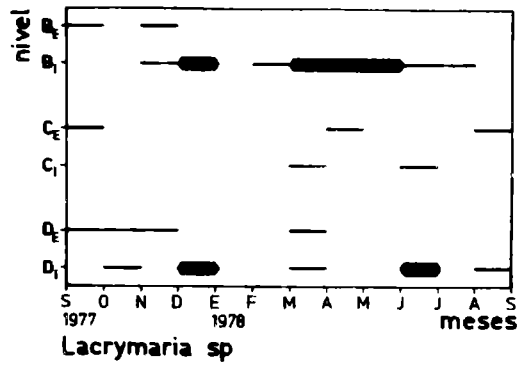


Figura 13.- Ciclos de fijación sobre paneles mensuales

- (¹²) Crosby, L. H. y E. J. F. Wood, 1958.- Studies on Australian and New Zealand Diatoms. I. Planktonic and Allied Species. Trans. Roy. Soc., New Zealand, 85 (4): 483-530.
- (¹³) Crosby, L. H. y E. J. F. Wood, 1959.- Studies on Australian and New Zealand Diatoms. II. Normally Epontic and Benthic Genera. Trans. Roy. Soc. New Zealand, 86 (1-2): 1-58.
- (¹⁴) Frenguelli, J., 1930.- Diatomeas marinas de la costa atlántica de Miramar (Prov. de Buenos Aires). Mus. Nac. Hist. Nat. B. Rivadavia, 36: 243-311.
- (¹⁵) Frenguelli, J., 1938.- Diatomeas de la Bahía de San Blas (Prov. de Buenos Aires). Rev. Mus. La Plata (n. s.), 1, Bot. (5): 251-337.
- (¹⁶) Frenguelli, J., 1939.- Diatomeas del Golfo de San Matías (Río Negro). Rev. Mus. La Plata, 11, Bot., (10): 201-226.
- (¹⁷) Frenguelli, J., 1941.- Diatomeas del Río de la Plata. Rev. Mus. La Plata (n. s.), 111, Bot. (15): 213-334.
- (¹⁸) Rivera, P. R., 1968.- Sinopsis de las diatomeas de la Bahía de Concepción. Chile, Gayana, Bot., 18: 1-111.
- (¹⁹) Rivera, P. R., 1973.- Diatomeas epífitas en *Gracilaria verrucosa* (Hudson) Panpefuss recolectada en la costa chilena. Gayana, Bot., 25: 1-115.
- (²⁰) Rivera, P. R., O. B. Parra y M. S. González, 1973. Fitoplankton del Estero Lengua, Chile. Gayana, Bot., 23: 1-93.
- (²¹) Servicio de Hidrografía Naval, 1958.- Derrotero Argentino, parte II, H. 202, Público, 373 pp.
- (²²) Stupak, M. E., R. Bastida y P. Arias, 1980.- Las incrustaciones biológicas del Puerto de Mar del Plata (Argentina). Período 1976/77. CIDEPINT-Anales, 173-231.
- (²³) Woods Hole Oceanographic Institution, 1952. Marine Fouling and its Prevention. U. S. Naval Inst., Annapolis, Maryland, 388 pp.

NOTA TECNICA

FUNDAMENTOS Y APLICACIONES DE LA
REOLOGIA EN PINTURAS

LIC. BEATRIZ DEL AMO*

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

SUMMARY*

Rheology is the science dealing with the flow and deformation of matter. A complete knowledge of rheology and its applications is of fundamental importance to understand the different stages involved in the preparation of paints and for adequate control of milling and dispersion processes and subsequent problems related with the application of the final products.

Fluids may be classified as newtonian and non-newtonian. The coefficient of viscosity at a given temperature and pressure is a constant for the former, whilst for the latter it depends on the shear stress, the velocity at which deformation takes place or the time during which force is applied.

Among the fluids of which viscosity depends on the time of action of force applied are those called thixotropic. In these, the loss of structure is temporary and depends on time; when the applied force is interrupted and the time allowed for recuperation is adequate, the system returns to its original state.

In order to obtain high thickness of dry film (100-150 μm) several coats of conventional paints may be applied or only one of a product of thixotropic characteristics.

Thixotropic paints combine the properties of paints of high viscosity (good hiding power, satisfactory sagging resistance, high thickness of the dry film) with those of low viscosity ones (easy brushability, levelling characteristics, high adhesion to the substrate). This type of paint may be obtained by different procedures: preparing a binder with thixotropic characteristics or incorporating additives during paint preparation. The additives employed are called thixotropic agents (inorganic and organic).

Among the most important inorganic products are some natural clays modified with amines. When this additive is completely dispersed and activated it forms a gel structure which introduced in the paint imparts a thixotropic effect.

Another inorganic agent used in the paint industry is an amorphous silicic acid obtained by hydrolysis of a silicon chloride. On its particle surface there are groups capable of the formation of hydrogen bonds and generation of a tridimensional network. By the action of shearing forces (agitation, brush application, use of airless spray) this network is destroyed, producing a reduction in viscosity. When the applied force finishes, the structure is reconstituted acquiring the original viscosity.

Castor oil is a very important organic additive. Temperature is a critical parameter in the preparation of a castor oil gel, since when temperature is very low it results insufficient for swelling of the particles; if temperature is very high the gel dissolves and then crystallizes because of a subsequent cooling. In both cases rheological paint behaviour is not the right one.

The application of rheology in high build paints technology provides important information about consistency, pigments settling during storage, penetration of paints into substrate pores, paint film levelling, sagging on vertical surfaces, etc.

* del Amo, B.- Fundamental principles and application of rheology in paints. CIDEPINT-Anales, 1981, 233-257.

INTRODUCCION

La *reología* es la ciencia que *estudia el flujo y la deformación de la materia*. Un completo conocimiento de la reología y su aplicación es de fundamental importancia para comprender las diferentes etapas involucradas en la tecnología de preparación de pinturas, para controlar los procesos de dispersión y molienda y la posterior aplicación de los productos elaborados.

Una representación apropiada para definir los parámetros que nos interesa estudiar la constituye una masa rectangular de líquido formada por múltiples capas superpuestas que conforman un modelo geométrico, donde la lámina superior puede moverse mientras la inferior permanece fija (fig. 1).

Si una fuerza F actúa sobre la lámina superior de área A , arrastrándola con una velocidad V a lo largo del eje de abscisas, la tracción ejercida sobre toda la superficie se denomina *esfuerzo de corte*:

$$\tau = F/A \text{ (dinas/cm}^2\text{)}$$

Apenas comienza el movimiento en la capa superior, debido a la acción del esfuerzo de corte, éste se transmite a la que está debajo y así sucesivamente a todas las capas que constituyen la masa de líquido (y), hasta llegar a la base, que se mantiene fija.

La velocidad específica de deformación está definida por:

$$\gamma \text{ (s}^{-1}\text{)} = V \text{ (cm/s)} / y \text{ (cm)}$$

El coeficiente de viscosidad surge de la *relación entre el esfuerzo y la velocidad de corte*. Usando el sistema c.g.s., resulta:

$$\eta \text{ (poises)} = \frac{\tau \text{ (dinas/cm}^2\text{)}}{\gamma \text{ (s}^{-1}\text{)}} \quad (1)$$

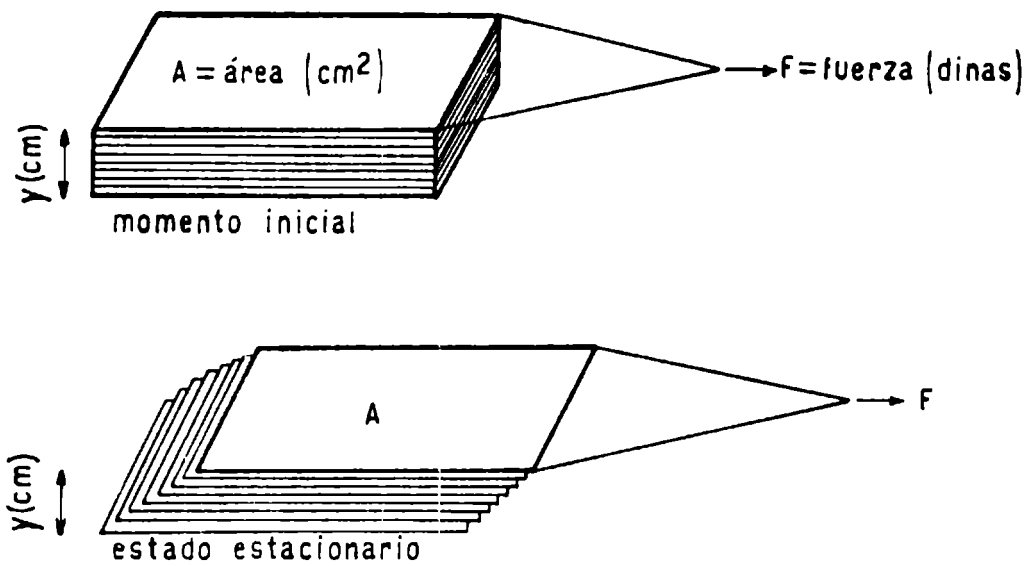


Figura 1.- Modelo geométrico para el estudio reológico de los fluidos

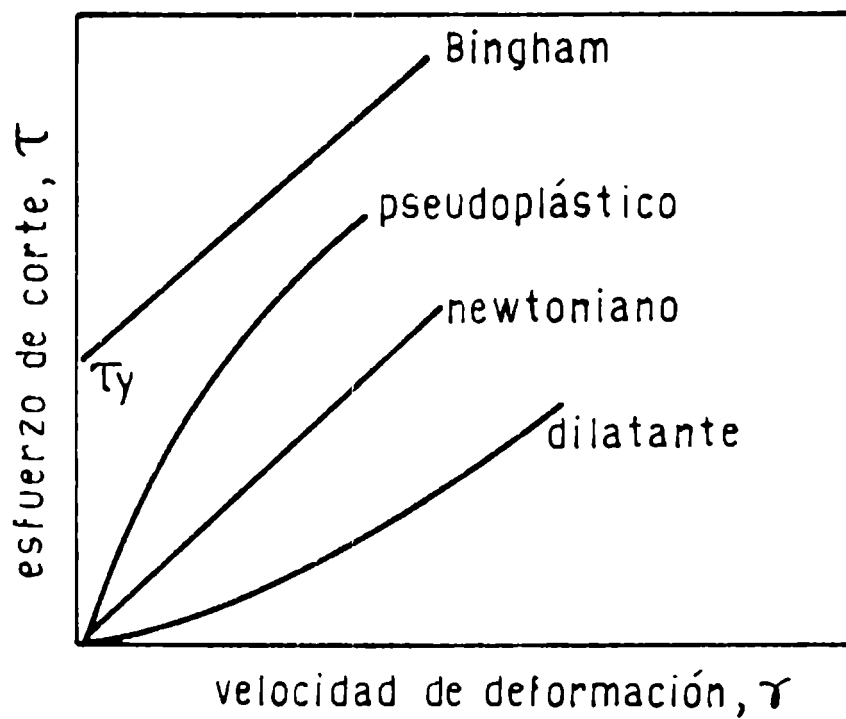


Figura 2.- Comportamiento reológico de fluidos newtonianos y no newtonianos

FLUIDOS NEWTONIANOS

Para estos fluidos, γ se mantiene constante a través del líquido (¹), mientras que la velocidad de cada lámina de fluido varía desde V hasta V_1 ; esta última representa la velocidad en la base, de valor cero.

Los *fluidos newtonianos* son aquellos que cumplen con la ecuación mencionada. El *coeficiente de viscosidad* es una constante independiente del esfuerzo de corte y de la velocidad de corte (fig. 2); se comportan así todos los gases, líquidos y soluciones de bajo peso molecular.

FLUIDOS NO NEWTONIANOS

A los fluidos que no cumplen con la ecuación 1 se los denomina no newtonianos (²). Sin embargo, se sigue designando con el término viscosidad (consistencia o viscosidad aparente) a la relación entre el esfuerzo de corte τ y la velocidad de corte $\dot{\gamma}$, pero en este caso dicha viscosidad, a una temperatura y presión dadas, depende del esfuerzo de corte aplicado, de la velocidad a la cual se realizó la deformación o del tiempo de aplicación del esfuerzo.

Pueden clasificarse en:

a) Fluidos para los cuales la viscosidad en cualquier punto es función de la velocidad de corte, entre ellos los plásticos de Bingham, los fluidos pseudoplásticos y los fluidos dilatantes (fig. 2).

b) Fluidos para los cuales la viscosidad aparente depende no sólo de la velocidad de corte sino del tiempo durante el cual se deformó el sistema; entre ellos se encuentran los fluidos reopécticos y tixotrópicos.

Un *plástico de Bingham* se caracteriza por el hecho que la curva de flujo es una línea recta que intercepta al eje de esfuerzo en un valor τ_y , el cual debe excederse para que el flujo comience. La ecuación que lo representa es:

$$\tau - \tau_y = \eta_p \gamma$$

donde $\tau > \tau_y$ y η_p (viscosidad plástica o coeficiente de rigidez) es la pendiente de la curva.

Los fluidos de esta característica tienen suficientes rigidez como para resistir sin deformación esfuerzos menores que τ ; es el llamado *límite de deformación permanente* o *valor de fluencia*. Una vez alcanzado este punto se comportan como fluidos newtonianos mientras que cuando el esfuerzo cae por debajo de τ_y , el sistema vuelve a tener su estructura original. Entre los plásticos de Bingham se encuentran las suspensiones pastosas, lodos, pinturas al aceite, pastas dentales, etc.

Los *fluidos pseudoplásticos* (fig. 3) muestran una disminución de la viscosidad cuando se incrementa la velocidad de corte hasta que la curva comienza a hacerse lineal y el sistema se comporta como newtoniano (altas velocidades). Este comportamiento sugiere que las moléculas del fluido se van alineando a medida que aumenta la velocidad en lugar de la distribución al azar que existe cuando dicho fluido está en reposo. La viscosidad aparente continúa disminuyendo hasta que se produce el total ordenamiento a lo largo de la línea de flujo y en ese momento la curva comienza a hacerse lineal. El ordenamiento de las moléculas es tan rápido que no puede ser medido con técnicas viscosimétricas comunes, razón por la cual se lo considera independiente del tiempo.

La ecuación que interpreta este fenómeno fue originalmente propuesta por Ostwald (3):

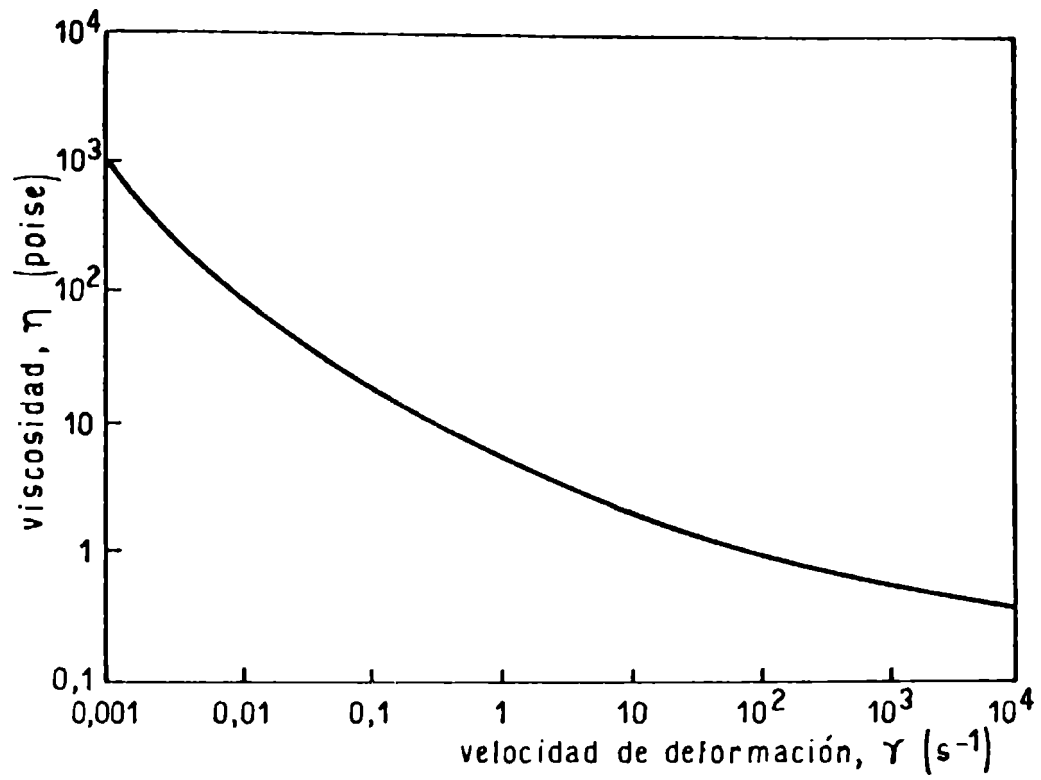
$$\tau = k \gamma^n$$

donde $n \leq 1$, k es una medida de la consistencia del fluido (cuanto mayor sea el valor de k , mayor será la viscosidad del mismo); n mide el grado de separación de la forma newtoniana que sufre el sistema, las características no newtonianas son más pronunciadas cuanto más se separa este valor de la unidad, siendo función de la velocidad de corte.

La viscosidad aparente está definida por

$$\eta_a = \tau/\gamma$$

puede expresarse en función del exponente n de la ecuación de Ostwald:



→ Figura 3.- Comportamiento reológico de fluidos pseudoplásticos

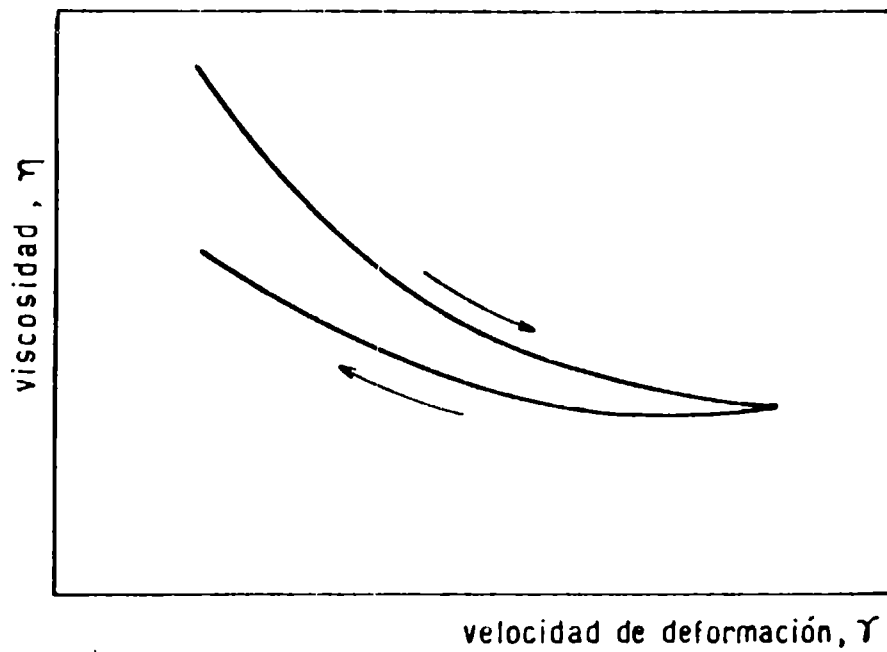


Figura 4.- Comportamiento reológico de fluidos tixotrópicos

$$\tau = k \gamma^n$$

de la siguiente forma:

$$\eta_a = k \gamma^{n-1} \quad (2)$$

Dado que $n < 1$ para los fluidos pseudoplásticos, la viscosidad aparente disminuye cuando la velocidad de deformación aumenta. Cuando γ se hace muy grande, n se acerca a 1, entonces la ecuación 2 queda transformada en:

$$\bar{\tau} = k \gamma$$

y el fluido se comporta como newtoniano. Entre estos fluidos se encuentran las suspensiones de partículas asimétricas o soluciones de altos polímeros, como los derivados de la celulosa.

A diferencia de los pseudoplásticos, los *fluidos dilatantes* incrementan la viscosidad cuando aumenta la velocidad de flujo. Se aplica la misma ecuación exponencial de Ostwald pero con $n > 1$.

Este tipo de comportamiento fue encontrado por primera vez por Reynolds en suspensiones con alto contenido de sólidos. Supuso que cuando el sistema está en reposo los huecos ocupan una ínfima parte y el líquido es suficiente para llenarlos. Cuando se comienza a tensionar, a pequeñas velocidades, el líquido comunica el movimiento de una partícula a otra y las tensiones generadas son pequeñas. A altas velocidades de corte el empaquetamiento se rompe y el material se expande ligeramente incrementándose los huecos; el líquido existente no alcanza a llenar todos los intersticios, la tensión aplicada debe ser mucho mayor para transmitir el movimiento de una partícula a otra. Es por esto que la viscosidad aparente parece incrementarse rápidamente cuando aumenta la velocidad de deformación. Se observa en suspensiones concentradas de arcillas; en pinturas no tiene aplicación práctica.

En cuanto a los fluidos que presentan una dependencia de su viscosidad con el tiempo de acción del esfuerzo aplicado, se observa que en los *fluidos reopécticos* la formación de una estructura de ciertas características se traduce en un aumento de viscosidad mediante la acción de un esfuerzo de cierta magnitud. Se presenta en soluciones de pentóxido de vanadio y bentonita; su mención es simplemente enumerativa ya que no presenta interés práctico.

