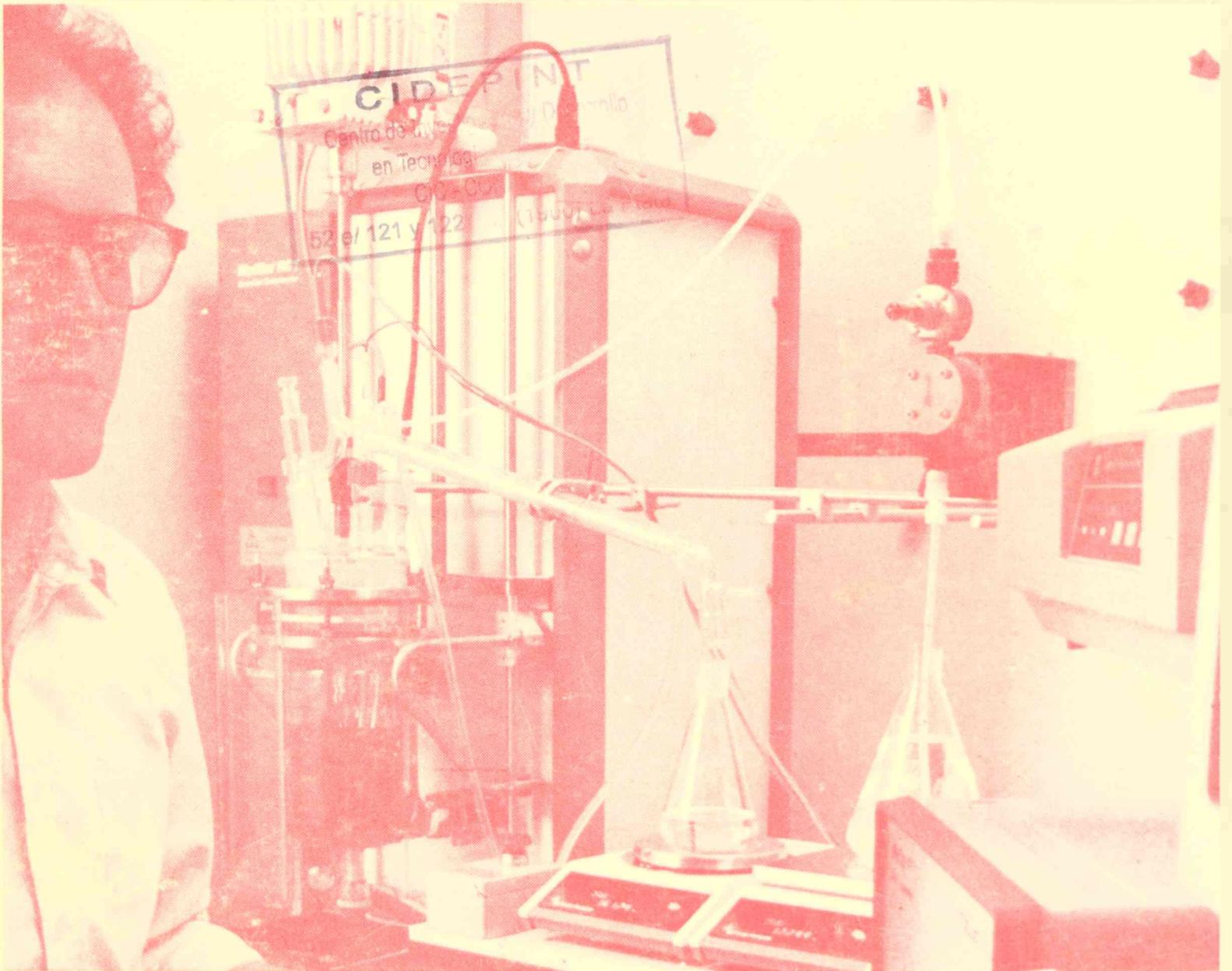


cidepint

ISSN - 0325 - 4186



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

ANALES 1990

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

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