Freundlich ⁽⁴⁾ define a un *fluido o material tixotrópico* como aquel que en condiciones isotérmicas sufre una transformación

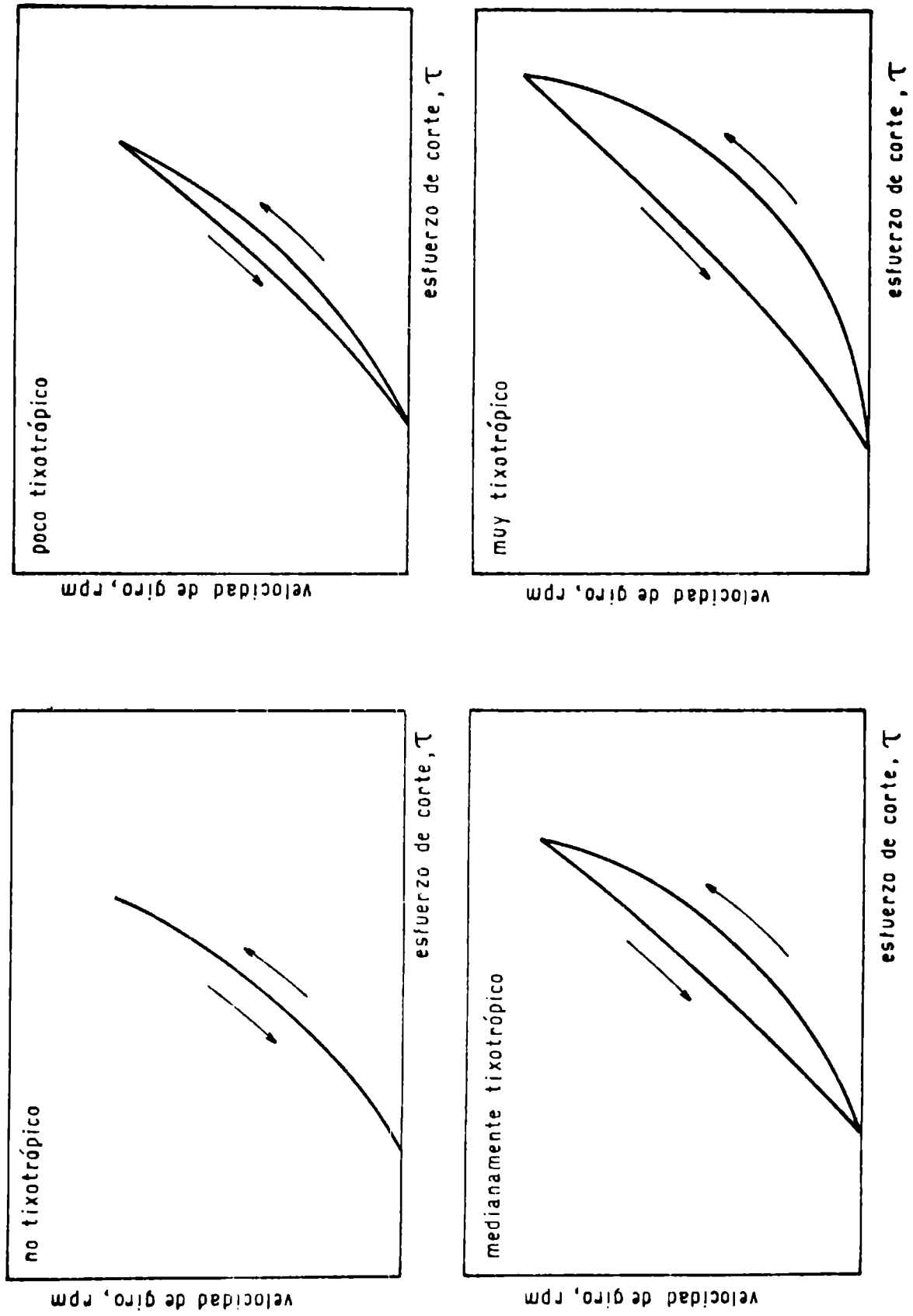


Figura 5.- Grados de tixotropía de diferentes sistemas

parcial o completa gel-sol-gel. Para que un fluido se considere tixotrópico no es necesario que ocurra una transformación completa; es suficiente con que el material cambie su viscosidad plástica de un valor alto a uno más bajo, como resultado de una agitación, volviendo a su viscosidad inicial cuando se restablece el estado de reposo. La tixotropía de un material es función del tiempo; esto implica que debe considerarse no sólo la agitación a que fue sometido sino también el tiempo que duró la misma (5).

La figura 4 muestra el perfil de viscosidad de un fluido tixotrópico. Al aumentar la velocidad de corte la viscosidad disminuye; cuando la velocidad de corte disminuye, la viscosidad se recupera lentamente.

En un material tixotrópico la pérdida de estructura es temporal y dependiente del tiempo; cuando éste se hace suficientemente grande la estructura retorna al estado original. El área delimitada por las curvas de la fig. 4 es una medida de la tixotropía del sistema en las condiciones de trabajo empleadas.

Este concepto se visualiza mejor graficando la velocidad de agitación en función del esfuerzo de corte (fig. 5); las curvas resultantes tienen forma de ojal. Los viscosímetros rotacionales permiten realizar estas determinaciones cambiando la velocidad o el esfuerzo de corte aplicado.

Si se grafica la viscosidad en función del tiempo, para un fluido tixotrópico sometido a agitación constante, se obtiene el registro que se muestra en la figura 6. Al comienzo de la agitación la viscosidad disminuye hasta alcanzar un valor constante (curva A); si se interrumpe la aplicación del esfuerzo y se mide la viscosidad se observa que ésta va aumentando hasta alcanzar su valor original (curva B).

En la figura 7 se observa el comportamiento de un material tixotrópico sometido a distintas velocidades de corte y su posterior recuperación luego de diferentes lapsos de deformación constante. El sistema parte de A; un incremento de la velocidad de corte ocasiona la evolución hasta B; alcanzado este punto y manteniendo constante el valor de $\dot{\gamma}$, se observa que la viscosidad disminuye hasta C, D o E, según sea el tiempo de acción de esa velocidad de corte. La interrupción de la deformación permite que se regenere y llegue a su viscosidad original a lo largo de \overline{CA} , \overline{DA} o \overline{EA} .

TIXOTROPIA EN PINTURAS

La consistencia de una pintura, el asentamiento de los pig-

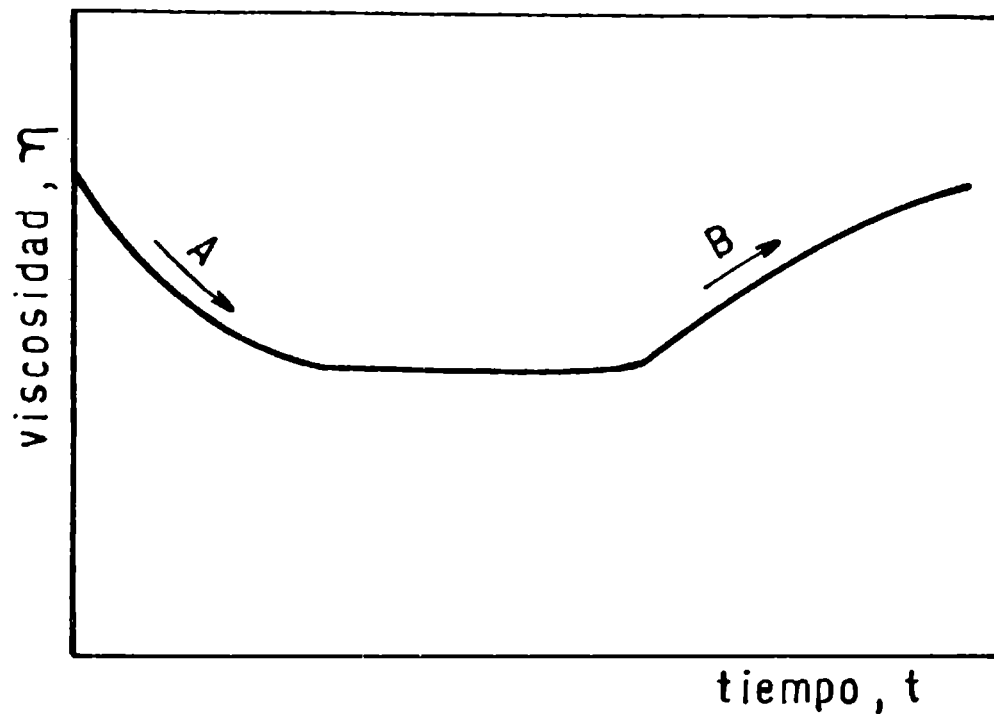


Figura 6.- Viscosidad de un fluido tixotrópico en función del tiempo de aplicación del esfuerzo

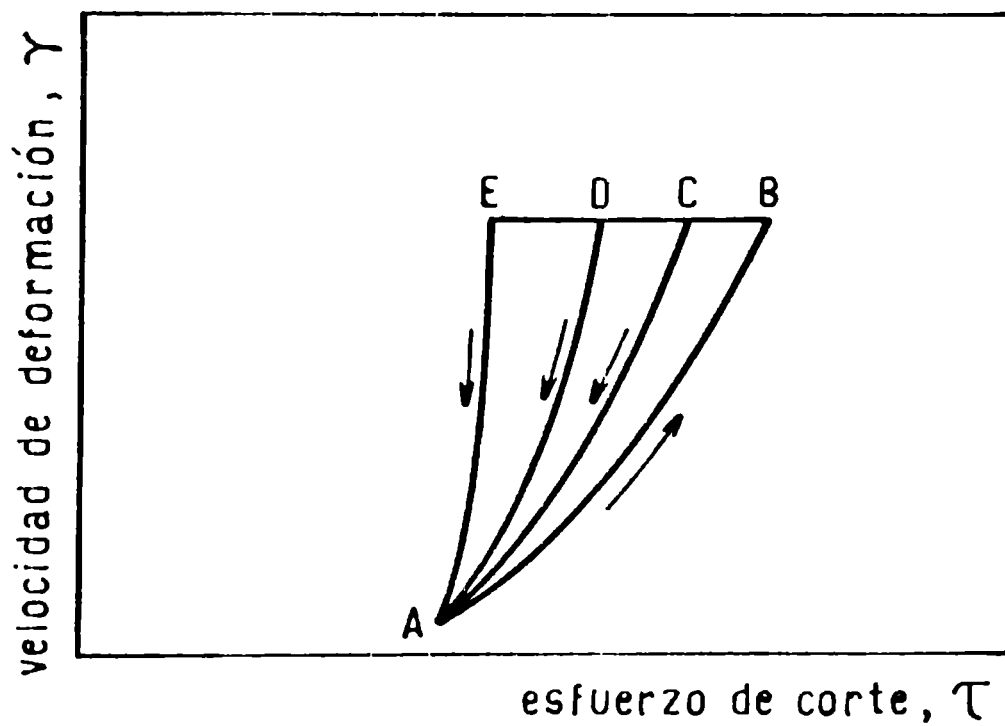


Figura 7.- Comportamiento reológico de un fluido tixotrópico con distintos tiempos de recuperación

mentos durante el almacenamiento, la penetración en los poros del sustrato, el nivelado de las marcas de pincel como así también el escurrimiento de una pintura en las superficies verticales, están relacionados con la viscosidad que resulta de la acción de los esfuerzos involucrados en esos fenómenos. Por lo tanto no se puede indicar la viscosidad de una pintura sin establecer las condiciones en las cuales fue medida y especialmente la velocidad de corte a la cual se realizó la determinación.

Velocidades de corte involucradas en la aplicación con pincel

La aplicación de una pintura con pincel a una pared vertical es un caso semejante al del modelo reológico de múltiples capas mencionado anteriormente, donde la lámina fija es la que está en contacto con la pared y las siguientes son aquellas desplazables por la acción del pincel. Suponiendo que la velocidad a la cual se mueve sobre la superficie es 100 cm s^{-1} , que el espesor de película húmeda aplicada es $0,01 \text{ cm}$ y dado que la velocidad de deformación para la aplicación con pincel resulta $10\,000 \text{ s}^{-1}$ ($100 \text{ cm s}^{-1}/0,01 \text{ cm}$), se infiere que para conocer la factibilidad de aplicación debe ser estudiada la pintura en valores de $\dot{\gamma}$ de 10^4 s^{-1} . En general, la mayoría de las aplicaciones involucran valores de $\dot{\gamma}$ entre $5\,000 - 20\,000 \text{ s}^{-1}$ (6).

Velocidades de corte para condiciones de chorreado

Inmediatamente después de la aplicación de la pintura sobre una superficie vertical, la acción de la fuerza gravitacional podría ocasionar chorreado.

Considerando un elemento cúbico de pintura de $0,005 \text{ cm}$ de lado y que el deslizamiento de la película exterior es de $0,060 \text{ cm}$ en 10 minutos, la velocidad de escurrimiento resulta $0,0001/\text{cm s}^{-1}$ ($0,060 \text{ cm}/600 \text{ s}$) y la velocidad de corte $0,02 \text{ s}^{-1}$ ($0,0001 \text{ cm s}^{-1}/0,005 \text{ cm}$).

Comparando con el valor del gradiente de velocidad involucrado en la aplicación con pincel, se observa que este último es $500\,000$ veces mayor que el que se ejerce inmediatamente después de aplicada la pintura.

Valores típicos de velocidades de corte

Las velocidades de corte, involucradas en las diferentes etapas de preparación de una pintura, pueden variar desde $1\,000$ a

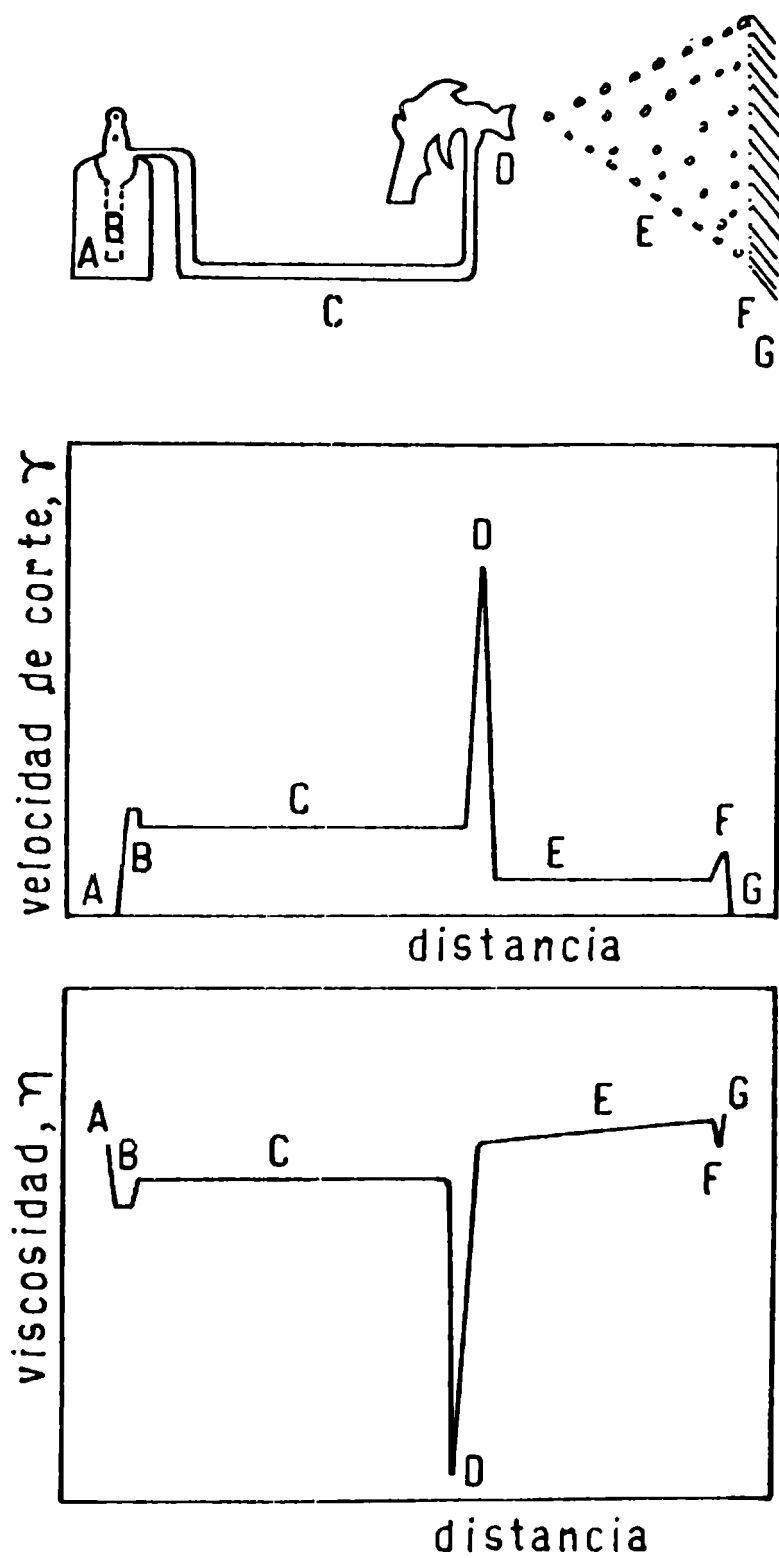


Figura 8.- Perfiles de velocidad de corte y viscosidad de una pintura tixotrópica aplicada por medio de un soplete sin aire comprimido

100 000 s^{-1} en la vecindad de las paletas del dispersor, hasta 10 a 100 s^{-1} en las paredes del recipiente.

En el asentamiento de los pigmentos producidos durante el almacenamiento de una pintura convencional, las velocidades de corte son muy bajas (0,001 a 1 s^{-1}); en la agitación manual realizada con el fin de lograr la total incorporación de los pigmentos, la velocidad de corte asciende a valores del orden de 100 s^{-1} . En la aplicación, realizada con pincel o rodillo los valores de γ involucrados son superiores a 5 000 s^{-1} , mientras que si se utiliza soplete sin aire comprimido ("airless spray") adquiere valores de 40 000 - 100 000 s^{-1} .

Estas condiciones se ven rápidamente alteradas inmediatamente después de la aplicación de la pintura; la viscosidad debe alcanzar con celeridad su valor máximo para que no se produzcan chorreaduras, permitiendo sin embargo, que la superficie nivele. Las velocidades de corte para el nivelado y penetración, así como para chorreadura, calculadas anteriormente, son inferiores a 1 s^{-1} .

En la fig. 8 se observan los cambios producidos en la velocidad de corte y en la viscosidad cuando se aplica una pintura tixotrópica con pistola sin aire comprimido (7). En A, interior del recipiente, la pintura está en reposo, la velocidad de corte es cero y la viscosidad adquiere su máximo valor. Cuando el bombeo de pintura comienza (B), se incrementa la velocidad, disminuyendo en consecuencia la viscosidad. Luego, la pintura fluye por la manguera (C) manteniendo una baja velocidad de corte hasta alcanzar la pistola de pintar. En la boquilla (D) es donde se realiza el esfuerzo máximo, la velocidad de salida de la pintura es de aproximadamente 240 km/h; la fricción entre el fluido y la boquilla es de tal magnitud que se utiliza tungsteno para la construcción de las paredes del orificio de salida, por su elevada resistencia. La velocidad de corte a que está sometida la pintura es extremadamente alta, del orden de 10^5 - 10^6 s^{-1} . A esta velocidad desaparece la interacción partícula a partícula generada por los agentes gelantes; las cadenas de polímeros se deforman y ofrecen una resistencia mínima a fluir, por lo que la viscosidad desciende a un valor mínimo, ayudado además por una generación de calor.

Cuando la película deja la boquilla (E) lo hace en forma de gotas, sujetas a un esfuerzo pequeño, debido a la resistencia que ofrece el aire. La pintura va perdiendo solvente en su recorrido y por lo tanto aumentando su viscosidad, hasta llegar a la pared (F) donde se ve sometida a un esfuerzo por el choque con la misma; esta etapa es muy corta y la viscosidad aumenta a continuación rápidamente, evitando así el deslizamiento sobre la superficie (G).

Viscosímetros empleados

Para realizar la determinación de velocidades de corte extre-

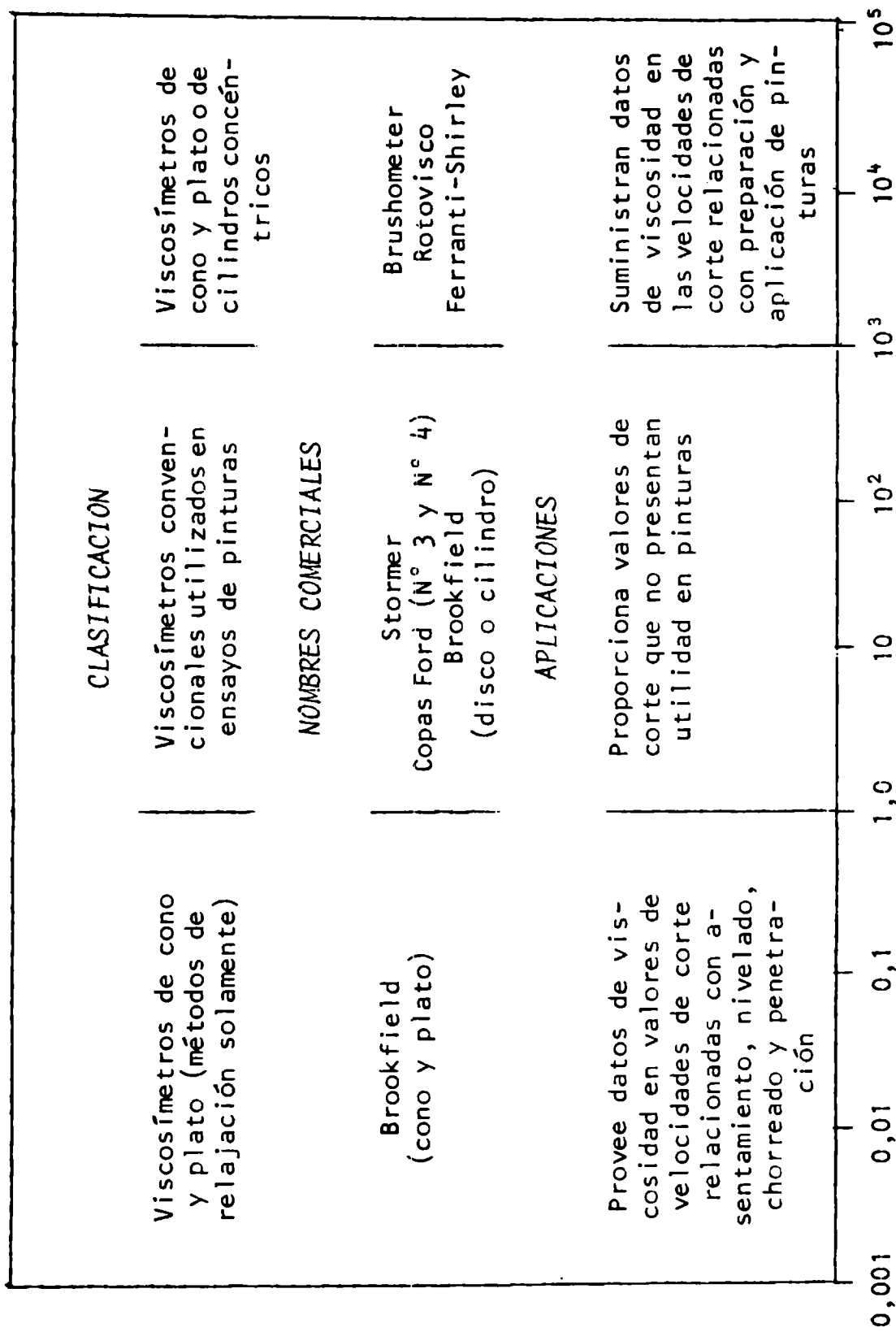


Figura 9.- Aplicación de viscosímetros convencionales

mas, involucradas en la reología de una pintura tixotrópica, es necesario contar con diferentes viscosímetros. Los tipos usuales se indican en la figura 9. Sin embargo, es frecuente el empleo de aparatos que cubren sólo el intervalo medio de velocidades de corte ($1 - 10^3 \text{ s}^{-1}$) tratando erróneamente de interpretar el comportamiento de sistemas no newtonianos de pinturas; además, algunos de ellos tampoco permiten precisar a qué valores de velocidad de corte se realizan las determinaciones de viscosidad.

De cualquier manera, una persona experimentada puede sacar comparativamente conclusiones utilizando esos viscosímetros, pero se pueden cometer errores de importancia ⁽¹⁾ si se quiere extrapolar los resultados a otras velocidades de corte.

Preparación de pinturas tixotrópicas

Para obtener un alto espesor de película seca (100-150 μm) puede procederse a la aplicación de dos, tres o cuatro manos de una pintura convencional o utilizar otra que posea características tixotrópicas con la cual podría alcanzarse dicho espesor con una sola capa. Se necesitan productos de baja viscosidad a las altas velocidades de corte que se ejercen en la aplicación y de alta viscosidad a las bajas velocidades involucradas en la formación de la película.

En las pinturas tixotrópicas se aúnan las propiedades que otorgan las pinturas de alta viscosidad (alto poder cubritivo, resistencia al chorreado, alto espesor de película seca, etc.) con las que suministran las de baja viscosidad (buen nivelado, fácil pintabilidad, adhesión a la superficie de base, etc.).

Se puede obtener una pintura tixotrópica por dos vías diferentes. Una de ellas es la preparación del vehículo o ligante sin el agregado de agentes extraños, lo que puede lograrse por reacción de una resina alquídica con pequeñas cantidades de una poliamídica, a temperaturas que oscilan entre 200 y 300°C. Debe controlarse cuidadosamente el tiempo de polimerización porque sobrepasado un cierto valor el sistema se torna nuevamente newtoniano.

Otra manera de obtener pinturas tixotrópicas es mediante el agregado de aditivos durante la preparación de la misma. Se los denomina agentes gelantes o tixotrópicos.

Modo de acción de los gelantes

Los agentes tixotrópicos se clasifican en inorgánicos y orgánicos. Entre los *inorgánicos* se encuentran las *arcillas* modificadas con aminas con el objeto de lograr flexibilidad y compati-

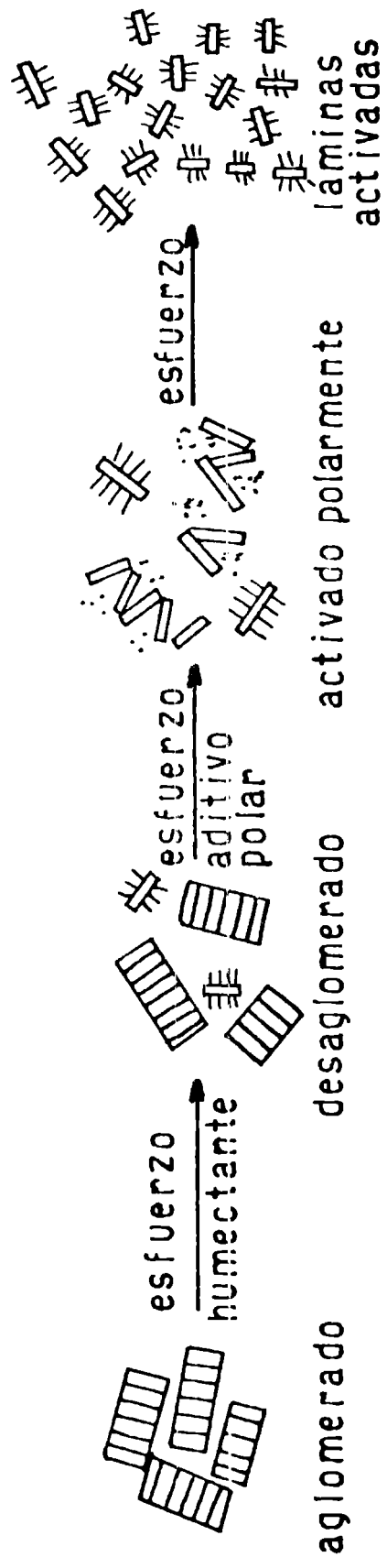


Figura 10.- Formación de un gel inorgánico (8, 9)

bilidad con los demás componentes del vehículo (8).

Cuando el aditivo está completamente disperso y activado de manera de poder ejercer su actividad reológica, forma una estructura de gel por las uniones hidrógeno que aparecen entre las láminas, dispuestas verticalmente con respecto a las caras de las mismas. La figura 10 muestra la formación de dicho gel.

Sobre las láminas adheridas entre sí se ejerce un esfuerzo de corte de modo que el solvente y el vehículo penetran entre las partículas, destruyendo de esta manera la aglomeración existente; la viscosidad del sistema aumenta pero sólo ejerce parcialmente su poder gelante. Cuando se agrega la cantidad adecuada de un aditivo polar, siempre bajo agitación, se consigue la separación de las láminas y de esta manera el poder gelante alcanza su valor óptimo. La separación de las láminas reduce las fuerzas de Van der Waals causantes de las uniones de hidrógeno y el esfuerzo posterior conduce a la separación total (fig. 11).

T A B L A I

Aditivo polar	Por ciento, en peso de arcilla
Metanol/agua (95/5).....	33
Etanol/agua (95/5).....	50
Carbonato de propileno.....	33

Si el aditivo agregado es insuficiente, las partículas permanecen parcialmente unidas y el gel no queda perfectamente formado.

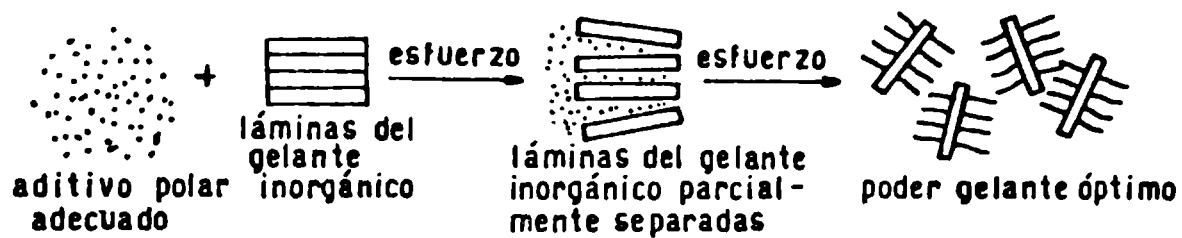
En cambio, cuando el agregado de aditivo polar se realiza en exceso, las partículas quedan totalmente separadas, disminuyendo la fuerza gelante.

Graficando la viscosidad del sistema en función de la cantidad de aditivo polar agregado, resulta la figura 12.

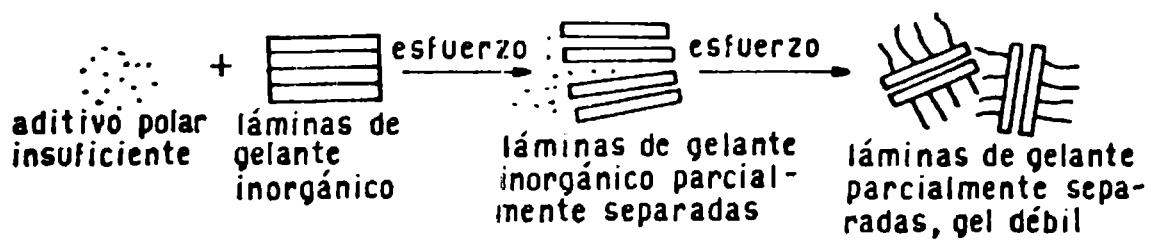
Los porcentajes óptimos para gelar las arcillas modificadas se indican en la tabla I.

Los alcoholes metílico o etílico anhidros ejercen una acción polar muy débil (8). La mayor eficiencia se logra con un contenido de 5 por ciento de agua y 95 por ciento de alcohol, en peso.

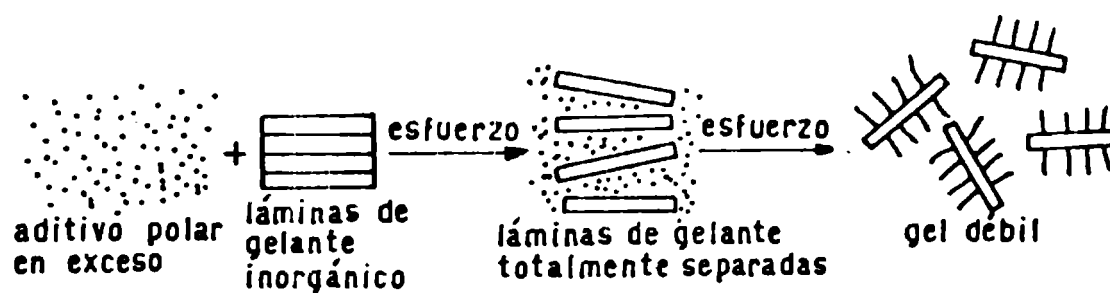
La incorporación de este gelante ofrece dos alternativas; una



(a)



(b)



(c)

Figura 11.- Acción de un aditivo polar en la formación de un gel inorgánico: a) aditivo polar en cantidad suficiente; b) aditivo polar insuficiente; c) aditivo polar en exceso

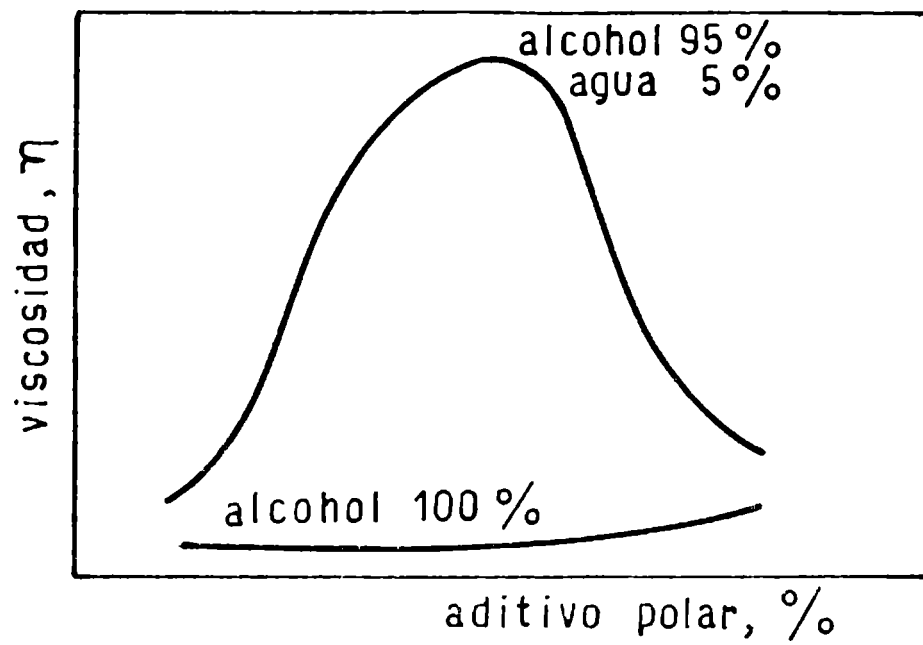


Figura 12.- Viscosidad del gel en función de las características y contenido de aditivo polar

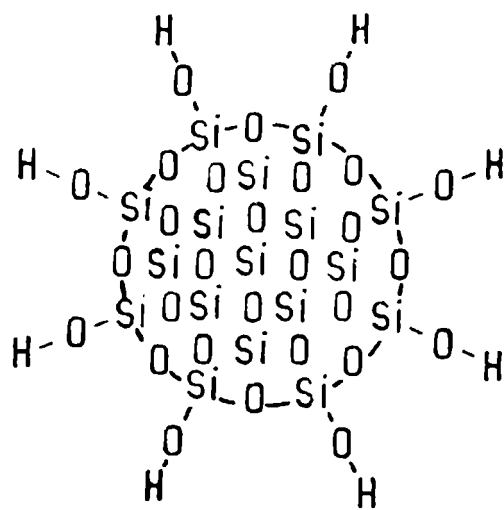


Figura 13.- Estructura del ácido silícico amorfo

de ellas es el agregado en forma de polvo durante la etapa de molienda de los pigmentos, en el caso que el vehículo posea buenas propiedades humectantes. La otra forma, ampliamente utilizada en pinturas, implica el agregado del agente en forma de pre-gel el cual puede ser adicionado antes de la incorporación de los pigmentos o después de ellos.

Para facilitar la humectación y la dispersión del pigmento suele emplearse un agente tensioactivo. Sin embargo, puede encapsular a las láminas de arcilla no activadas, impidiendo la acción del agente polar. Esto se evita agregando el aditivo pregelado o bien en forma de polvo, pero teniendo la precaución de activarlo antes del agregado del agente tensioactivo.

La dispersión de este gelante presenta la ventaja de poder realizarse a temperatura ambiente; el inconveniente que ocasiona es que la correspondiente película de pintura posee considerable permeabilidad.

Otro gelante ampliamente utilizado en la industria de la pintura es un *ácido silícico amorfo* que se obtiene por hidrólisis del tetracloruro de silicio coagulado en partículas esféricas, con un diámetro promedio de 10 milimicras. Modificando las condiciones de fabricación se obtienen diversos tipos que se distinguen esencialmente en su superficie esférica.

En la superficie de las partículas primarias se hallan grupos que dada su tendencia a la formación de puentes de hidrógeno dan por resultado la formación de una red tridimensional (fig. 13). Por la acción de fuerzas de cizallamiento, tales como agitación o aplicación con pistola o pincel dicha red se destruye, con lo que disminuye la viscosidad. Una vez finalizado el esfuerzo la red se reconstruye, adquiriendo su consistencia original.

El grado de dispersión tiene una importancia decisiva en la efectividad del gelante. Para ello, se recomienda la incorporación como gel cuya preparación se efectúa a temperatura ambiente.

Entre los *aditivos orgánicos* se encuentra el aceite de ricino hidrogenado estabilizado.

La primera etapa de la preparación del gel consiste en la humectación del aditivo; para ello se deben separar las partículas mediante la acción del disolvente y del esfuerzo de corte; éstas se hinchan y con un posterior calentamiento las partículas llegan a activarse y la estructura reológica corresponde a la de un gel coloidal muy estable (9).

La temperatura es un parámetro crítico ya que si es muy baja resulta insuficiente para permitir el hinchamiento de las partículas, mientras que a altas temperaturas el gel se disuelve y al enfriarse, el sistema cristaliza (fig. 14). En ambos casos, el

comportamiento reológico no es el adecuado. Por dicho motivo en donde intervienen agentes orgánicos, éstos se agregan al finalizar el proceso de dispersión.

El tipo y proporción de disolvente, al igual que para los gelantes mencionados precedentemente, tienen gran importancia sobre la estabilidad del gel y el mantenimiento de la tixotropía. Cuanto mayor es la polaridad del disolvente, más difícil es conseguir la gelación porque se orientan las partículas y no se consigue formar la red.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Patton, T.C.- Fundamentals of Paint Rheology. J. of Paint Tech., 40 (522), 301-307, 1968.
- (2) Walton, J.- The Quantitative Estimation of Thixotropy. Paint Manufacture, 47 (5), 13-17, 1977.
- (3) Papo, A. y Sturzi, F.- Ind. Vernice, 34 (8), 3, 1980.
- (4) Freundlich, H.- Thixotropy. Herman & Co., París, 1935.
- (5) Percy E. Pierce.- Rheology of Coatings. J. of Paint Tech., 41 (534), 383-386, 1969.
- (6) Patton, T.C.- Paint Flow and Pigment Dispersion. Interscience, New York, 1966.
- (7) Pila, S.- Factors Involved in the Formulation of Anticorrosive High Build Vinyl Coatings. J. Oil Col. Chem. Assoc., 56 (5), 195-209, 1973.
- (8) Anónimo.- Additivi Reologici. Parte I. Pitture e Vernice, 56 (3), 13-21, 1980,
- (9) Anónimo.- Additivi Reologici. Parte II. Pitture e Vernice, 56 (4), 13-16, 1980.

PINTURAS BITUMINOSAS DE ALTO ESPESOR
A BASE DE CAUCHO CLORADO

ING. QUIM, JUAN J. CAPRARI*, ING. HORACIO RODRIGUEZ PRESA**,
LIC. BEATRIZ DEL AMO*** Y TCO, QUIM, CARLOS LASQUIBAR

- * Miembro de la Carrera del Investigador Científico del CONICET y Responsable del Area Propiedades Protectoras de Películas de Pintura del CIDEPINT
- ** LEMIT y Facultad de Ciencias Exactas, UNLP
- *** Miembro de la Carrera del Investigador Científico del CONICET

SUMMARY*

Bituminous paints have been used for a long time for the protection of marine structures, specially when decorative purposes are not demanded. This occurs in the submerged part of the hulls, ballast tanks or double ships' bottoms, buoys and coastal areas structures.

The development of long life bituminous coatings is obtained by the incorporation of high resistance resins, such as chlorinated rubber/tar binders; thus combining the chemical resistance of chlorinated rubber with the impermeability provided by the coal tar pitch.

In this work the influence of surface preparation was also studied, employing three types of steel surfaces: sandblasted plates with and without vinyl wash primer application and the same surface protected with a chlorinated rubber zinc-rich primer.

Chlorinated rubber 10 cP was used as resin, since it can be applied with brush, roller, conventional or airless spray, with slight variations in the solvent mixture.

Chlorinated paraffin 42 or 52 per cent was employed as plasticizer in the same proportions in weight in the formulations. Two types of coal-tar pitch of different origin were selected and infrared spectrums were done to determine composition and impurities.

An adequate hydrocarbon resin was used to improve compatibility, flexibility and hardness. It has a low softening point and high flash point. A blend of an epoxidic resin and zinc naphthenate was employed as a stabilizing agent. Modified hydrogenated castor oil was used to give thixotropic characteristics to the paint.

The products were pigmented with binary mixtures (red iron oxide-talc and red iron oxide-whiting, 1/1 by volume) and ternary mixtures (red iron oxide-talc-barytes and red iron oxide-whiting-barytes, 1/1/1 by volume). All the samples were adjusted to a pigment volume concentration (PVC) of 28,4 per cent with a 48,9 per cent of solid volume content (SV).

An exhaustive study of the manufacture technology was made, paying special attention to the sequence of addition of binder and pigment components.

After applying the samples on plates with the above mention-

ed surface treatments, they were submitted to raft trials in Mar del Plata Harbour during 24 months including two periods of intense fouling. After the evaluation of anticorrosive properties using a statistics factorial analysis, the following conclusions were obtained:

a) By means of the use of chlorinated rubber 10 cP and coal-tar pitch adequately compatibilized in the samples, it is possible to obtain bituminous coatings of good sea water resistance and adequate storage stability. The nature of coal-tar pitch does not influence the results.

b) The hydrocarbon resin content must not be higher than 3,3 per cent over the total weight both of chlorinated rubber 10 cP and coal-tar pitch. Otherwise, the film sea water resistance diminishes. This proportion is sufficient to provide good storage stability.

c) The plasticizer content of the formulations was adequate to obtain a high mechanical and chemical resistance film (chlorinated paraffin 42 or 52 per cent may be used indistinctly).

d) The ternary pigmentations behaviour is better than binary. In both cases whiting (calcium carbonate) performs better than talc. The use of barytes helps to improve the impermeability of the film.

e) The use of a zinc rich chlorinated rubber primer in this type of systems is convenient since the barrier effect provided by the bituminous paints is not sufficient to prevent the attack of the metallic surface.

* Caprari, J. J., Rodríguez Presa, H., del Amo, B. y Lasquibar, C.- High-build paints based on chlorinated rubber-coal tar pitch binders. CIDEPINT-Anales, 1981, 259-283.

INTRODUCCION

Las pinturas bituminosas se emplean desde hace mucho tiempo para la protección de estructuras en medio marino, especialmente en aquellos casos en que no se tienen exigencias desde el punto de vista decorativo. Esto ocurre en la carena de embarcaciones, tanques de lastre o doble fondo de barcos, boyas de señalización, pilares de sostén de estructuras construidas en zonas costeras, etc.

La composición de estos recubrimientos se mantuvo invariable durante años y aún figuran productos bituminosos en numerosas especificaciones extranjeras, como ocurre en las del Steel Structures Painting Council (1), American Water Works Association (2), Ministry of Defence de Gran Bretaña (3) y British Iron and Steel Research Association (4). Los componentes habituales son asfaltos y disolventes derivados del petróleo, pigmentados con sustancias de carga (asbestos de fibra corta, mica, sílice o talco) y a los que en algunos casos se incorpora aluminio en polvo para aumentar la impermeabilidad de la película.

El desarrollo de recubrimientos bituminosos de larga vida útil se logra mediante la incorporación de resinas de alta inercia química. El caso más frecuente es el empleo de resinas epoxídicas o poliuretánicas, que mejoran notablemente las propiedades de las pinturas frente a diferentes medios agresivos, incluyendo entre ellos reactivos químicos. Los productos obtenidos se deben comercializar en doble envase (uno para la base y otro para el agente de curado) y se requiere especial cuidado al realizar la mezcla, ya que de no respetarse las proporciones indicadas por el fabricante se reducirá la resistencia de la película. Dicha mezcla debe ser aplicada en un lapso determinado después de su preparación y luego transcurrir un cierto período antes de poner el material pintado en contacto con el medio agresivo. Pueden presentarse además, durante el repintado, problemas de adhesión entre la pintura vieja y la nueva capa y no deben ser aplicadas en ambientes de alta humedad, pudiendo retardarse el curado si la temperatura es muy baja.

En este trabajo se propone el uso de productos cuyo ligante está elaborado en base a mezclas de caucho clorado y un material bituminoso ("coal-tar pitch"). Los mismos pueden ser comercializados en un solo envase, el secado de la película no depende de las condiciones ambientales pues se produce por simple evaporación del disolvente y no presentan problemas durante el repintado (al pertenecer al grupo de revestimientos no convertibles el disolvente de la

pintura ablanda la capa vieja, mejorando así la adhesión). Estas pinturas combinan las características de alta inercia química del caucho clorado con las de impermeabilidad que proporciona la incorporación del material bituminoso mencionado. Su costo es inferior al de las pinturas de caucho clorado clásicas y superior al de las bituminosas.

Se estudiaron las variables de formulación que influyen sobre el comportamiento de estas pinturas y se efectuaron ensayos de larga duración (24 meses de inmersión en agua de mar). Se determinó asimismo la influencia que la preparación y pretratamiento de la superficie metálica ejercen sobre su acción anticorrosiva.

VARIABLES ESTUDIADAS

PREPARACION Y PRETRATAMIENTO DE LA SUPERFICIE DE LOS PANELLES

En general se recomienda la aplicación de los revestimientos de tipo bituminoso directamente sobre el acero arenado, sin utilizar imprimaciones. Dado que dichos revestimientos actúan por efecto de barrera (no se utilizan en su formulación pigmentos inhibidores), este criterio, tan generalizado, es poco aconsejable ya que cualquier daño que pueda sufrir la película de pintura por golpes, choques, raspaduras, etc., dejará al descubierto el metal, el cual, al no estar protegido, sufrirá un proceso de corrosión cuya magnitud dependerá del tiempo de contacto con el agente agresivo y de las características de éste.

El proceso mencionado ocurre por cuanto la zona no deteriorada se convierte en cátodo, cuya superficie es mucho mayor que la dañada, que pasa a ser el ánodo de la pila que se forma. En consecuencia, si las condiciones lo permiten el metal puede llegar a deteriorarse rápidamente en la zona anódica, dando lugar a un proceso de corrosión localizada ⁽⁵⁾ que trae como consecuencia disminución de espesor de la chapa y eventualmente la perforación de la misma.

En un trabajo anterior donde se estudió el comportamiento de productos epoxibituminosos ⁽⁶⁾ se estableció que un pretratamiento a base de "wash-primer" vinílico, aplicado sobre el acero arenado, producía un importante incremento de la protección, complementando el efecto de barrera de la capa de pintura.

En este trabajo se estudian comparativamente tres tipos de

superficies de base: *acero arenado, acero arenado con aplicación de "wash-primer" vinílico y la misma superficie protegida con una imprimación de "zinc rich-caucho clorado"*.

COMPOSICION DEL LIGANTE

Los *ligantes* empleados en estas pinturas son de composición cuaternaria y están constituidos por una resina de caucho clorado de viscosidad adecuada, plastificante, "coal-tar pitch" y resina de petróleo de composición netamente aromática. Esta última está destinada a compatibilizar el material bituminoso con el caucho clorado.

La *selección del caucho clorado* se realiza según el método de aplicación elegido (pincel, rodillo, soplete convencional o soplete "airless") y de acuerdo con las diferentes características de brillo, retención de brillo, resistencia a la intemperie o estabilidad que deba poseer el producto final (tabla I). En algunos casos es necesario el empleo de mezclas de dos tipos diferentes de caucho clorado, con el objeto de obtener un balance adecuado de propiedades.

En este caso particular se ha elegido caucho clorado de 10 cP, con el cual el producto obtenido puede ser aplicado por cualquiera de los procedimientos mencionados, con sólo ligeras variantes en la composición de la mezcla de disolventes y diluyentes empleada.

La función del *plastificante* es la de conferir estabilidad a la luz, mejorar la inercia química de la película y aumentar su resistencia. Para una selección adecuada del plastificante se deberán tener en cuenta sus características de reactividad química, resistencia a la migración y compatibilidad con las resinas empleadas en las formulaciones.

Los plastificantes aconsejables son las parafinas cloradas, productos que poseen diferentes grados de cloración de acuerdo con la parafina utilizada en su preparación. Así, si se emplean ceras de petróleo (cadena hidrocarbonada de 22-24 átomos de carbono) se obtienen los productos con menor grado de cloración (42 por ciento); si se emplean parafinas normales (14-17 átomos de carbono) el grado de cloración es de 52 por ciento, valor necesario para obtener un producto apto para su empleo en pinturas. Por debajo del mismo se obtienen parafinas cloradas muy volátiles (7).

El planteo elegido para este trabajo ha determinado que se emplearan los dos tipos de parafina clorada mencionados en primer término (42 y 52 por ciento), dosificados en igual proporción en peso en las formulaciones, con lo cual se busca establecer si existen diferencias de comportamiento.

La correcta selección del *material bituminoso ("coal-tar pitch")* es una variable de formulación importante. El mismo debe ser compatible con los demás componentes del ligante; no debe con-

TABLA I

PROPIEDADES DEL CAUCHO CLORADO EN FUNCION DEL GRADO DE CLORACION

Parámetro	Tipo de caucho clorado					
	5	10	20	40	90	125
Peso molecular.....	—————>					
Viscosidad.....	—————>					
Sólidos en volumen..	<—————					
Compatibilidad.....	<—————					
Dispersión del pigmento.....	<—————					
Método de aplicación:						
Pincel-rodillo....	<—————					
Soplete convencional.....	<—————					
Soplete sin aire comprimido.....	<—————					
Brillo inicial.....	—————>					
Retención de brillo..	—————>					
Resist. intemperie..	—————>					
Estabilidad.....	—————>					

tener grupos reactivos tales como fenoles, compuestos sulfurados o bases nitrogenadas, que reducen la vida útil durante el almacenamiento de la pintura; deben estar libres de sustancias que, como el aceite de creosota, impiden la correcta eliminación de los disolventes empleados.

Todos los tipos de "coal-tar pitch" tienen cantidades variables de sustancias insolubles en tolueno, xileno o Solvesso 100, en algunos casos en proporción superior al 20 por ciento. Dichas sustancias, que se encuentran en suspensión en la masa, se separan si se diluye en exceso la pintura antes de su aplicación. Como esto normalmente no ocurre, pues las pinturas de este tipo se encuadran dentro de los revestimientos de alto espesor, su presencia no influye sobre las propiedades finales de la película. Es conveniente en la práctica el empleo de un producto donde estas partículas tengan un tamaño uniforme.

Para esta experiencia se han elegido dos materiales bituminosos similares, uno de procedencia nacional y otro importado.

La *resina de petróleo* empleada para compatibilizar los dos componentes fundamentales del ligante es de tipo aromático, como ya se expresó, de bajo punto de ablandamiento y alto punto de inflamación.

ADITIVOS ESPECIALES

Se deben utilizar *estabilizantes* con el objeto de aumentar la estabilidad del producto final en el envase.

Aún cuando una primera selección en este sentido se realiza al utilizar un "coal-tar pitch" adecuado (libre de grupos químicamente reactivos), es necesario el uso de sustancias aceptoras de ácidos, tales como resinas epoxídicas cicloalifáticas y cinc en forma de compuestos solubles en los disolventes empleados (por ejemplo naftenato de cinc).

El grado de tixotropía se consigue mediante el agregado de *agentes gelantes*. De su acertada elección dependerá la resistencia de la película al medio agresivo, la posibilidad de aplicar el producto con soplete sin aire comprimido y la obtención de una película de alto espesor por mano sin problemas de chorreaduras o corrimientos ("sagging") en superficies verticales.

En este trabajo se ha empleado un gel de castor oil (aceite de ricino hidrogenado) al 15 por ciento en la mezcla disolvente. Esto permite realizar las operaciones de dispersión y molienda en presencia de una cantidad limitada de disolvente. La incorporación del agente gelante se realiza luego de la molienda y antes de terminar el proceso de elaboración.

TIPO Y GRADO DE PIGMENTACION

La incorporación de extendedores o pigmentos de carga tiene como finalidad aumentar la impermeabilidad, dureza y resistencia mecánica de la película.

A tal efecto pueden emplearse mezclas de óxido férrico-talco, óxido férrico-tiza, óxido férrico-talco-barita u óxido férrico-tiza-barita, en relación 1/1 en volumen para las combinaciones binarias y 1/1/1 para las ternarias.

La dispersión y molienda de los pigmentos, como se verá detalladamente más adelante, se efectúa en molinos de arena de alto rendimiento. La viscosidad se ajusta antes de la utilización de la pintura, lo cual permite el desarrollo de las propiedades tixotrópicas por parte del agente gelante.

PARTE EXPERIMENTAL

TECNOLOGIA DE ELABORACION

Se prepararon 32 muestras de pinturas bituminosas con ligante a base de caucho clorado y "coal-tar pitch", destinadas a ser empleadas como revestimientos de alto espesor. La elaboración se realizó utilizando una dispersora tipo Cowles, de alta velocidad, y un molino de arena, de elevado rendimiento.

La composición de los vehículos obtenidos se indica en la tabla II. La diferencia fundamental entre ambos reside en que uno de los vehículos tiene un contenido mayor de resina de petróleo que el otro; dicha resina se ha incorporado a expensas de la reducción del caucho clorado en la formulación.

Las pigmentaciones empleadas se indican en la tabla III. Se trata, como ya se indicó, de cuatro mezclas de pigmentos, en las cuales se ha utilizado óxido férrico, talco, tiza y/o barita.

Todas las muestras se ajustaron en su composición de manera de tener una concentración de pigmento en volumen (PVC) de 28,4 por ciento y una concentración de sólidos en volumen (SV) de 48,9 por ciento.

TABLA II

COMPOSICION DE LOS VEHICULOS, g/100 g

Componentes	Ligante	
	I	II
LIGANTE:		
Caucho clorado 10 cP.....	16,5	14,3
"Coal-tar pitch".....	23,6	23,9
Plastificante.....	5,9	6,0
Resina de petróleo.....	1,3	3,6
ESTABILIZANTES:		
Naftenato de cinc 6 %....	2,3	2,4
Resina epoxídica cicloalifática.....	0,8	0,8
AGENTE GELANTE:		
Castor oil (aceite de ricino hidrogenado).....	2,3	2,4
DISOLVENTES Y DILUYENTES:		
Solvesso 100.....	32,0	31,0
Aguarrás mineral.....	15,3	15,6

TABLA III
 COMPOSICION DE LAS MEZCLAS DE PIGMENTOS, g/100 g

Componentes	Mezcla de pigmentos			
	A	B	C	D
Oxido férrico.....	75,8	41,0	77,5	41,9
Talco.....	24,2	26,0	--	--
Tiza.....	--	--	22,5	24,4
Barita.....	--	33,0	--	33,7

Dado que los productos en estudio tienen un alto contenido de sólidos, el orden de incorporación de los distintos componentes es una variable de fundamental importancia para lograr una correcta preparación. En primer lugar es necesario tener en cuenta que no se utiliza todo el disolvente al comenzar la operación. Alrededor del 9 por ciento está incluido en el material bituminoso y otro 27 por ciento forma parte del gel de castor oil que se agrega al final de la molienda para conferir las propiedades reológicas buscadas. El 64 por ciento restante es aconsejable adicionarlo en dos fracciones: aproximadamente la mitad al principio y el resto destinarlo a ajustar la viscosidad antes de realizar la molienda.

Operando de la manera indicada se obtiene el máximo rendimiento del equipo. Trabajando con suspensiones de alta viscosidad se favorece de esa manera la acción del impulsor Cowles, diseñado para producir una zona de turbulencia muy alta a corta distancia del rotor. En dicha zona se tienen entonces dos efectos importantes: las partículas aglomeradas son tomadas por las aspas del impulsor, que ejercen un efecto de cizallamiento, separándolas en fracciones más pequeñas; éstas son sometidas en forma prácticamente instantánea a un efecto de roce entre ellas, que contribuye a disminuir aún más su tamaño.

Para preparar el vehículo se debe proceder a disolver primero el caucho clorado en la mezcla de disolventes, incorporando en forma sucesiva el plastificante y la resina de petróleo. Una vez obtenida una masa clara y libre de grumos se agrega el "coal-tar pitch" y los agentes estabilizantes.

La incorporación de los pigmentos se realiza trabajando con baja velocidad y el orden de agregado está vinculado con una propiedad muy importante que es la absorción de aceite ⁽⁹⁾ de los mismos. Esta expresión, que se mantiene a través del tiempo, hace referencia, en realidad, a la absorción de ligante. Al incorporarse un pigmento a la masa, la superficie de las partículas se recubre con la solución de vehículo, encapsulándose dentro de un recinto de espesor variable. La cantidad de ligante necesaria para rodear toda la partícula depende fundamentalmente del área específica del pigmento, que está determinada por el tamaño de partícula, rugosidad, imperfecciones (poros, grietas) y el tipo de empaquetamiento final que adopte.

Si la adición se realiza en el sentido del valor creciente de absorción, es decir incorporando primero el pigmento que absorbe menos ligante, se produciría hacia el final de la operación un requerimiento elevado de ligante, aumentando exageradamente la viscosidad de la masa y produciendo una disminución de eficiencia del equipo.

Debe tenerse en cuenta además que siempre hay en la masa partículas de pigmento no desagregadas debido a la baja velocidad de trabajo inicial y otras que tienden a aglomerarse por efecto de la composición de la fase líquida. Todos los componentes del vehículo, excepto los disolventes y diluyentes, ejercen su influencia desde

TABLA IV
COMPOSICION DE LA IMPRIMACION, PINTURA INTER-
MEDIA Y ANTIINCRUSTANTE, g/100 g

	Imprimación	Intermedia	Anti-incr.
LIGANTE:			
Caucho clorado 20 cP...	20,0	18,2	--
Parafina clorada 42....	11,1	10,1	--
Barniz fenólico.....	--	--	3,9
Colofonia.....	--	--	17,3
PIGMENTO:			
Pigmentos metálicos....	18,6	--	--
Extendedores.....	--	12,3	4,2
Inertes.....	1,0	1,9	2,6
Cargas.....	--	6,1	--
Tóxicos.....	--	--	48,4
AGENTE GELANTE:			
Castor oil.....	0,6	0,5	--
DISOLVENTES Y DILUYENTES:			
Xileno.....	24,3	25,4	11,8
Solvesso 100.....	24,4	25,5	11,8
PVC, por ciento.....	24,1	16,4	29,8
Sólidos por volumen, %...	34,7	30,5	52,3

Nota.- La pintura antiincrustante utilizada impidió la fijación de "fouling" durante todo el lapso de duración del ensayo (24 meses)

este punto de vista.

De acuerdo con lo expuesto, en este caso el orden de incorporación es, en primer término talco y luego óxido férrico, tiza y barita. A medida que transcurre la operación de dispersión se va aumentando la velocidad radial del agitador, hasta llegar finalmente al máximo. Se mantienen estas condiciones durante aproximadamente 10 minutos para un "batch" de 1 200 gramos.

Finalizada la operación descrita se procede a realizar la molienda. Para ello se cambia la paleta dispersora por discos de acero, que son los encargados de transmitir el movimiento a los elementos molturadores.

En esta nueva etapa es recomendable realizar un ajuste de viscosidad, de manera que la masa sea removida sin problemas, aumentando así la eficiencia del esfuerzo de corte. Si la viscosidad es muy elevada se reduce la acción de las bolillas de acero y el efecto de molienda, aumentando excesivamente la temperatura y el consumo de energía. Si la viscosidad es demasiado baja se obtiene mala circulación de los elementos molturadores, se reduce el efecto de molienda y ocurre además un desgaste excesivo de los discos impulsores ⁽¹⁰⁾.

Durante la operación de molienda la cuba se refrigera haciendo circular agua por la doble pared del recipiente, de modo de mantener el producto entre 35 y 40°C. Esta temperatura se lleva a 45°C al completarse la molienda (valor 2-3, cuña IRAM) y en ese momento se agrega el gel de castor oil. La dispersión del mismo y la obtención de una masa homogénea demanda alrededor de 5 minutos.

El producto final adquiere sus características tixotrópicas luego de transcurridas 24 horas.

IMPRIMACIONES, METODO DE APLICACION Y ESPESOR DE PELICULA

La composición de la imprimación ("zinc rich"-caucho clorado), de la pintura intermedia y del recubrimiento antiincrustante, se indican en la tabla IV. El "wash-primer" vinílico se ajusta a la especificación MIL-P-15328, Fórmula 117 (EE.UU.).

La aplicación se realizó a pincel, sobre paneles de acero doble decapado, de 0,30 x 0,40 m, previamente arenados.

El esquema número 1 tiene una mano de "zinc-rich"-caucho clorado, el esquema número 2 una mano de "wash-primer" vinílico y en el esquema número 3 no se empleó ningún tipo de imprimación anticorro-

TABLA V.
 RESULTADO DE LOS ENSAYOS REALIZADOS EN LA Balsa DE MAR DEL PLATA
 GRADO DE ATAQUE DE LOS PANELES DE CARENA (*)

LIGANTE.....	I															
	Parafina clorada 52 %			Parafina clorada 42 %			Parafina clorada 52 %			Parafina clorada 42 %						
PIGMENTO.....	A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D
MAT. BITUMINOSO.....																
"Coal-tar pitch" importado (A) en todas las muestras																
Panel arenado.....	0	2	1	2	0	2	4	3	5	2	1	3	1	8	0	4
Panel arenado + "wash-primer" vinílico.....	6	1	7	2	5	1	3	2	0	5	0	2	3	6	3	6
Panel arenado + "zinc rich primer"	6	8	10	8	8	10	10	10	9	5	10	10	10	10	3	8
MAT. BITUMINOSO.....																
"Coal-tar pitch" nacional (B) en todas las muestras																
Panel arenado.....	0	4	8	8	1	2	0	4	1	4	0	1	0	2	3	9
Panel arenado + "wash-primer" vinílico.....	0	0	1	7	1	3	9	6	3	4	0	0	2	4	1	1
Panel arenado + "zinc rich primer"	6	3	7	7	3	10	8	10	10	7	4	1	4	3	6	5

(*) Clave de la tabla: 0, completamente oxidado; 2, muy oxidado; 4, moderadamente oxidado; 6, poco oxidado; 8, muy poco oxidado; 10, sin oxidación

siva. Las capas restantes del esquema son las siguientes: pintura caucho-bituminosa (2 manos), pintura intermedia (1 mano) y pintura antiincrustante (2 manos). Los espesores finales promedio obtenidos para los tres casos resultaron prácticamente similares (380-385, 365-370 y 355-360 μm , respectivamente).

EVALUACION DE RESULTADOS

Los paneles fueron expuestos en la balsa de Mar del Plata durante 24 meses; dentro de dicho lapso estuvieron comprendidos dos períodos de "fouling" intenso (verano).

La evaluación final se efectuó primero por observación "in situ" y registro fotográfico del estado de los paneles al término de la experiencia. Posteriormente se efectuó un estudio en laboratorio, previa eliminación del sistema protector mediante un remove-dor adecuado.

La clasificación del estado de la superficie metálica se realizó empleando la escala de 0 a 10 ya mencionada en un trabajo anterior ⁽⁸⁾ y que se indica al pie de la tabla V.

Para el análisis de resultados se aplicó un diseño estadístico factorial $3 \times 2 \times 4 \times 2 \times 2$, que permitió estudiar cinco factores a diferentes niveles.

ANALISIS ESTADISTICO DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS EN Balsa EXPERIMENTAL

Los valores correspondientes al *grado de ataque de la superficie de los paneles* se presentan en la tabla V. Los mismos resultaron de una comparación visual con una escala patrón y fue realizada por un solo operador con alto grado de entrenamiento en este tipo de observaciones. La fijación de dicho valor se realizó tomando los paneles al azar y sin tener conocimiento acerca de qué pintura o esquema de pintado correspondía a cada panel. De este manera se redujeron al mínimo las tendencias de juzgamiento.

Con los datos obtenidos por aplicación del diseño factorial ya mencionado se elaboró la tabla VI, que muestra los *valores de la media de los efectos principales de cada factor*, dentro del nivel estudiado.

No realizándose replicaciones se tomó como varianza del error

TABLA VI. MEDIA DE LOS EFECTOS PRINCIPALES

Factor	Nivel		Valor media
	Variable	Denominación	
A - Pretratamiento de superficie	Arenado	a.1	2,75
	Arenado y "wash-primer"	a.2	2,94
	Arenado y "zinc rich"	a.3	7,16
B - Tipo de "coal-tar pitch"	A (importado)	b.1	4,75
	B (nacional)	b.2	3,81
C - Tipo de pigmento	Oxido férrico-talco	c.1	3,50
	Oxido férrico-talco-barita	c.2	4,42
	Oxido férrico-tiza	c.3	4,25
	Oxido férrico-tiza-barita	c.4	4,96
D - Tipo de plastificante	Parafina clorada 52 %	d.1	4,04
	Parafina clorada 42 %	d.2	4,52
E - Contenido resina compatibilizadora	Menor contenido (1,3 %)	e.1	4,56
	Mayor contenido (3,6 %)	e.2	4,00

el cuadrado medio resultante de la combinación de interacciones de tres o más factores, ya que se estableció previamente que su influencia era despreciable.

Aplicando la prueba de Fisher resultó significativo solamente el Factor A (*pretratamiento de superficie*) y la interacción CE (*tipo de pigmento-contenido de resina compatibilizadora*), cuando se toma un 5 por ciento de error.

EFECTOS PRINCIPALES

Mediante el método de las comparaciones de Duncan se ha determinado que el Factor A arriba mencionado resulta altamente significativo, a tal punto que los demás resultados se encuentran muy influenciados por él (tabla VI). El mejor de los pretratamientos corresponde al esquema *panel arenado-"zinc-rich primer" de caucho clorado* (a.3); sigue en orden de méritos *panel arenado-"wash-primer" vinílico* (a.2) y en tercer término se tiene el caso del *panel arenado a blanco* (a.1). Las diferencias entre los dos últimos no resultan significativas.

Es evidente que *el efecto de barrera del sistema* no es suficiente para proporcionar completa protección al sustrato metálico en el caso de los paneles arenados o con *"wash-primer" vinílico*, producto este último que se usa habitualmente como complemento de pinturas de fondo formuladas en base a pigmentos inhibidores de la corrosión (cromatos, minio, etc.).

En el esquema con *"zinc-rich primer"*, este producto actúa protegiendo la superficie por aumento de la impermeabilidad de la película y por efecto de protección catódica. Su comportamiento como anticorrosivo de fondo ha sido excelente y no se ha producido ampollado de la superficie pintada.

Aún cuando los otros efectos no son significativos desde el punto de vista del comportamiento anticorrosivo, es necesario realizar algunos comentarios que pueden ser útiles para el formulador.

Los productos bituminosos empleados, tanto el nacional como el importado (*Factor B*) se comportan de manera similar y tienen también parecida composición química. Los espectrogramas en el infrarrojo (figuras 1 y 2) realizados sobre dichas muestras son muy similares y permiten detectar la presencia de hidrocarburos cíclicos saturados con grado variable de sustitución.

En la región de 1242 cm^{-1} ambas muestras presentan pequeños picos, debidos posiblemente a la presencia de fenol o de ésteres o éteres arílicos o alquil-arílicos, lo que no ha afectado la estabilidad en el envase de los productos elaborados.

El análisis de resultados para las *distintas pigmentaciones*

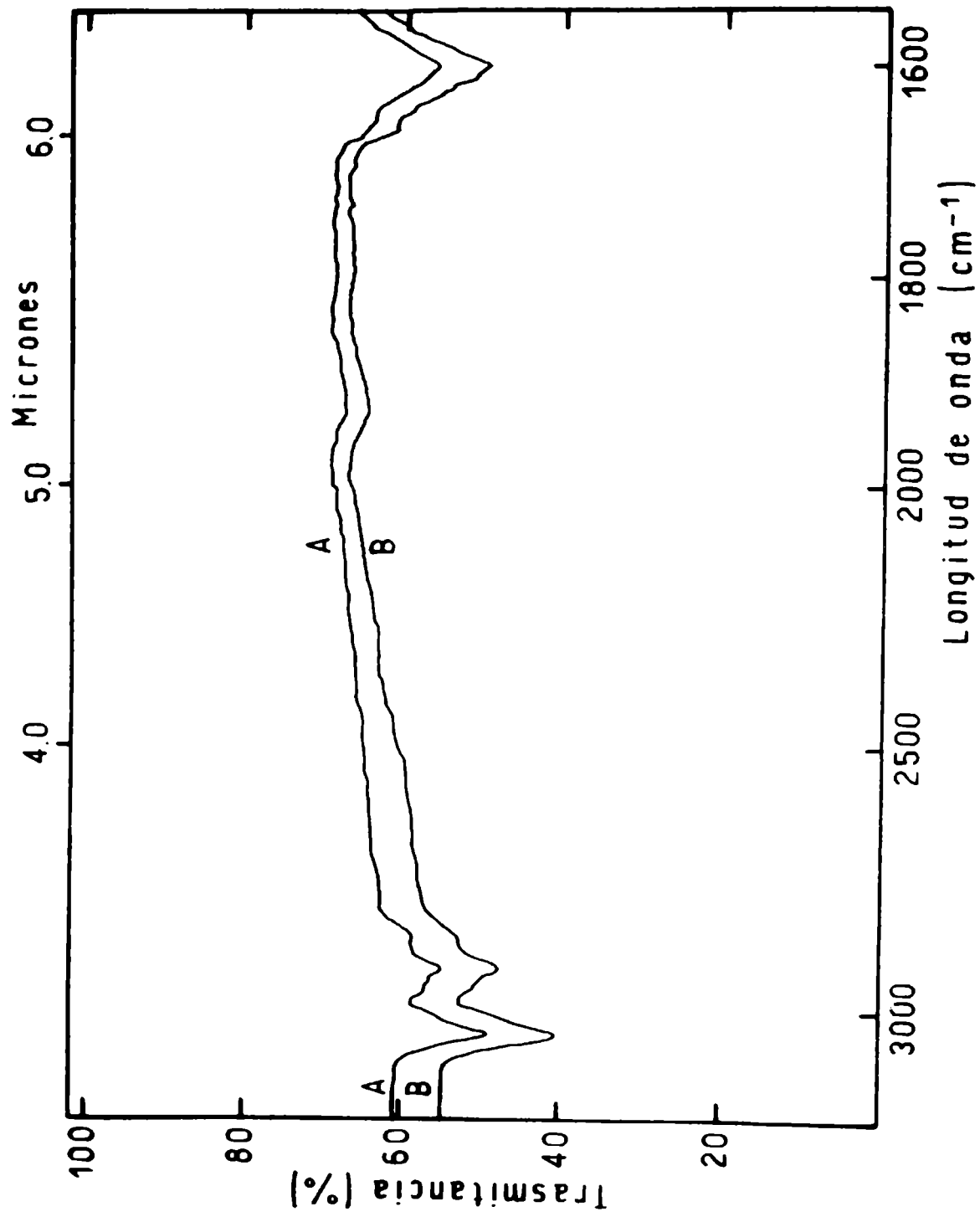


Figura 1.- Espectrograma en el infrarrojo de los materiales bituminosos empleados, importada (A) y nacional (B): zona 3000-1600 cm⁻¹

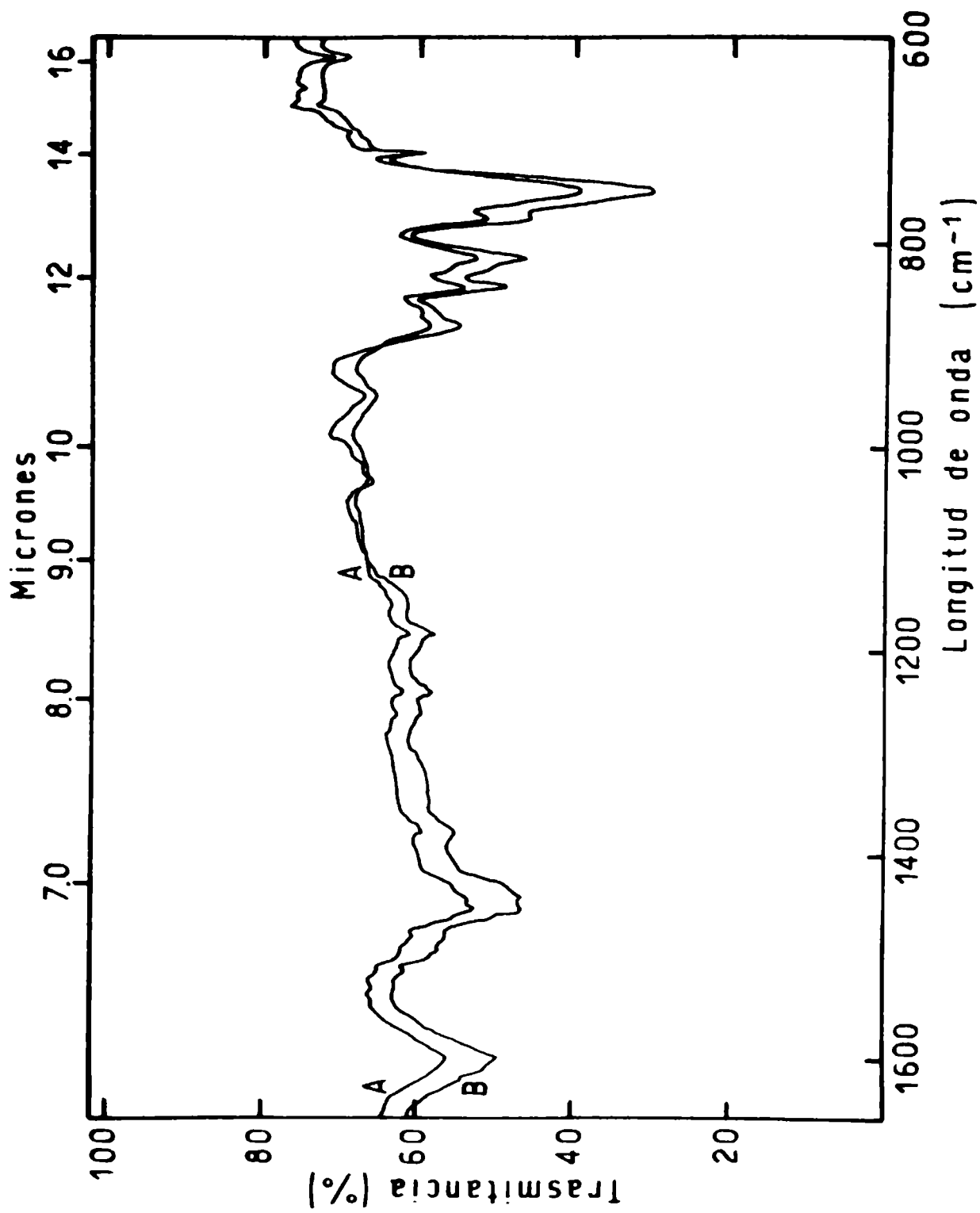


Figura 2.- Espectrograma en el infrarrojo de los materiales bituminosos empleados, importado (A) y nacional (B): zona 1600-600 cm⁻¹

ensayadas (Factor C) indica una ligera mayor eficiencia de las pigmentaciones ternarias (c.2 y c.4) sobre las binarias (c.1 y c.3), probablemente debido al aumento de impermeabilidad que produce la incorporación de barita.

El comportamiento similar de los dos *plastificantes* utilizados (Factor D) permitió confirmar la posibilidad de reemplazar, en formulaciones que deben ser resistentes al agua de mar, la parafina clorada 42 por ciento (a base de cera de petróleo) por parafina clorada 52 por ciento, proveniente de parafinas normales. Este reemplazo puede hacerse peso a peso, sin que resulte afectada la inercia química del sistema. Constituye además una alternativa interesante en aquellos países donde, por problemas de abastecimiento de petróleo, resulta de mayor factibilidad económica la elaboración del plastificante citado en último término.

El *agregado de la resina de petróleo* (Factor E) para lograr la compatibilidad del material bituminoso con la resina formadora de película (caucho clorado) no influye sobre las propiedades anticorrosivas de las pinturas.

Dado que la incorporación a las formulaciones se realiza reemplazando parte del caucho clorado (que es el componente que confiere inercia química) y no modifica sustancialmente el comportamiento final, su efecto real es disminuir el costo de la pintura.

ESTUDIO DE INTERACCIONES

Los resultados obtenidos en este caso indican que sólo es significativa la *interacción CE* (tipo de pigmentación-contenido de resina compatibilizadora). Los valores se resumen en el gráfico de la figura 3, donde se puede visualizar que los niveles c.4-e.1 y c.3-e.1 son significativamente mejores que c.3-e.2 y c.1-e.1.

Un alto contenido de resina de hidrocarburo disminuye la inercia química de la película frente al agua de mar ya que, como se ha manifestado precedentemente, su incorporación se efectúa reemplazando parte del caucho clorado de la formulación.

CONCLUSIONES

1. Mediante el empleo de caucho clorado y "coal-tar pitch", adecuadamente compatibilizados en las formulaciones, se ha logrado preparar pinturas de tipo bituminoso de buena resistencia al agua de mar y adecuada estabilidad en el envase.

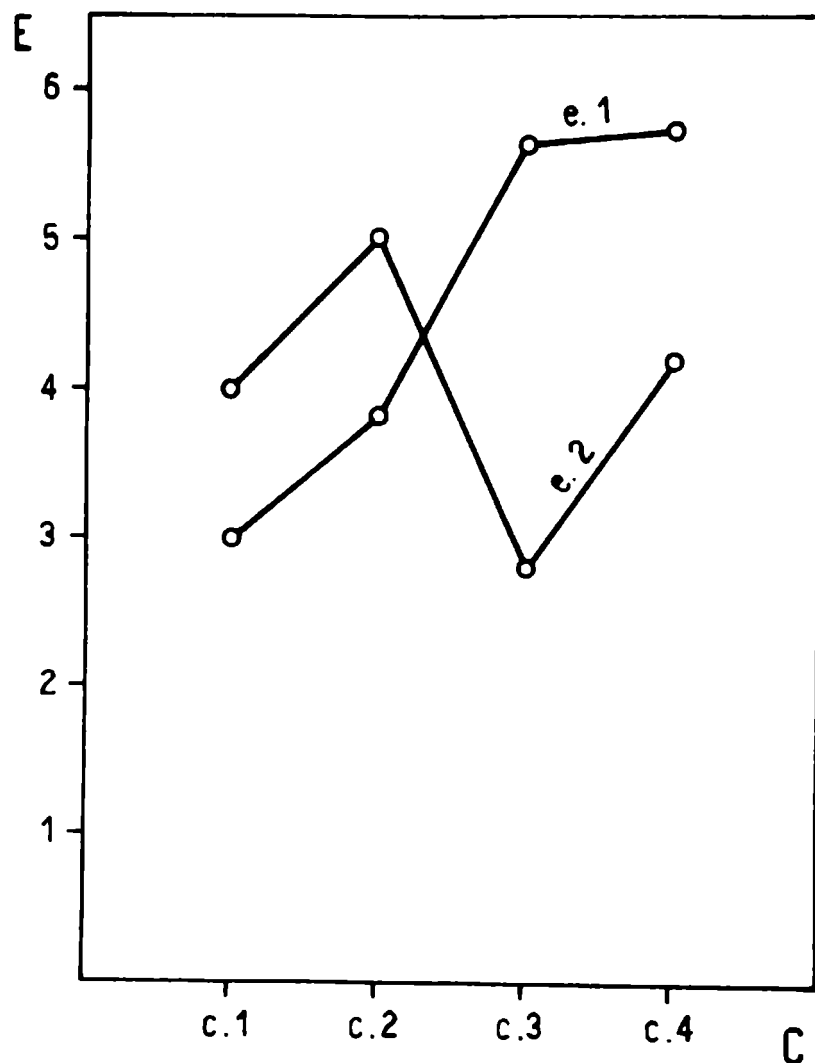


Figura 3.- Interacción C-E, tipo de pigmentación-contenido de resina compatibilizadora

2. El contenido de resina compatibilizadora no debe ser superior a 3,3 por ciento, calculado sobre el peso total de caucho clorado y bitumen, pues en caso contrario disminuye sensiblemente la resistencia al agua de mar de la película. Esta proporción es suficiente para conferir buena estabilidad en el envase.

3. El tipo de "coal-tar pitch" no ha influido en los resultados, comportándose en forma similar tanto la materia prima importada como la nacional.

4. El contenido de plastificante de las formulaciones resultó adecuado para obtener una película de alta resistencia mecánica y química; puede utilizarse con tal fin indistintamente para fina clorada 42 o 52 por ciento.

5. Las pigmentaciones ternarias resultaron sensiblemente superiores a las binarias. La tiza (carbonato de calcio), en ambos tipos de pigmentaciones, se comporta sensiblemente mejor que el

talco. La barita contribuye a aumentar la impermeabilidad de la película.

6. Resulta conveniente el empleo de "zinc-rich"-caucho clorado como imprimación en este tipo de recubrimientos, ya que de otra forma el efecto de barrera que ellos proporcionan no parece ser suficiente para evitar el ataque del metal de base.

Agradecimientos

Los autores agradecen la colaboración prestada por el Lic. Raúl Pérez Duprat, del área Análisis Orgánico de este Centro, por la tarea de confección e interpretación de los espectrogramas infrarrojos y al Jefe y personal de Servicios Marítimos de la Base Naval Mar del Plata por el apoyo recibido durante las inspecciones realizadas.

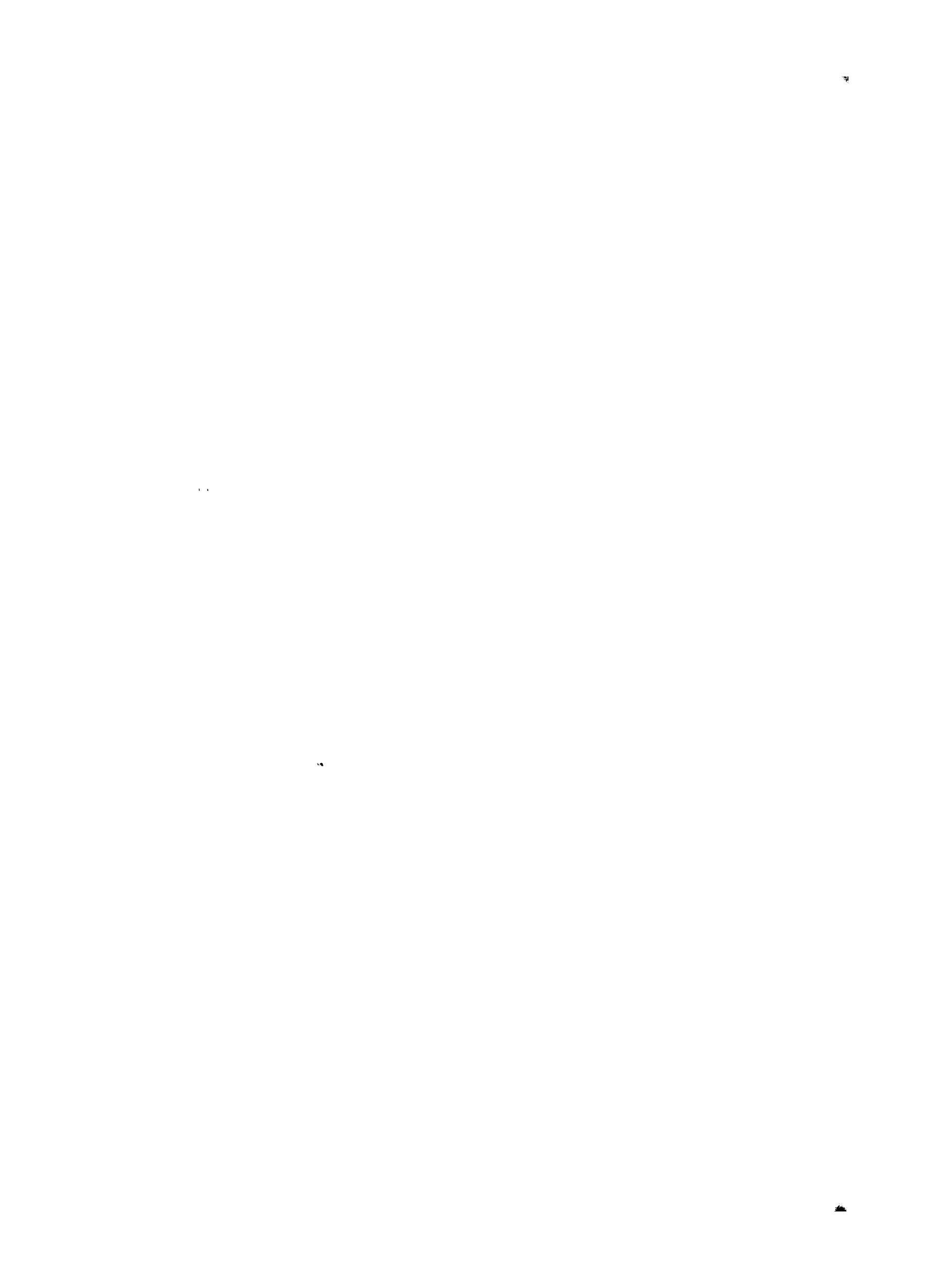
BIBLIOGRAFIA

1. Steel Structures Painting Council.- Steel Structures Painting Manual. Vol. II, Systems and Specifications. 3a ed., SSPC, EE. UU., 1967.
2. American Water Works Association.- AWWA Standard C207-57, EE. UU., 1957.
3. Ministry of Defence; Ship Department.- Materials Specification DGS/5954-Gran Bretaña.
4. British Iron and Steel Research Association.- BISRA Paints n° 174 and 655, Gran Bretaña, 1950.
5. Steel Structures Painting Council.- Steel Structures Painting Manual. Vol. I, Good Painting Practice. 6a.ed., SSPC, EE.UU., 1973.
6. Caprari, J.J. et al.- Influencia del pretratamiento de superficie y del esquema de pintado sobre el comportamiento de los recubrimientos epoxibituminosos. CIDEPINT-Anales, 223-245, 1979.

7. Imperial Chemical Industries LTD, Mond Division.- Alloprene/
Tar High Build Paints. Alloprene Technical Bulletin ATB-2,
1974.
8. Caprari, J.J. et al.- Sistemas vinílicos de alto espesor para
la protección anticorrosiva de carenas de barcos. Proceedings
of the 5th. International Congress on Marine Corrosion and
Fouling, Barcelona, 469-483, 1980.
9. A.S.T.M. American Society for Testing and Materials.- Standard
Method of Test for Oil Absorption of Pigments by Spatula Rub-
Out. D-281-31. 1969 Book of ASTM Standards. Part 20, EE.UU.,
1969.
10. Payne, H.F.- Organic Coatings Technology. Vol. II, Wiley & Sons,
EE.UU., 1954.

M E M O R I A

CORRESPONDIENTE A LAS ACTIVIDADES DEL
CIDEPIINT DURANTE EL AÑO 1980



1.- INDIVIDUALIZACION DEL INSTITUTO

1.1 Nombre y sigla:

CENTRO DE INVESTIGACION Y DESARROLLO EN TECNOLOGIA DE
PINTURAS (CIDEPINT)

1.2 Sede: 52 entre 121 y 122 - 1900 La Plata - Prov. de Buenos Aires

Teléfonos: 3-1141, 1142, 1143, 1144 y 2-6214

1.3 Dependencia:

CIC, Comisión de Investigaciones Científicas de la Pro-
vincia de Buenos Aires (A partir de 1980 la CIC reem-
plazó al LEMIT).

CONICET, Consejo Nacional de Investigaciones Científi-
cas y Técnicas.

1.4 Estructura de gobierno y administración

1.4.1 Director: Dr. Vicente J. D. Rascio

1.4.2 Subdirector: ---

1.4.3 Consejo Asesor u órgano equivalente: ---

1.4.4 Comité de Representantes: Dr. José J. Podestá (CIC) e
Ing. Jorge Vilche (CIC), titular y suplente respec-
tivamente; Ing. Ascencio Carlos Lara (CONICET) y Dr.
Justo P. Sosa (ex-LEMIT).

1.4.5 Organigrama: Dependen de la Dirección siete áreas:

- Estudios electroquímicos aplicados a problemas de corro-
sión y anticorrosión.
- Propiedades fisicoquímicas de películas de pintura.
- Propiedades protectoras de películas de pintura.
- Planta Piloto.
- Análisis Orgánico.
- Química Analítica
- Incrustaciones biológicas y biodeterioro en medio marino
(por convenio con el INIDEP).

1.5 Objetivos y desarrollo:

El objetivo fundamental del Centro es la realización de investigaciones científicas y técnicas en el campo de la tecnología de pinturas y otros recubrimientos protectores, elaborando y ejecutando sus programas de estudio en forma directa o en colaboración con otras instituciones (INIDEP, CNEA, INIFTA, SENID), teniendo como meta esencial el desarrollo de productos y tecnología de interés para el país.

Dentro de sus funciones corresponde mencionar también la obligatoriedad de prestar la colaboración que puedan requerirle instituciones interesadas en el conocimiento, tecnología, investigación, desarrollo o economía de pinturas y otros revestimientos protectores relacionados, ya sea mediante contribución de trabajo o asesoramientos, siempre que ello no interfiera con sus propios programas de investigación. Le corresponde también formar y perfeccionar personal científico y técnico especializado, difundir los resultados de su actividad en los diferentes medios interesados, organizar seminarios y cursos especiales en las materias de su competencia o cooperar en su realización y, finalmente, mantener relaciones con instituciones dedicadas, en el país o en el exterior, a problemas afines.

El Centro se formó por Convenio entre el LEMIT, el CONICET y la CIC, en el año 1973, sobre la base de un grupo de investigación del primero de dichos organismos. Las circunstancias que vivió el país entre 1973 y 1976 impidieron la efectivización de dicho convenio, aunque corresponde hacer resaltar que el CONICET apoyó desde el primer momento con subsidios al nuevo instituto. Su funcionamiento, con la estructura actual, se inicia en 1976, siendo designado Director el Dr. Vicente J. D. Rascio (Resolución CONICET 29/76, del 3-9-76), a propuesta del LEMIT; esta Resolución fue ratificada por la CIC en el año 1980 (Resolución CIC 6484/80).

En 1980, al producirse la transferencia del LEMIT al ámbito de la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires, este organismo ocupa su lugar. En la actualidad el Centro está patrocinado por CIC y CONICET, encontrándose en estudio el nuevo convenio.

Con el ingreso de su personal a las Carreras del Investigador Científico y Personal de Apoyo de la CIC y del CONICET, comienza la etapa de formación de recursos humanos del Instituto, orientada en esta primera fase de su vida a satisfacer las necesidades de investigación y desarrollo de sus diferentes áreas. La incorporación de becarios del CONICET acrecentó estas posibilidades.

La concurrencia a congresos internacionales en las diferentes especialidades que involucra han permitido que el Centro sea conocido en el exterior. Forma parte de los organismos constituyentes del Comité International Permanent pour la Recherche sur la Préservation des Matériaux en Milieu Marin (COIPM), con sede inicial en París (Francia) y actual en Bruselas (Bélgica) y que nuclea a los más importantes laboratorios de diferentes países en temas de corrosión y de protección por pinturas.

Al desaparecer el LEMIT como Dirección en el organigrama de la Provincia de Buenos Aires, se propuso al Poder Ejecutivo los servicios calificados a prestar por parte de los diversos

Centros de Investigación. Al CIDEPINT quedaron asignados los siguientes:

a) Servicios calificados

- Estudios y asesoramientos sobre problemas de corrosión de materiales en contacto con medios agresivos.
- Estudios y asesoramientos sobre protección de los mencionados materiales por medio de cubiertas orgánicas (pinturas), inorgánicas (silicatos) o metálicas (galvanizado, cromado, niquelado) para superficies diversas.
- 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 los 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 (pinturas para uso naval, pinturas anticorrosivas de alta resistencia, etc.).
- 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.

b) Servicios no calificados

- Control de calidad para la industria de pinturas (pigmentos, aceites, resinas, aditivos, etc.).
- Control de calidad de pinturas, barnices o materiales para revestimientos, a requerimiento de fabricantes o usuarios.

- Ensayos de resistencia a agentes corrosivos o de envejecimiento acelerado, equivalentes a diferentes condiciones de servicio.
- Control de calidad de materiales para señalización vial, vertical u horizontal, de tipo reflectante (placas, láminas adhesivas, pinturas de aplicación en frío, masas de aplicación en caliente, etc.).
- Suministro de documentación a través del servicio de reprografía del Centro.

Esta propuesta fue finalmente aprobada por Decreto 250/81.

2.- DEL PERSONAL

2.1 Investigadores:

Dr. Vicente J. D. Rascio, Director, Investigador Superior del CONICET (planta permanente CIC).

Ing. Quím. Juan J. Caprari, Investigador Independiente del CONICET; Responsable del Area Propiedades Protectoras de Películas de Pintura (planta permanente CIC).

Ing. Quím. Carlos A. Giúdice, Investigador Asistente de la CIC; Responsable del Area Planta Piloto (planta permanente CIC).

Lic. en Quím. Delia Beatriz del Amo, Investigador Asistente del CONICET; colaboradora del Area Planta Piloto (planta permanente CIC).

Dr. Ricardo O. Bastida, Investigador Independiente del CONICET; revistó en forma efectiva en el instituto - hasta noviembre de 1978, y desde esa fecha colabora, por intermedio del convenio con el INIDEP, en la supervisión de las actividades del Area Incrustaciones Biológicas y Biodeterioro en Medio Marino.

Altas de la categoría, en 1980: Ing. Carlos A. Giúdice y Lic. Delia B. del Amo.

Bajas de la categoría, en 1980: ----

2.2 Profesionales:

Dr. Vicente Vetere, Profesional Principal del CONICET; Responsable del Area Estudios Electroquímicos Aplicados a Problemas de Corrosión y Anticorrosión (planta permanente CIC).

Ing. Quím. Juan Carlos Benítez, Profesional Principal del CONICET; colaborador del Area Planta Piloto.

Ing. Quím. Alberto Carlos Aznar, Profesional Principal del CONICET; Responsable del Area Propiedades Fisicoquímicas de Películas de Pintura (planta permanente CIC).

Lic. en Quím. Raúl Leopoldo Pérez Duprat, Profesional Adjunto del CONICET; Responsable del Area Análisis Orgánico.

Ing. Quím. Ricardo Arturo Armas, Profesional Asistente del CONICET, colaborador del Area Propiedades Fisicoquímicas de Películas de Pintura (planta permanente CIC).

Lic. en Biología Mirta Elena Stupak, Profesional Adjunto dedicación exclusiva del CONICET; colaboradora en el Area Incrustaciones Biológicas.

Lic. en Quím. Roberto Romagnoli, profesional Asistente dedicación exclusiva del CONICET; colaborador en el Area Estudios Electroquímicos aplicados a Problemas de Corrosión y Anticorrosión.

Altas en la categoría, en 1980: Lic. Mirta Elena Stupak y Lic. Roberto Romagnoli (ambos en CONICET).

Bajas en la categoría, en 1980: Ing. Quím. Carlos A. Giúdice, por ingreso a la Carrera del Investigador de la CIC; Lic. Delia Beatriz del Amo, por ingreso a la Carrera del Investigador del CONICET.

2.3 Personal Técnico y Artesano

Químico Miguel J. Chiesa, Técnico Principal del CONICET (planta permanente CIC).

Tco. Quím. Roberto D. Ingeniero, Técnico Principal del CONICET (planta permanente CIC)

Tco. Quím. Jorge Felipe Meda, Técnico Principal del CONICET (planta permanente CIC).

Tco. Quím. Rodolfo Roque Iasi, planta permanente CIC.

Tco. Quím. Raúl Horacio Pérez, planta permanente CIC.

Bibliotecaria María Isabel López Blanco, Técnico Asociado del CONICET.

Sra. Elba Dora Ardenghi, Técnico Asociado del CONICET (planta permanente CIC).

Tco. Quím. Ricardo O. Carbonari, Técnico Asociado del CONICET (planta permanente CIC).

Tco. Quím. Carlos Pablo Popovsky, Técnico Asociado del CONICET (planta permanente CIC).

Tco. Quím. Carlos Alberto Lasquibar, Técnico Asistente del CONICET.

Tco. Quím. Antonio Salvador Padula, Técnico Asistente del CONICET.

Tco. Quím. Luis Alberto Iriarte, Técnico Auxiliar del CONICET.

Tco. Quím. Carlos Morzilli, Técnico Auxiliar del CONICET.

Tco. Quím. Osvaldo Sindoni, Técnico Auxiliar del CONICET.

Tco. Quím. Pedro L. Pessi, Técnico Asociado del CONICET (planta permanente CIC).

Tco. Quím. Mónica Damia, planta permanente CIC.
Tco. Quím. Miguel Angel Roca, planta permanente CIC.
Tco. Quím. Rubén Daniel Sánchez, Técnico Asistente del CONICET (planta permanente CIC).
Sr. Mario Manuel Cámara, planta permanente CIC.
Sr. Angel Mario Zuppa, Artesano Principal del CONICET (planta permanente CIC).
Sr. Eduardo Félix Villegas, planta permanente CIC.

Altas en la categoría, en 1980: Tcos. Qcos. Pedro Luis Pessi y Rubén Daniel Sánchez (CONICET); Tcos. Qcos. Rodolfo R. Iasi, Raúl H. Pérez, Mónica Damia y Miguel A. Rocca (CIC); Sres. Mario M. Cámara y Eduardo F. Villegas (CIC).

Bajas en la categoría, en 1980: Tco. Quím. Mario A. Presta (CONICET).

2.4 Personal Administrativo

Sra. Dora Liliana Aguirre, planta permanente CIC y subsidio CONICET.
Sr. Pablo E. Bolzán, subsidio CONICET.

Altas en la categoría, en 1980: Sra. Dora L. Aguirre (CIC).

Bajas en la categoría, en 1980: ----

2.5 Personal de servicios auxiliares:

Sr. Agustín Garriador, auxiliar de Planta Piloto, planta permanente CIC y subsidio CONICET.
Sr. Juan Francisco Pintos, chófer, planta permanente CIC.
Sr. Manuel Enrique Augusto, auxiliar de Planta Piloto, subsidio CONICET.
Sr. Telésforo Fernández, auxiliar de laboratorio, planta permanente CIC y subsidio CONICET.
Sr. Claudio Abel Ruiz, auxiliar de laboratorio, planta permanente CIC.

Altas en la categoría, en 1980: Sr. Abel Ruiz y Sr. Juan F. Pintos (CIC).

Bajas en la categoría, en 1980: ----

3.- BECARIOS

3.1 Internos:

Lic. Mirta Elena Stupak y Lic. Matilde Trivi de Mandri, Becarias de Perfeccionamiento del CONICET hasta el 31-8-80; Director de Beca Dr. Ricardo O. Bastida, Area Incrustaciones Biológicas.

Altas en la categoría, en 1980: ----

Bajas en la categoría, en 1980: Lic. M. Trivi y M. Stupak.

3.2 Externos:

3.3 De otros organismos del país:

3.4 De otros países:

4.- INFRAESTRUCTURA

4.1 Locales:

1 Local para Dirección del Centro.....	30 m ²
1 Local para Secretaría Administrativa del Centro.	24 m ²
1 Local reservado para nueva ubicación de Dirección y Secretaría.....	80 m ²
1 Local para ensayos acelerados de pinturas.....	24 m ²
2 Locales para planta piloto.....	85 m ²
TOTAL DE LOCALES.....	243 m ²

4.2 Laboratorios:

3 Laboratorios Area Estudios Electroquímicos.....	200 m ²
3 Laboratorios Area Propiedades Fisicoquímicas de Películas de Pinturas.....	100 m ²
3 Laboratorios Area Propiedades Protectoras de Películas de Pintura.....	155 m ²
3 Laboratorios de Control, Area Planta Piloto.....	70 m ²
1 Laboratorio Area Incrustaciones Biológicas.....	30 m ²
4 Laboratorios para Espectrofotometría, Absorción Atómica y Cromatografía.....	140 m ²
1 Laboratorio Espectrografía.....	45 m ²
3 Laboratorios Qca. Analítica Gral. y Servicios conexos.....	210 m ²
5 Laboratorios a refaccionar, no asignados.....	150 m ²
TOTAL DE LABORATORIOS..	1.100 m ²

4.3 Talleres y Depósitos:

1 Taller para preparación de superficies y pintado de probetas (a pincel y soplete).....	30 m ²
--	-------------------

2 Depósitos de materias primas y materiales....	60 m ²
1 Depósito de Drogas:.....	<u>50 m²</u>
TOTAL DE TALLERES Y DEPOSITOS..	140 m ²

4.4 Servicios Generales:

1 Local para Documentación Científica.....	18 m ²
1 Local para Servicio de Computación.....	<u>30 m²</u>
TOTAL DE SERVICIOS GENERALES....	48 m ²

Lo enumerado precedentemente corresponde a 37 locales con un total de 1530 m², lo que significa un incremento de 907 m² con respecto al año anterior, consecuencia de haber asignado la CIC al Centro superficies que anteriormente correspondieron al LEMIT.

Debe agregarse a lo anterior pasillos de circulación, baños y la Sala de Conferencias, de uso común a varios Centros.

Los locales incorporados, muchos de ellos en muy malas condiciones, están siendo refaccionados (mesadas, pisos, campanas, instalación eléctrica, gas, aire, agua) con partidas de la CIC y del CONICET.

4.5 Equipamiento principal disponible:

Weather Ometer Atlas Sunshine Arc
 Weather Ometer Atlas Xenon Test
 Espectrofotómetro de infrarrojo Perkin Elmer 125.
 Espectrofotómetro infrarrojo Beckman Modelo 4260, rango 4000 a 200 cm⁻¹, con accesorios.
 Espectrofotómetro ultravioleta-visible, marca Beckman, Mod. D.U.
 Espectrofotómetro ultravioleta-visible, marca Metrolab, Mod. RC 250 UV.
 Espectrógrafo Jobin-Yvon a prisma de difracción con accesorios de procesamiento y lectura, marca Jarrell-Ash.
 Equipo de absorción atómica marca Jarrell-Ash, Mod. 82-519 y accesorios.
 Equipo polarógrafo Polarecord E-261 y accesorios.
 Computadora de mesa Olivetti Logos P-6060.
 Refractómetro tipo Abbé marca Galileo.
 Equipo para determinación de puntos de ebullición, de fusión y de escurrimiento, marca BUCchi.
 Puente digital, marca Gen-Rad.
 Electroscan 30, marca Beckman.
 Medidor digital de pH, marca Orion.

Fuente reguladora de corriente, marca R & S.
 Cámara de temperatura y humedad controlada.
 Cámaras de niebla salina (2) para ensayos de corrosión acelerados
 Balsas experimentales (2) para ensayo de pinturas marinas (fondeadas en Mar del Plata y en Puerto Belgrano).
 Molinos de bolas para la elaboración de pinturas (con ollas de 3 y 26 litros) en escala de laboratorio.
 Molino de bolas con recipiente de 400 litros para preparación de pinturas.
 Molinos de alta velocidad para preparación de pinturas, continuos, con motor de 5 HP y 2 HP.
 Dispersores Vortex de laboratorio con recipientes de 1,5 y 10 litros.
 Equipos para pintado sin aire comprimido (2), relaciones de presión 28:1 y 40:1, para aplicar a soplete pinturas tixotrópicas.
 Campana para pintado, con cortina de agua, superficie útil 4 m².
 Aparato Taber Abraser para desgaste de películas de pintura.
 Potenciostato y rampa de barrido L.Y.P.
 Osciloscopio de doble haz con capacidad para tres unidades enchufables.
 Sistema de medición simultánea de actividad-concentración de iones específicos.
 Medidores de brillo de películas de pintura (2), Photovolt Glossmeter y Hunter Lab.
 Rugosímetros con graficador para determinación de rugosidad de superficies diversas.
 Aparato para medida de tizado de películas de pintura.
 Medidores de espesores de diversos tipos (G. Electric, Leptoscop, etc.).
 Estereomicroscopio marca Dialux hasta 1200 X con equipamiento para fotografía.
 Lupas hasta 200 x (2).
 Microgranalladora.
 Baños termostáticos (3) de diversas características.
 Equipos fotográficos Fujica y Asahi Pentax con accesorios.
 Balanzas analíticas de precisión.
 Balanzas granatarias de precisión, hasta 30 kg.
 Colorímetro automático Gardner.
 Estufas y muflas de laboratorio.
 Aparatos para ensayos físicos de pinturas según normas IRAM, British Standards, Federal Specification, DIN, etc.

Todos los equipos mencionados se emplean tanto para investigaciones como en la realización de servicios para terceros. Su estado es muy bueno.

5.- INVESTIGACIONES

5.1 Estudios electroquímicos aplicados a problemas de corrosión y anticorrosión.

5.1.1 Director: Dr. Vicente F. Vetere

5.1.2 Objetivos:

Se intenta interpretar el comportamiento en servicio de superficies metálicas pintadas por medio del estudio del mecanismo de las reacciones químicas y electroquímicas que suceden en el sistema sustrato metálico/cubierta protectora/medio agresivo.

5.1.3 Personal interviniente:

Lic. en Química Roberto Romagnoli. Tco. Químico Carlos Popovsky y Tco. Químico Ricardo Obdulio Carbonari.

5.1.4 Grado de avance y metas alcanzadas:

Se ha estudiado, mediante determinaciones electroquímicas (curvas de polarización en estado transitorio) y medidas eléctricas de circuitos equivalentes tipo resistivos capacitivos (RC), el poder inhibidor y el efecto de barrera de pinturas marinas de alto espesor a base de caucho clorado. Se analiza la influencia de variables tales como tipo y contenido de pigmento anticorrosivo, composición del ligante, tipo de plastificante y diferentes esquemas de pintado. Se busca establecer la correlación entre los resultados de estas experiencias con los obtenidos con esquemas similares en balsa experimental.

Mediante curvas de polarización, análisis químico y difracción de rayos X se ha comenzado el estudio del mecanismo de acción anticorrosiva de pigmentos básicos tales como minio y litargirio, cuando están incorporados tanto a vehículos reactivos (oleoresinosos) como a vehículos no reactivos (resinas vinílicas, caucho clorado, etc.). Se ha determinado la naturaleza de los compuestos hierro-plomo formados y se propone un mecanismo que explica por qué el hierro adquiere pasividad.

Contribuyendo al estudio de los pigmentos empleados en pinturas antiincrustantes y dado que, con bastante frecuencia el óxido cuproso comercial empleado es inestable al medio ambiente, se trabaja en el desarrollo de técnicas industriales por vía química y electroquímica, prestando especial atención a los factores que permitan obtener un producto estable al aire húmedo.

5.2 Propiedades fisicoquímicas de películas de pintura

5.2.1 Director: Ing. Químico Alberto C. Aznar

5.2.2 Objetivos:

Se estudian las propiedades fisicoquímicas de los recubrimientos orgánicos mediante ensayos de laboratorio normalizados. Se busca correlacionar sus resultados con los del envejecimiento a la intemperie o acelerado en equipos especialmente adecuados a dicho fin y con la composición química de los pigmentos y resinas empleados en las formulaciones.

5.2.3 Personal interviniente:

Ing. Químico Ricardo A. Armas, Tco. Químico Carlos A. Morzilli y Tco. Químico Luis A. Iriarte.

5.2.4 Grado de avance y metas alcanzadas:

A fin de evaluar la capacidad anticorrosiva de diferentes pigmentos y vehículos, se prepararon formulaciones de pinturas y se realizaron ensayos de niebla salina y humedad con temperatura controlada. Simultáneamente se pintaron paneles, con distintos tipos de tratamiento de superficie, los que fueron expuestos en zona marina (Mar del Plata) y en zona semi industrial (La Plata), con el fin de hallar correlación entre los resultados de exposición en servicio y los resultados de los ensayos de laboratorio. Cumplido un período de dos años al exterior se evaluó el comportamiento de estas pinturas anticorrosivas.

Teniendo como referencia la experiencia anterior, se formularon pinturas anticorrosivas al agua, con el objeto de estudiar su capacidad inhibidora y se colocaron en las zonas anteriormente citadas, obteniéndose resultados satisfactorios hasta un año de exposición. Este período de tiempo no resulta suficiente para evaluar la capacidad protectora, pero ensayos acelerados de laboratorio hacen presumir muy buen comportamiento en servicio. Se ha logrado para este tipo de pinturas una optimización en la formulación y preparación de muestras y se ha conseguido mediante la incorporación de aditivos, evitar la oxidación de la superficie metálica durante la operación de pintado (medio acuoso).

Se está tratando de lograr un ciclo de envejecimiento acelerado mediante el equipo Xenon Test, que pueda ser correlacionado con el comportamiento exterior para pinturas esmalte sintéticas de fabricación nacional. Debido a problemas inherentes a la heterogeneidad en

las partidas de este tipo de pinturas, no se ha podido obtener esta correlación con productos comerciales. Es por ello que se trabaja sobre materiales preparados en el laboratorio.

5.3 Propiedades protectoras de películas de pintura.

5.3.1 Director: Ing. Químico Juan J. Caprari

5.3.2 Objetivos:

Se busca establecer las características que deben reunir los sistemas protectores anticorrosivos y antiincrustantes, destinados a prevenir el ataque de superficies metálicas en medios de alta agresividad. Se trabaja con formulaciones preparadas en escala de laboratorio, estudiándose simultáneamente la influencia de las variables de formulación y elaboración y el comportamiento en ensayos normalizados y en servicio.

5.3.3 Personal interviniente:

Lic. en Química Delia B. del Amo, Químico Miguel J. Chiesa, Tco. Químico Roberto D. Ingeniero, Tco. Químico Pedro Luis Pessi, Tco. Químico Jorge F. Meda, Tco. Químico Carlos A. Lasquibar y Sr. Angel Mario Zuppa.

5.3.4 Grado de avance y metas alcanzadas:

Se han estudiado propiedades inherentes a revestimientos de alto espesor para la protección anticorrosiva de carenas de barcos, utilizando como resina principal caucho clorado de 10 cP y como resina de carga parafina clorada 70%. Se han formulado muestras con alto contenido de sólidos, trabajando con una concentración de pigmento en volumen constante y evaluando la influencia del tipo y contenido de pigmento anticorrosivo y la composición del ligante en lo referente a las relaciones existentes entre sus componentes (resina principal-resina de carga-plastificante). Desde el punto de vista de la aplicación se ha encontrado la mezcla de solventes adecuada para una correcta pulverización, realizándose medidas reológicas mediante un viscosímetro Brookfield. De esta manera se determinaron valores tales como esfuerzo de corte, viscosidad plástica y aparente y coeficiente B de tixotropía; se han obtenido resultados promisorios al tener películas uniformes y libres de "sagging" (chorreado).

Paralelamente se han desarrollado pinturas bituminosas a base de la misma resina, evaluándose la influencia de variables tales como composición del ligante,

procedencia del "coal tar pitch", influencia del plastificante, del tipo de pigmentación y compatibilidad del material bituminoso con el caucho clorado. Se ha determinado el buen comportamiento de los sistemas que emplean "zinc rich primers" como imprimación y la excelente resistencia al medio agresivo de estos revestimientos.

En esta misma línea de trabajo se han estudiado pinturas vinílicas para línea de flotación, con y sin el agregado final de una capa de pintura antiincrustante y una serie adicional que fue sumergida en el momento de mayor intensidad de "fouling" en la zona. Como la dureza de la película en el momento de la inmersión es un factor determinante del poder protector y de la resistencia del esquema, se tienen así tres estados diferentes: uno con dos meses de secado antes de la fijación intensa, uno con 14 meses antes de la falla de la pintura antiincrustante y otro al que no se le ha dado el tiempo suficiente para que la película alcance una dureza adecuada. Se ha evaluado el comportamiento de composiciones a base de tetroxicromato de cinc, con diferente contenido de pigmento en volumen (PVC 20, 25, 30 y 35), completándose el esquema protector con el empleo de pinturas intermedias y de terminación. Estas últimas fueron formuladas especialmente para cada caso particular. En los trabajos mencionados precedentemente se ha empleado la estadística en forma de diseño factorial, ajustando el método empleado en trabajos anteriores, lo que ha permitido la evaluación más rápida y exacta de resultados, empleando esquemas de trabajo donde, como en estos casos, interviene un gran número de muestras.

El proceso de cálculo de un número grande de muestras se hace largo y tedioso por lo que se ha procedido al diseño de un programa para uso en pequeñas computadoras (tipo Olivetti Logos P-6060), al que se ha dotado de diferentes variantes de cálculo. A partir de una formulación dada, se puede determinar su composición porcentual (en peso y volumen), composición de la película formada (en peso y volumen) y datos tales como concentración del pigmento en volumen, contenido de sólidos en volumen, densidad teórica, etc.

Se estudian las propiedades de revestimientos para intemperie destinados a proteger la superestructura de barcos, ensayándose composiciones a base de diferentes ligantes (vinílicos, caucho clorado, resinas fenólicas), - prestando especial atención al estado de la superficie de base y a su repercusión sobre el esquema de pintado.

Dentro del mismo tema, se ha iniciado un trabajo sobre las propiedades que deben reunir las películas de barniz para su empleo sobre superficies de madera. Se han elaborado resinas alquídicas con diferentes aceites vegetales (lino, tung, ricino deshidratado y combinaciones de ellas), poniendo a punto el método de obtención del monoglicérido y desarrollando curvas que permiten observar las variaciones de viscosidad e índice de acidez en función del grado de avance de la reacción. Además, con los valores de índice de saponificación obtenidos, se calcula el porcentaje de esterificación en función del tiempo de proceso, lo que da una idea del rendimiento de la reacción.

5.4 Estudios en planta piloto

5.4.1 Director: Ing. Químico Carlos A. Giúdice

5.4.2 Objetivos:

Investigación y desarrollo de formulaciones anticorrosivas, antiincrustantes y de línea de flotación, para uso en embarcaciones de guerra o mercantes, de larga vida útil, preparadas en escala de planta piloto o semi-industrial.

5.4.3 Personal interviniente:

Ing. Químico Juan C. Benítez, Tcos. Químicos Osvaldo Sindoni y Néstor Sánchez, Señores Agustín Garriador y Manuel E. Augusto.

5.4.4 Grado de avance y metas alcanzadas

En las investigaciones sobre pinturas antiincrustantes en escala de planta piloto se ha considerado en particular la influencia de la distribución de tamaño de partícula sobre la eficiencia tóxica. Se pretende obtener pinturas antiincrustantes de máxima bioactividad elaborando estos productos con óxido cuproso de diferente granulometría. Para tal fin se realizó la dispersión y molienda del óxido cuproso en molino de bolas de características operativas perfectamente definidas. Los diferentes tiempos de residencia en el molino produjeron diferente tamaño de partícula, evaluado éste por técnicas microscópicas. La elaboración de las muestras experimentales se realizó por dispersión del tóxico, en diferentes proporciones, en ligantes del tipo oleorresinoso y caucho clorado. Las muestras fueron aplicadas en paneles que se expusieron en la balsa experimental de la Base Naval Puerto Belgrano.

Otro aspecto considerado se relaciona con el hecho de que la preparación de pinturas antiincrustantes experimentales, en escala de laboratorio, se realiza

habitualmente en molino de bolas. Actualmente existen equipos continuos de alta velocidad, económicamente más eficientes en el tratamiento de sustancias que involucran procesos de dispersión, homogeneización, defloculación y mezcla por vía húmeda. El objetivo de esta línea de investigación está orientado a especificar las características operativas de estos equipos, con el fin de determinar en qué condiciones deben ser elaboradas las pinturas antiincrustantes para obtener productos de bioactividad similar a la lograda en molinos de bolas. Se colocaron en balsa experimental paneles correspondientes a pinturas oleorresinosas preparadas en molino continuo, con diferentes tiempos de residencia, con el propósito de reproducir la eficiencia de la misma pintura preparada en un molino de bolas de características operativas conocidas.

Con relación al plastificante se han iniciado estudios sobre la posibilidad de empleo de nuevas sustancias. Debe hacerse notar que en la preparación de una pintura antiincrustante se utiliza resina colofonia - que proporciona una película excesivamente soluble, quebradiza y poco adherente; por ello se la plastifica con el empleo de aceites o barnices. Hasta ahora en nuestras experiencias se ha utilizado un barniz oleorresinoso (fenólico), de satisfactoria eficiencia pero de compleja preparación. Es por lo tanto importante encontrar un reemplazante de dicho barniz fenólico, que permita el control de la solubilización de la matriz en forma igualmente eficiente. La incorporación de estas sustancias debe ser cuidadosamente estudiada tanto en lo referente a la proporción como a sus propiedades, por cuanto en determinadas condiciones podría llegar a obtenerse una película de dureza y/o de solubilidad no adecuadas, no alcanzando la solubilización del tóxico los valores deseados. Se han formulado y preparado pinturas antiincrustantes plastificadas con difenilo clorado, coal tar-aceite de tung y con ácido oleico con diferentes relaciones resina/plastificante. También estos productos se ensayan en la balsa experimental de Puerto Belgrano.

La búsqueda permanente de pinturas antiincrustantes más eficaces ha conducido al empleo de tóxicos a base de estaño y de plomo, los cuales están combinados a radicales orgánicos. El objetivo principal de este trabajo es el de establecer la eficacia de formulaciones con compuestos organoestánnicos y organoplúmbicos (óxido de tributil-estaño, fluoruro de tributil-estaño y fluoruro de trifenil-estaño). Se han formulado, en base a la búsqueda bibliográfica precedentemente realizada, una serie de pinturas cuyos ensayos preliminares se están realizando

en laboratorio y balsa experimental.

También, en lo que respecta a la protección antiincrustante de carena de embarcaciones, se está estudiando la eficacia de pinturas de alto espesor formuladas a base de caucho clorado. Se busca obtener una película seca de 80-100 μm por mano, reduciendo así el número de aplicaciones para alcanzar el espesor final requerido. Las pinturas fueron preparadas utilizando caucho clorado de 10 cP y diversos plastificantes, logrando productos aptos para ser aplicados con soplete sin aire comprimido.

En lo que respecta a la investigación y desarrollo de pinturas anticorrosivas para carena de embarcaciones se continúa con el estudio de esquemas protectores buscando obtener productos de larga vida útil a fin de reducir los períodos entre carenados. Con respecto a este tema se han estudiado diversos parámetros de formulación, ajustando las relaciones caucho clorado-plastificante, influencia del tipo de pigmento y su volumen en la pintura con el fin de lograr productos aptos para ser aplicados sobre superficies adecuadamente preparadas. Se efectuó un estudio de los diferentes métodos de limpieza que pueden ser utilizados en diques de carena y se espera realizar la aplicación en servicio cuando los recursos destinados para dicho fin y la permanencia de las embarcaciones en dique así lo permitan.

5.5 Análisis orgánico de materias primas para pinturas, productos elaborados y películas aplicadas.

5.5.1 Director: Lic. Raúl L. Pérez Duprat y Dr. Vicente J.D. Rascio

5.5.2 Objetivos:

Estudio e identificación de las materias primas empleadas en la elaboración de cubiertas protectoras (aceites, resinas, elastómeros, etc.) y estudio de las modificaciones que se producen como consecuencia de los procesos involucrados o del envejecimiento acelerado de la película.

5.5.3 Personal interviniente:

Tco. Químico Antonio Salvador Padula

5.5.4 Grado de avance y metas alcanzadas:

Desde el punto de vista de la aplicación de técnicas espectrofotométricas en el estudio del proceso de deshidratación del aceite de ricino, se analiza la incidencia de las diferentes variables involucradas. Se aplica un diseño estadístico, considerando las si-

guientes variables: tipo de catalizador, temperatura, agitación, tiempo, capacidad del reactor y caudal del gas inerte que circula. Por los métodos descriptos se determinan, a lo largo del proceso, índice de iodo, de hidroxilo, de acidez, de refracción, viscosidad y espectro en el UV e IR. Se busca reemplazar con métodos espectrográficos las determinaciones químicas citadas anteriormente.

Con la aplicación de técnicas espectrofotométricas a los procesos de polimerización de aceites vegetales y elaboración de barnices y vehículos para pinturas y sobre la base de conceptos similares a los mencionados precedentemente, se estudia la evolución de composición de sustancias orgánicas durante los procesos de polimerización o durante las reacciones que tienen lugar en la transformación de las mismas en ligantes para pinturas. Se reemplazará mediante estas técnicas y con una precisión mayor, la determinación habitual de índice de acidez, índice de iodo y viscosidad, que requieren mucho mayor tiempo para su realización y son de menor precisión.

5.6 Estudios sobre incrustaciones biológicas y biodeterioro en medio marino.

5.6.1 Director: Dr. Ricardo O. Bastida (INIDEP), por convenio.

5.6.2 Objetivos:

Estudio de las condiciones hidrológicas y biológicas de puertos argentinos. Estudio de la acción de deterioro que los organismos incrustantes ("fouling") provocan sobre las superficies sumergidas, flotantes o fijas. Aspectos relativos a los organismos vegetales y animales más importantes de las zonas consideradas.

5.6.3 Personal interviniente:

Lic. Matilde Trivi de Mandri (hasta el 31-8-80) y Lic. Mirta Elena Stupak.

5.6.4 Grado de avance y metas alcanzadas:

Se han completado estudios sobre la población de *Balanus amphitrite* de Puerto Belgrano, en los que se ha considerado esta especie en particular por sus características de resistencia a los tóxicos de las pinturas antiincrustantes y por el hecho de que una vez fijada, su base calcárea se incrusta en la película de pintura deteriorándola y favoreciendo así los procesos de corrosión localizada del metal de base.

El estudio de las comunidades incrustantes de Puerto Quequén está vinculado con la acción perjudicial que los organismos del "fouling" producen sobre los sistemas de refrigeración de la Central Termoeléctrica que la Dirección de la Energía de la Provincia de Buenos Aires (DEBA), tiene en dicho lugar. Es de particular relevancia la circunstancia de que hasta la fecha de su iniciación no se había realizado en el país ningún estudio sobre el tema, ni tampoco existían antecedentes sobre la sistemática y ecología de las comunidades bentónicas de la zona citada, ni sobre las condiciones hidrológicas generales de este puerto, que presenta como característica el aporte de agua dulce del Río Quequén, que modifica permanentemente la salinidad. Se correlaciona la presencia de larvas de organismos incrustantes en la masa de agua con los procesos de fijación de los mismos, sobre sustratos artificiales ubicados a diferentes niveles de profundidad, obteniéndose muestras de "fouling", para establecer su ciclo de fijación. Se ha establecido hasta el presente dicho ciclo para diferentes Celenterados, Moluscos, Anélidos, Crustáceos, Briozoos y Tunicados, así como también las fluctuaciones que tienen lugar en la biomasa de las comunidades incrustantes.

Los estudios sobre organismos de alta resistencia tóxica involucran, en primer término, la biología, ecología y cultivo en laboratorio de especies del género Enteromorpha (Algae, Chlorophyta). Su importancia entre las comunidades incrustantes reside fundamentalmente en los roles que cumplen en las sucesivas etapas de la comunidad, comenzando con una dominante de Diatomeas (modifican las características físicas y químicas del sustrato y constituyen el alimento de los primeros integrantes faunísticos del "fouling"), para continuar luego con el desarrollo de Algas de mayor tamaño. Las Clorofitas (entre ellas Enteromorpha) se ubican principalmente en los niveles superiores de los objetos sumergidos, es decir en las zonas de mayor iluminación. En el caso particular de las embarcaciones, afectan fundamentalmente la línea de flotación del navío, por lo que el conocimiento de sus características, modo de fijación y resistencia tóxica son fundamentales para el desarrollo de pinturas antiincrustantes eficaces en dicho nivel.

En la misma línea de investigaciones se

incluye el estudio sobre biología, ecología y cultivo en laboratorio de Polydora ligni (Annelida, Spionidae), donde se considera todo lo relativo a la biología de este poliqueto, que se muestra particularmente agresivo en las experiencias con pinturas antiincrustantes, apareciendo (aún cuando débilmente fijado) sobre muestras cuya efectividad y bioactividad ha sido comprobada en experiencias anteriores. Se ha estudiado todo lo referente a la ubicación sistemática de esta familia, así como de sus subfamilias y géneros. Se ha considerado su biología y ecología, incluyéndose el habitat, morfología, reproducción y desarrollo de las Spionidae. La segunda parte de este trabajo, que también se ha iniciado, incluye el desarrollo larval y cultivo de ejemplares obtenidos en la zona de Mar del Plata y en Mar Chiquita.

6.- DOCENCIA

6.1 Cursos dictados

6.1.1 Cursos regulares

Asociación Química Argentina: Curso de "Corrosión y Protección", Buenos Aires, noviembre de 1980. Dr. V. Rascio e Ings. Quím. J.J. Caprari y C.A. Giúdice. Participaron además investigadores del INIFTA, CNEA y UNLP.

6.1.2 Cursos de Postgrado

6.1.3 Coloquios

Jornadas de Corrosión y Protección, Bahía Blanca, junio de 1980, Universidad Tecnológica Nacional, con el auspicio del SENID (Programa ECOMAR). En colaboración, con los Dres. J. Podestá (INIFTA), J. R. Galvele (CNEA), B. R. de Meybaum (CITEFA) y V. Rascio (CIDEPINT). Versó sobre mecanismos básicos de corrosión, corrosión por picado y corrosión bajo tensiones, corrosión microbiológica y pinturas.

6.1.4 Seminarios

1er. Seminario Interno sobre "Pinturas y Revestimientos Protectores", La Plata, CIDEPINT, diciembre de 1980. Se desarrollaron los siguientes temas: Aplicación de técnicas electroquímicas al estudio

de propiedades de películas de pintura (Dr. V. Vetere).
Pinturas anticorrosivas al agua (Ing. Quím. A. C. Aznar).
Sistemas de pinturas; control de aplicación; control de calidad (Ing. Quím. R. Armas).
Pinturas anticorrosivas (Ing. Quím. C. A. Giúdice).
Pinturas antiincrustantes (Ing. Quím. J. C. Benítez).
Reología de pinturas (Lic. B. del Amo e Ing. Quím. J. J. Caprari).
Preparación de superficies para pintar (Ing. Quím. J. J. Caprari).
Aplicación de pinturas (Ing. Quím. J. J. Caprari).
Técnicas espectrométricas; aplicación al análisis de pinturas (Lic. R. Pérez Duprat).
Espectrometría de absorción atómica (Tco. Quím. R. Iasi).

7.- TESIS

7.1 De licenciatura

7.2 De doctorado

Lic. Beatriz del Amo, sobre Propiedades de pinturas para uso naval (en ejecución).

8.- CONGRESOS Y REUNIONES CIENTIFICAS

8.1 Organizados por el Instituto

8.2 Participación en Congresos en el país

8.2.1 XI Jornadas sobre Ciencias de la Ingeniería Química y Química Aplicada, Buenos Aires, agosto de 1980.
Se presentaron los trabajos:

- "Ensayos en servicio de pinturas antiincrustantes; formulaciones basadas en caucho clorado" (V. Rascio, C.A. Giúdice, J.C. Benítez y M.A. Presta); Relator C.A. Giúdice.
- "Influencia del tipo y contenido de pigmentos inhibidores solubles sobre el comportamiento de los shop-primers". B. del Amo, J.J. Caprari, M.J. Chiesa y R.D. Ingeniero. Relator: B. del Amo.

8.2.2 III Seminario Nacional sobre Técnicas de Análisis por Rayos X, La Plata, octubre de 1980:

- "Análisis por fluorescencia de rayos X de elementos mayoritarios y trazas en arcillas de la Prov. de Buenos Aires" (A.M. Iñíguez, IMSEC; J.F. Meda, CIDEPINT; P.E. Zalba, CETMIC). Relator A. Iñíguez.
- "Comparación de algoritmos propuestos como curvas de calibración en AFRY" (R. Mainardi, IMAF; M. Rubio, IMAF; J.F. Meda, CIDEPINT). Relator J.F. Meda.

8.2.3 2as. Jornadas Químicas Bonaerenses, La Plata, diciembre de 1980:

- "Investigación y desarrollo en formulaciones anti-incrustantes para la protección de carenas de embarcaciones" (V. Rascio, C.A. Giúdice y J.C. Benítez). Relator, J.C. Benítez.
- "Ensayos en servicio de pinturas antiincrustantes a base de caucho clorado" (V. Rascio, C.A. Giúdice, J.C. Benítez y M. Presta). Relator, C.A. Giúdice.

8.3 Participación en Congresos en el exterior.

8.3.1 V International Congress on Marine Corrosion and Fouling, Barcelona, España, mayo de 1980:

- "Preliminary ships'trials of chlorinated rubber antifouling paints" (V. Rascio, C.A. Giúdice, J.C. Benítez y M. Presta). Relator, V. Rascio.
- "Efecto del ensayo de inmersión alternada sobre los sistemas anticorrosivos marinos de alta resistencia" (J.J. Caprari, M. Morcillo y S. Feliú). Relator, J.J. Caprari.
- "Sistemas vinílicos de alto espesor para la protección anticorrosiva de carenas de barcos" (J.J. Caprari, B. del Amo, H. Rodríguez Presa y V. Rascio). Relator, J.J. Caprari.
- "Estudios ecológicos preliminares sobre las comunidades incrustantes de Puerto Quequén, Argentina" (G. Brankevich y R. Bastida). Relator, R. Bastida.
- "Ecological aspects of marine fouling at the port of Mar del Plata, Argentina" (R. Bastida, M. Trivi, V. Lichtschein y M. Stupak. Relator, R. Bastida.

8.3.2 18 Sesión Plenaria del Comité International Permanent

pour la Recherche sur la Préservation des Matériaux en Milieu Marin, Barcelona, España, mayo 1980:

- "Exposition sur le Programme de Recherches Coopératives du CIDEPINT". Relator, V. Rascio.

8.3.3 I Congreso Panamericano de Ingeniería Oceánica, México D.F., octubre de 1980.

Se remitió el trabajo:

- "Investigación y Desarrollo sobre pinturas anticorrosivas y antiincrustantes" (V. Rascio, C.A. Giúdice y J.C. Benítez).

9.- OTRAS ACTIVIDADES

9.1 Distinciones honorarias

El Director del Centro, Dr. Rascio, continuó, durante 1980, representando al Instituto ante el Comité International Permanent pour la Recherche sur la Préservation des Matériaux en Milieu Marin (COIPM).

El Dr. Rascio continuó actuando, durante 1980, como miembro del Comité Argentino de Ingeniería de los Recursos Oceánicos (CAIRO) del CONICET.

El Dr. Rascio, el Ing. Caprari y el Ing. Giúdice colaboraron en el Estudio Internacional Comparado sobre Organización y Rendimientos de las Unidades Científicas (ICSOPRU).

El Sr. Jorge F. Meda fue designado Miembro del Comité Organizador del III Seminario Nacional sobre Técnicas de Análisis por Rayos X, por resolución de la CIC.

El Ing. A.C. Aznar fue designado Miembro adherente del Comité Luminotécnico Argentino.

El Dr. V. Rascio fue designado miembro del Comité Científico del V International Congress on Marine Corrosion and Fouling (España, mayo de 1980).

9.2 Colaboraciones

9.2.1 Se colaboró con investigadores del INIFTA, CITEFA y CNEA en la preparación de un "Manual Ecomar de Corrosión y Protección", con apoyo del SENID (Servicio Naval de Investigación y Desarrollo).

9.2.2 El Area Química Analítica colaboró en trabajos de investigación con la Dra. Patricia Zalba realizando los análisis químicos de muestras de arcillas de la provincia de Buenos Aires, material

que forma parte del trabajo titulado "Clasificación Geológica y Genética de Yacimientos de Arcillas de la Provincia de Buenos Aires". La autora del trabajo es miembro de la Carrera del Investigador de la CIC. Dicho trabajo se encuentra en la etapa de redacción final.

9.2.3 Apoyo a Centros de Investigación dependientes de la CIC por intermedio del Area Química Analítica.

La colaboración prestada al Area Tecnología Metalúrgica del LEMIT consistió en el control analítico de la composición química de los elementos carbono, silicio, manganeso y magnesio en las distintas coladas como así también los elementos primarios de aleaciones madres que se incorporaron. El título del trabajo es: "Temple de fundiciones ferríticas con grafito esferoidal" (Lic. S. Allende, Ing. H. Dall'ò e Ing. J. Sikora pertenecientes el primero al LEMIT y los dos últimos a la Universidad Nacional de Mar del Plata), este trabajo fue presentado para su publicación a la Revista "Traitement Thermique" de París, Francia. Estos mismos autores se encuentran desarrollando un nuevo trabajo de investigación titulado "Templabilidad en Fundiciones Nodulares Ferríticas"; en este trabajo el aporte del Area Química Analítica consiste en la determinación de la composición química básica de los materiales empleados para los estudios y en especial de los elementos aleantes cobre y cromo, por espectrometría de absorción atómica aplicando una técnica de medida estudiada por dicha Area.

9.2.4 Colaboración en la realización de trabajos calificados a terceros, por intermedio del Area Química Analítica.

La empresa Petroquímica General Mosconi ha solicitado al LEMIT asesoramiento para la "Determinación de las causas de fragilidad de elementos del Horno A-301"; se ha colaborado efectuando los análisis químicos de las muestras de aceros inoxidables del tipo 347 y CF-8C.

9.2.5 Apoyo en la ejecución de trabajos de investigación a miembros de la Carrera del Investigador Científico de la CIC.

El Dr. A. Salibian, Investigador del Instituto de Biología de la Reproducción y Desarrollo Embriionario de la Universidad Nacional de Lomas de Zamora, miembro de la Carrera del Investigador

Científico de la CIC, ha recurrido al Area Química Analítica del Centro solicitando la determinación de sodio, potasio, magnesio y calcio en materiales biológicos por espectroscopía de absorción atómica, trabajo que actualmente se encuentra en su faz final.

9.3 Visitantes del país y del extranjero

Sr. Constantin Petrescu, M. & T. Chemicals Int.
Sr. J.C. Bluhm, Covermar S.A.
Ing. Mario A. Cataldi, Covermar S.A.
Dr. Ing. Attilio Travalloni, Cobrapi Projetos Industriais, Brasil.
Eng. Edir Alves Evangelista, Grupo de Apoio à Transferencia de Tecnología Explícita, Brasil.
Sr. Abel G. Gutiérrez, Simko S.A.
Sr. Néstor Plante, Colorín S.A.
Ing. Daniel Smid, Arquimex S.A.C. e I.
Ing. Gustavo A. von Euw, Sidercolor-Serviacero S.A.
Sr. José L. Tyrlík, Magdalux S.A.I.C.
Arq. Jorge Perrotta, Procasa Argentina Viviendas Industrializadas S.A.
Sr. Néstor R. Scremin, Ministerio de Hacienda y Economía-Subsecretaría de Industrias-Provincia de Santa Fe.
Ing. Norberto El Scheps, Compañía del Instrumental Científico S.C.A.
Sr. Jorge Néstor Higuera, Lab. Bagó S.A.
Sr. Jorge Santiago Ruppel, Diagnóstica S.A.
Ing. Juan J. Verri, Philips Argentina S.A.
Ing. Fernando Ostrovsky, TECKLA Ingeniería S.R.L.
Lic. María Cristina Chávez, Dirección de la Energía de la Provincia de Buenos Aires.
Sr. Carlos P. Ferrarese, Química Balmor S.R.L.
Téc. Héctor Ihasz, Dto. Técnico Metales IDIART S.A.I.C.I. A.F.
Dr. José Olabe, Universidad de Lomas de Zamora.
Lic. Marta Ramírez, Facultad de Ciencias Naturales y Museo, Universidad Nacional de La Plata.

9.4 Conferencias

9.5 Otras actividades

9.5.1 El Lic. Pérez Duprat y el Técnico A.S. Padula asistieron al curso sobre "Principios y Métodos en la Analítica de Polímeros", parte I, dictado en el INIFTA por el Dr. R. V. Figini.

9.5.2 El Tco. Quím. R. Iasi asistió al curso sobre "Absor-

ción Atómica" dictado en el Centro de Investigaciones Toxicológicas por el Dr. C.A. Gotelli.

9.5.3 El Ing. Quím. J.J. Caprari realizó visitas a centros de investigación y fábricas de equipos y materias primas para la industria de la pintura en Madrid y Barcelona (España). Subsidio CONICET.

9.5.4 El Dr. V. Rascio realizó visitas al Departamento Corrosión del Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (Madrid, España) y al Laboratoire de Recherches sur les Peintures et Vernis, dependiente del CNRS (Thiais, Francia). Subsidio CIC.

10.- TRABAJOS REALIZADOS Y PUBLICADOS

10.1 Trabajos publicados en el período y que han sido realizados anteriormente (12)

Comportamiento de pinturas antiincrustantes oleorresinosas en servicio y en balsa experimental. V. Rascio, C.A. Giúdice, J.C. Benítez y M.A. Presta. Corrosión y Protección, 11 (2), 23, 1980.

Study of variables which affect dispersion of antifouling paints in ball mills. C.A. Giúdice, J.C. Benítez, V. Rascio and M.A. Presta. J. Oil Col. Chem. Assoc., 63 (4), 153, 1980.

Sistemas anticorrosivos vinílicos de alto espesor para la protección de carenas de barcos. J.J. Caprari, B. del Amo, H. Rodríguez Presa y V. Rascio. Proceedings del V Congreso Internacional de Corrosión Marina e Incrustaciones, Barcelona, España, I, 469, 1980.

Efecto del ensayo de inmersión alternada sobre los sistemas anticorrosivos marinos de alta resistencia. J.J. Caprari, M. Morcillo y S. Feliú. Proceedings del V Congreso Internacional de Corrosión Marina e Incrustaciones, Barcelona, España, I, 453, 1980.

Preliminary ships' trials of chlorinated rubber antifouling paints. V. Rascio, C.A. Giúdice, J.C. Benítez and M. Presta. Proceedings del V Congreso Internacional de Corrosión Marina e Incrustaciones, Barcelona, España, II, 321, 1980.

Ecological aspects of the marine fouling at the port of Mar del Plata. R. Bastida, M. Trivi, V. Lichtschein and M. Stupak. Proceedings del V Congreso Internacional de Corrosión Marina e Incrustaciones, Barcelona, España, II, 299, 1980.

- Estudios ecológicos preliminares sobre las comunidades incrustantes de Puerto Quequén (Argentina). R. Bastida y G. Brankevich. Proceedings del V Congreso Internacional de Corrosión Marina e Incrustaciones, Barcelona, España, 11, 113, 1980.
- Corrosión en aleación de aluminio tipo 6000. V. Vetere y S. Allende. Revista Iberoamericana de Corrosión y Protección, 11 (4), 33, 1980.
- Pinturas de protección temporaria. III. Variables de composición que afectan el comportamiento de las formulaciones a base de polvo de cinc. B. del Amo, J.J. Caprari, V. Rascio y M.J. Chiesa. CIDEPINT-Anales, 1, 1980.
- Evaluación del comportamiento de barnices para exterior y de uso marino de acuerdo con la Norma IRAM 1228. J.J. Caprari, M.J. Chiesa, B. del Amo y R.D. Ingeniero. CIDEPINT-Anales, 153, 1980.
- La fijación de fouling en el Puerto de Mar del Plata, período 1976/77. M.E. Stupak, R.O. Bastida y P.J. Arias. CIDEPINT-Anales, 173, 1980.
- Evaluación de la relación $Cu^0/Cu_2O/CuO$ en las diferentes etapas de preparación de una pintura antiincrustante. C.A. Giúdice, B. del Amo y J.C. Benítez. CIDEPINT-Anales, 253, 1980.

10.2 Trabajos realizados en el período y que han sido publicados o aceptados para su publicación (4).

- Determination of metallic copper, cuprous oxide and cupric oxide during the manufacture and storage of antifouling paints. C.A. Giúdice, B. del Amo y J.C. Benítez. Aceptado para su publicación en J. of the Oil and Colour Chemists' Association, Enero 1981.
- Influence of the type and content of soluble corrosion-inhibitive pigments on the behaviour of shop-primers. B. del Amo, J.J. Caprari, M.J. Chiesa y R.D. Ingeniero. Aceptado para su publicación en J. of the Oil and Colour Chemists' Association, Marzo 1981.
- Study on the behaviour of zinc in different mediums. V. Vetere y M.I. Florit. Remitido para su publicación en J. of the Oil and Colour Chemists' Association.
- Chlorinated rubber anticorrosive and antifouling paints for the protection of underwater surfaces. V. Rascio, C.A. Giúdice y J.C. Benítez. Aceptado para su publicación en los Proceedings del 8° Congreso Internacional de Corrosión Metálica (Mainz, Alemania, setiembre de 1981).

10.3 Trabajos terminados y no enviados todavía para su publicación (10).

Programa de computación para el cálculo de fórmulas de pinturas. J.J. Caprari y J.F. Meda.

Sistemas anticorrosivos marinos a base de caucho clorado-coal-tar pitch. J.J. Caprari.

Sistemas de alto espesor a base de caucho clorado para aplicación a soplete sin aire comprimido. J.J. Caprari.

Influencia del empleo de caucho clorado sobre las propiedades de pinturas anticorrosivas para carena. C.A. Giúdice, J.C. Benítez y V. Rascio.

Ensayos acelerados y en servicio de pinturas anticorrosivas. A.C. Aznar y R. Armas.

Introducción al estudio de sistemas anticorrosivos en fase acuosa. A.C. Aznar y R. Armas.

Estudios sobre galvanostegia: cobre, níquel, cromo. V. Vetere.

Determinación de las condiciones de funcionamiento de algunos baños electrolíticos. V. Vetere.

Estudio de los procesos de epibiosis del Puerto de Mar del Plata. R. Bastida y M. Trivi.

En relación con la colaboración que prestó el Area Química Analítica (ex-LEMIT), pueden mencionarse los siguientes trabajos:

Análisis espectroquímico de aluminio y aleaciones. J.P. Sosa (colaborador ad-honorem).

Alofanos de suelos del Noroeste de la Provincia de Buenos Aires (C. Cortelezzi, R.R. Iasi y R.H. Pérez).

10.4 Informes y memorias técnicas (1)

Manual Ecomar de Corrosión y Protección, SENID, 1981. J. J. Podestá y A.J. Arvía (INIFTA), J.R. Galvele y C. Semino (CNEA), B.R. de Meybaum (CITEFA), V. Rascio, C.A. Giúdice y J.J. Caprari (CIDEPINT) y R. Bastida y V. Lichtschein de Bastida (INIDEP). Como coordinador de la tarea actuó el Dr. V. Rascio (CIDEPINT).

El manual incluye capítulos sobre fundamentos de los procesos de corrosión, control de corrosión, ataque localizado, aleaciones resistentes a la corrosión, corrosión microbiológica, acción de las incrustaciones biológicas o "fouling", pinturas, pinturas anticorrosivas, pinturas antiincrustantes, preparación de superficies, aplicación de pinturas, recubrimientos de protección temporaria y elección de colores.

10.5 Patentes, desarrollo y certificado de aptitud técnica.

No se realizaron durante el año 1980.

10.6 Comunicaciones.

No se realizaron durante el año 1980.

10.7 Libros

10.8 Revista-Boletín

El Centro editó en 1980, un tomo de CIDEPINT-Anales, que incluyó ocho trabajos de investigación y una nota técnica, además de la Memoria 1979 del Instituto.

10.9 Citas en World Surface Coating Abstracts (WSCA) y otras publicaciones (5)

Studies in the non stationary state. I. Differentiation of overpotentials and analysis of circuits to be used. V. Vetere. CIDEPINT-Anales, 1979, 43-57. Citado en W. S.C.A. 52 (451), 65, 1980.

Study of antifouling paints on ships hulls. II. Oleoresinous formulations with medium and low levels of toxic materials. V. Rascio, C. Giúdice, J. Benítez, M. Presta. J. Oil Col. Chem. Assoc., 62 (8), 282-292, 1979; citado en Pitture e Vernici, 56 (2), 59-60, 1980 y Journal of Coatings Technology, 52 (661), 97, 1980.

Study of variables which affect dispersion of antifouling paints in ball mills. C. Giúdice, J. Benítez, V. Rascio, M. Presta. J. Oil Col. Chem. Assoc., 63 (4), 153-162, 1980; citado en WSCA, 53 (459), 1208, 1980.

The state of the steel surface; key factor in performance of coatings. J.J. Caprari, M. Morcillo Linares y S. Feliú Matas; citado en WSCA, 52 (452), 1980.

Raft trials of anticorrosive paints of high resistance. Rascio V., J.J. Caprari, B. del Amo y R. Ingeniero; citado en Pitture e Vernici, 54 (4), 1980; en Journal of Coatings Technology, 52 (666), 1980 y en WSCA, 53 (457), 1980.

10.10 Trabajos en desarrollo (17)

Determinación del poder inhibidor y efecto de barrera de esquemas de pintado de alto espesor a base de caucho clorado.

Estudio de reacciones heterogéneas. I. Hierro-minio.

Estudio sobre la obtención de óxido cuproso y su estabilización.

Deterioro artificial de películas de pintura.
Pinturas anticorrosivas-terminación para uso interno.
Determinación de la concentración crítica de pigmento en volumen por medidas de densidad.
Efecto del tipo y contenido de gelante y de la composición del ligante sobre el comportamiento reológico y anticorrosivo de pinturas a base de caucho clorado.
Pinturas para superestructura (2a. parte).
Variables de composición que afectan el comportamiento de los barnices alquídicos para exterior.
Rugosidad superficial del acero; su influencia sobre el comportamiento anticorrosivo de pinturas.
Estudio de pinturas antiincrustantes de caucho clorado de alto espesor.
Estudio de pinturas antiincrustantes a base de tóxicos orgánicos.
Investigación y desarrollo de pinturas antiincrustantes.
Influencia de la distribución de tamaño de partícula en la eficiencia tóxica.
Control de la solubilidad de vehículos antiincrustantes a base de resina colofonia. Empleo de diversos plastificantes.
Preparación de pinturas antiincrustantes en molinos continuos de alta velocidad.
Aplicación de técnicas espectrofotométricas (IR) en el estudio de la deshidratación del aceite de ricino.
Aplicación de técnicas espectrofotométricas (IR) a los procesos de polimerización de aceites vegetales y elaboración de barnices y vehículos para pinturas.

11.- CONVENIOS

11.1 Con Universidades

No se realizaron

11.2 Con empresas

Hasta el cese del LEMIT como organismo patrocinante se mantuvieron vigentes los convenios celebrados por el mismo. A partir de esa fecha y hasta el presente no se han efectivizado nuevos convenios.

11.3 Con otros organismos nacionales

11.3.1 Con el INIDEP (Instituto Nacional de Investigación

y Desarrollo Pesquero).

Por este convenio se realizaron en forma cooperativa investigaciones sobre organismos incrustantes ("fouling") y su acción sobre los sustratos sumergidos en agua de mar, entre ellos pinturas para carenas.

El Dr. R. Bastida actuó como Director de beca de las Lic. M. Trivi y M.E. Stupak.

11.3.2 Con el SENID (Servicio Naval de Investigación y Desarrollo).

Mediante este convenio se ejecuta el Programa ECO-MAR (Estudio sobre Corrosión Marina) y el mismo está concertado entre el CONICET y el SENID. Participan de este programa, además del CIDEPINT (pinturas marinas), la Comisión Nacional de Energía Atómica (ataque de metales en agua de mar), el INIFTA (cinética de los procesos de corrosión) y CITEFA (corrosión microbiológica). Se continuó trabajando en 1980 sobre formulaciones de pinturas anticorrosivas y antiincrustantes elaboradas en escala de planta piloto (estudio de los parámetros involucrados) y semi-industrial (preparación de pinturas para ensayo sobre la carena completa de embarcaciones de la Armada). También se efectúan experiencias en balsas fondeadas en Puerto Belgrano y en Mar del Plata. Toda la infraestructura necesaria para estos estudios está aportada por la Armada.

12.- ACCIONES DE ASESORAMIENTO Y SERVICIOS TECNICOS

12.1 Con Universidades

No se realizaron.

12.2 Con Empresas

El Centro ha ensayado, durante el año 1980, un total de 271 muestras de pinturas y productos relacionados, para las siguientes empresas:

Por solicitud directa con pago de Aranceles

Acrow Argentina S.A.
Bethan Hnos. y Cía.
Cidelca S.A.
Cimas
Cía. Marplatense de Construcciones
Comesi SAIC
Cometarsa
Cristiani y Nielsen

ELMA, Empresa Línea Marítimas Argentinas
EMAPI
EMI SAIC
Equipar S.R.L.
Eternit
Fabro, Ing.
Fanaquímica S.A.
Fipe S.R.L.
Flamia S.A.
Fuerza Aérea Argentina
González R.A.
Harz Alfredo
Houghton Química
Idiart Cía. Metalúrgica
Impresit Sideco
IGGAM
Industria Metalúrgica Pescarmona
Insycom
IRAM
Kion S.A.
Lanthor S.A.
Litogen S.A.
Martin Daniel
Maseratti S.A.
Mc Kee S.A.
Metalúrgica Sassin
Nivelco Química S.R.L.
Nodulfer Berisso
Obraquímica
Pérez J., Ing.
Platalux
Procasa S.A.
Procem S.A.
Raem
Resin S.A.
Ricchiardi M.
Romano y Cía.
Sessa Hnos.
Sherwin Williams S.A.
SIAP
Sintecol
Sintoplast S.A.
Stracall Ernesto
Talleres Generales Base Naval Puerto Belgrano
Tecnal S.A.
Valan SAIC
Valum S.A.

Por Convenio (con pago de Aranceles)

AFNE, Astilleros y Fábricas Navales del Estado
Petroquímica General Mosconi

Propulsora Siderúrgica SAIC
Servicios Eléctricos del Gran Buenos Aires (SEGBA)
Sidercolor S.A.

12.3 Organismos de la Provincia de Buenos Aires

Banco de la Provincia de Buenos Aires
Dirección de Arquitectura del M.O. Públicas
Dirección de la Energía (DEBA)
Dirección de Obras Sanitarias (DOSBA)
División Criminalística de la Policía de la Provincia
de Buenos Aires
Hospital General de Agudos de La Plata
Instituto de la Vivienda (IVBA)
Laboratorio Central de Salud Pública
Municipalidad de la Ciudad de La Plata
Poder Judicial de la Provincia
Policía de la Provincia
Servicio Penitenciario de la Provincia
Servicio de Provisión de Agua Potable (SPAR)

12.4 Organismos de otras provincias

Dirección de Servicios Sanitarios de la Provincia de
Mendoza
Dirección de Vialidad de Neuquén

Como tarea adicional en este ítem deben mencionarse
los siguientes asesoramientos:

Determinación de causas de corrosión en bombas impulsoras
de gases (Propulsora Siderúrgica).

Estimación de la durabilidad de soldadura de cobre en
conductores de cobre (Lantor S.A.).

Determinación de causas y velocidad de corrosión en par-
tida de acero naval (Astilleros y Fábricas Navales
del Estado).

Especificación para preparación de la superficie y pinta-
do de techo de chapa galvanizada, montada en edificio
de Turbina Nuclear en Embalse, Córdoba (Impresit Side-
co).

Especificación de pintura de aplicación a soplete, para
el pintado de vehículos (Base Naval de P.B. Baterías).

Especificación para la preparación de superficie y pinta-
do de tanques de hormigón para disolución de Sulfato
de Aluminio en Planta Potabilizadora Punta Lara (Obras
Sanitarias Provincia de Buenos Aires).

Pericia a fin de comprobar la existencia de pintura en
prendas de vestir (Policía Buenos Aires).

Estudio sobre características de sistemas de pintura, para el Departamento Talleres Generales de la Base Naval de Puerto Belgrano.

Estudio de características de electrodos, para el Departamento Talleres Generales de la Base Naval de Puerto Belgrano.

13.- DOCUMENTACION Y BIBLIOTECA

13.1 Movimiento

El catálogo de autores de publicaciones periódicas se incrementó aproximadamente en un 20 por ciento con respecto al año 1979, sumando un total de 5900 asientos bibliográficos correspondiendo 5100 a artículos insertos en publicaciones periódicas y 800 a folletos, fotocopias, separatas, microfilmes, informes, etc., obtenidos por canje directo o a través del Centro Argentino de Información Científica y Tecnológica del CONICET (CAICYT), institución con la cual CIDEPINT mantiene estrecho contacto.

Cada uno de los artículos catalogados se halla incorporado al catálogo sistemático en las distintas secciones que sus temas diversos lo requieran.

Los libros suman una 260 obras procesadas en forma similar a las publicaciones periódicas. Este caudal se ve incrementado con las obras referentes a Corrosión y Pinturas de la biblioteca del LEMIT, que serán incorporadas paulatinamente a este sector.

La relación CAICYT-CIDEPINT se ve canalizada a través de diversos servicios:

Traducciones: se solicitan para aquellos trabajos que llegan en lenguas tales como alemán, holandés, japonés.

Fotoduplicados: CAICYT colabora en la búsqueda de trabajos no accesibles por otros medios a nuestro alcance, especialmente para artículos publicados en el exterior.

Catálogo Colectivo de Publicaciones Periódicas: Anales-CIDEPINT integra este catálogo a partir de su volumen 1981 de reciente aparición (ISSN 0325-4186).

Colecciones de publicaciones periódicas que se han recibido por suscripción en 1980.

Applied Spectroscopy (EE.UU.)
Analytical Chemistry (EE.UU.)
Color Research & Application (EE.UU.)
Journal of Coatings Technology (EE.UU.)
Journal of the Oil & Colour Chemists' Association (Gran Bretaña)
Journal of Organic Chemistry (EE.UU.)

Journal of Physical & Chemical Reference Data (EE.UU)
Macromolecules (EE.UU.)
Marine Biology Letters (Holanda)
Métaux - Corrosion Industrie (Francia)
Paint Manufacture (Gran Bretaña)
Pitture e Vernici (Italia)
Progress in Organic Coatings (Suiza)
Revista Iberoamericana de Corrosión y Protección (España)
World Surface Coatings Abstracts (Gran Bretaña)

El resto del acervo bibliográfico referente a publicaciones periódicas existentes en el Centro es el siguiente:

American Paint Journal (EE.UU.), 1945, 1970/74
Anticorrosion Methods & Materials (G.Bretaña) 1972/75
Corrosion (Texas) (EE.UU.), 1960/70, 1973/75
Corrosion Control Abstracts (G.Bretaña), 1970/74
Corrosion et Anticorrosion (Francia), 1960/67
Corrosion Marine Fouling (Francia), 1976
Corrosión y Protección (España), 1970/79
Corrosion Science (G.Bretaña), 1973/75
Corrosion, Traitements, Protection, Finition (Francia) 1972/73
Journal of Coatings Technology (EE.UU.), 1976/79
Journal of Paint Technology (EE.UU.), 1966, 1971/73 y 1975
Journal of the Oil & Colour Chemists' Association (G.Bretaña), 1945, 1947, 1949/51, 1957, 1960/65, 1968/79
Materials Protection & Performance (EE.UU.) 1962/66, 1973/75
Official Digest (EE.UU.), 1952/58 y 1965
Paint Industry Magazine (EE.UU.), 1945, 1950/59
Paint Manufacture (G.Bretaña), 1972/79
Paint Technology (G.Bretaña), 1971
Reintures, Pigments, Vernis (Francia), 1961, 1963, 1965/67, 1972/73
Pigments and Resins Technology (G.Bretaña) 1973, 1975
Review of Current Literature of the Paint and Allied Industries (G. Bretaña), 1963/67
World Surface Coatings Abstracts (G.Bretaña) 1969/79

Se reciben sin cargo y periódicamente:

Desarrollo y Modernización
El estaño y sus aplicaciones
Ingeniería Química para Procesos Industriales
Metrolab-Noticias
Mikroskopion; la actualidad micrográfica
Noticiero del Plástico
Procesos, Revista de la Industria y la Ingeniería Química

Savia, corriente de información periódica de Fiplasto.
Tecnología y Gestión, Revista del IRAM.
Temas, Revista de Petroquímica Gral. Mosconi

Boletín Informativo: Incluye todo nuevo material bibliográfico incorporado al Centro. Se han publicado ocho números de periodicidad cuatrimestral.

Repertorio de Bibliotecas Especializadas y Centros de Información: CIDEPINT-Documentación Científica aparece indizado en la edición preliminar de esta obra (1979) editada por la Secretaría de Planeamiento dependiente de la Presidencia de la Nación.

13.2 Adquisiciones

Material bibliográfico: Hasta el momento se han incorporado las siguientes suscripciones para 1981:

Aquatic Toxicology (Holanda)
Atomic Spectroscopy (EE.UU.)
Journal of Liquid Chromatography (EE.UU.)
Journal of High Resolution Chromatography (EE.UU.)

Aproximadamente 60 nuevos libros ya adquiridos engrosarán el caudal bibliográfico del Centro, juntamente con las compras programadas para 1981.

Nuevos equipos incorporados: Durante 1980 se ha incorporado a Documentación Científica una máquina de escribir IBM82 que se suma al equipamiento existente (máquina XEROX 660, equipos de lectura de microfilmes y proyección audiovisual, etc.)

13.3 Donaciones.

Se han recibido publicaciones diversas mencionadas en 13.1

13.4 Traducciones: no se realizan

13.5 Servicio de Intercambio

CIDEPINT - Documentación Científica ha colaborado con distintas firmas e instituciones a través de préstamos interbibliotecarios de su material específico. Entre ellas: Síntesis Química, "Protección", Alba, Aerofarma Laboratorios, Dirección de la Energía de la Pcia. de Buenos Aires (DEBA).

Colaboraron con CIDEPINT: Biblioteca de la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de La Plata, Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), Biblioteca de la Universidad Nacional de La Plata, etc.

Durante el transcurso de 1981 se prevé el pasaje de Documentación Científica a otra ubicación dentro del Centro, de mayor superficie que la actual, lo que permitirá una más cómoda disposición del material bibliográfico y de los servicios de apoyo a la documentación.

14.- EQUIPAMIENTO

14.1 Nuevo Instrumental

14.1.1 Adquisiciones por C.I.C. (pendientes de entrega)

Cromatógrafo en fase líquida de alta performance con control por micro-proceso marca Spectra-Physics y accesorios (U\$S 51.010)..... \$ 12.750.000

Sub-total \$ 12.750.000

14.1.2 Adquisiciones por CONICET (pendientes de entrega)

Dispositivo para medida de adhesión Elcometer Tester Mod. 106, escala N° 3, rango 0-140 kg/cm² (U\$S 350) \$ 875.000

Dispositivo para medida de adhesión Elcometer Tester Mod. 106, escala N° 4, rango 0-128 kg/cm² (U\$S 350) \$ 875.000

Piezas (1000 unidades) para los equipos citados precedentemente (U\$S 725) \$ 1.812.500

Dispositivo Surclean Mod. 153 (U\$S 970) \$ 2.425.000

Dispositivo Surface Profile Gauge, Mod. 123 (U\$S 290) \$ 725.000

Dispositivo Roughtector Mod. 181 (U\$S 2.150) \$ 5.375.000

Dispositivo Holitector Mod. 105/10 (U\$S 1.600) \$ 4.000.000

Incubadora de cultivos rango 10-50 °C, Capacidad 16 pies, iluminación fluorescente, con control de ciclos de luz y circulación de aire (U\$S 4.085) \$ 10.212.500

Repuestos y accesorios para diferentes equipos (U\$S 9.000) \$ 22.500.000

Sub-total \$ 48.800.000

14.1.3 Donaciones

Repuestos varios \$ 1.200.000

Sub-total \$ 1.200.000

14.2 Nuevas maquinarias y equipos

14.2.1 Por CIC

Reactor tanque agitado para planta piloto, capacidad 150 litros, para calefacción-refrigeración mediante un fluido intermediario..	\$ 150.000.000
Acondicionadores de aire (2).....	\$ 6.500.000
Máquina de escribir IBM.	\$ 4.400.000
Sub-total	<u>\$ 160.900.000</u>

14.2.2 Por CONICET

14.2.3 Donaciones

Acondicionador de aire	\$ 3.500.000
Sub-total	<u>\$ 3.500.000</u>

14.3 Varios

14.3.1 Por CIC

Libros y revistas científicas	\$ 14.000.000
Moblaje	\$ 4.000.000
Sub-total	<u>\$ 18.000.000</u>

14.3.2 Por CONICET

14.3.3 Donaciones

Libros y revistas científicas	\$ 2.800.000
Moblaje	\$ 4.000.000
Sub-total	<u>\$ 6.800.000</u>

El equipamiento incorporado durante el año 1980 importa la suma de \$ 250.000.000 (que corresponde a U\$S 145.000 para un valor promedio del dólar de \$ 1.750).

15.- OBRAS CIVILES

Durante el curso de 1980 y como consecuencia de la desaparición del Laboratorio de Ensayo de Materiales e Investigaciones Tecnológicas, la CIC asignó al CIDEPINT una amplia superficie de laboratorios y depósitos en el ala N.E. del edificio. De

esa manera la superficie ocupada por el Centro pasó de 623 m² a 1.530 m² (21 a 37 locales); muchos de esos locales están siendo refaccionados tal como se indica en el punto 4.

16.- CUENTA ANUAL DE INVERSION

16.1 Aportes recibidos de las partes

16.1.1 Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires:

- Subsidio para funcionamiento\$	93.500.000
- Subsidio para Bienes de Capital..\$	308.345.600
- Aporte correspondiente a remuneraciones del personal de planta permanente	\$ 267.808.647
	<hr/>
	\$ 669.654.247

16.1.2 Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas:

- Subsidios para funcionamiento y equipamiento menor	\$ 156.590.000
- Bienes de Capital (Presupuesto del CONICET) (U\$S 20.000).....\$	50.000.000
- Aporte correspondiente a remuneraciones de Carrera del Investigador Científico y Personal de Apoyo	\$ 655.462.825
	<hr/>
	\$ 862.052.825

El total de lo percibido de las partes ascendió a \$ 1.531.707.072 (U\$S 875.000 para un valor promedio del dólar de \$ 1.750).

El SENID, para el Programa ECOMAR, aportó la su-\$ 35.000.000, incluyendo un refuerzo otorgado por SECYT.

16.2 Rubros de Presupuesto y Ejecución

en miles de \$

	CIC	CONICET	TOTAL
1. Personal	267.809	688.152	955.961
2. Equipo permanente.	300.345	83.500	383.845
3. Material de Consumo	79.000	50.300	129.300
4. Gastos de viaje...	4.000	5.100	9.100
5. Otros gastos	10.500	27.000	37.500
6. Construcciones ...	8.000	8.000	16.000
TOTALES	669.654	862.052	1.531.706

Los porcentajes de ejecución, al 31-XII-80, son los siguientes:

CONICET 80 %

CIC 20 %

El subsidio de la CIC se efectivizó en octubre de 1980. A partir de esa fecha se iniciaron los trámites de adquisición de equipos. Si se computan las imputaciones preventivas el porcentaje de ejecución sería del 70 %.

..

..

... ..
... ..
... ..
... ..

Este ejemplar se terminó
de imprimir el día 12 de
junio de 1981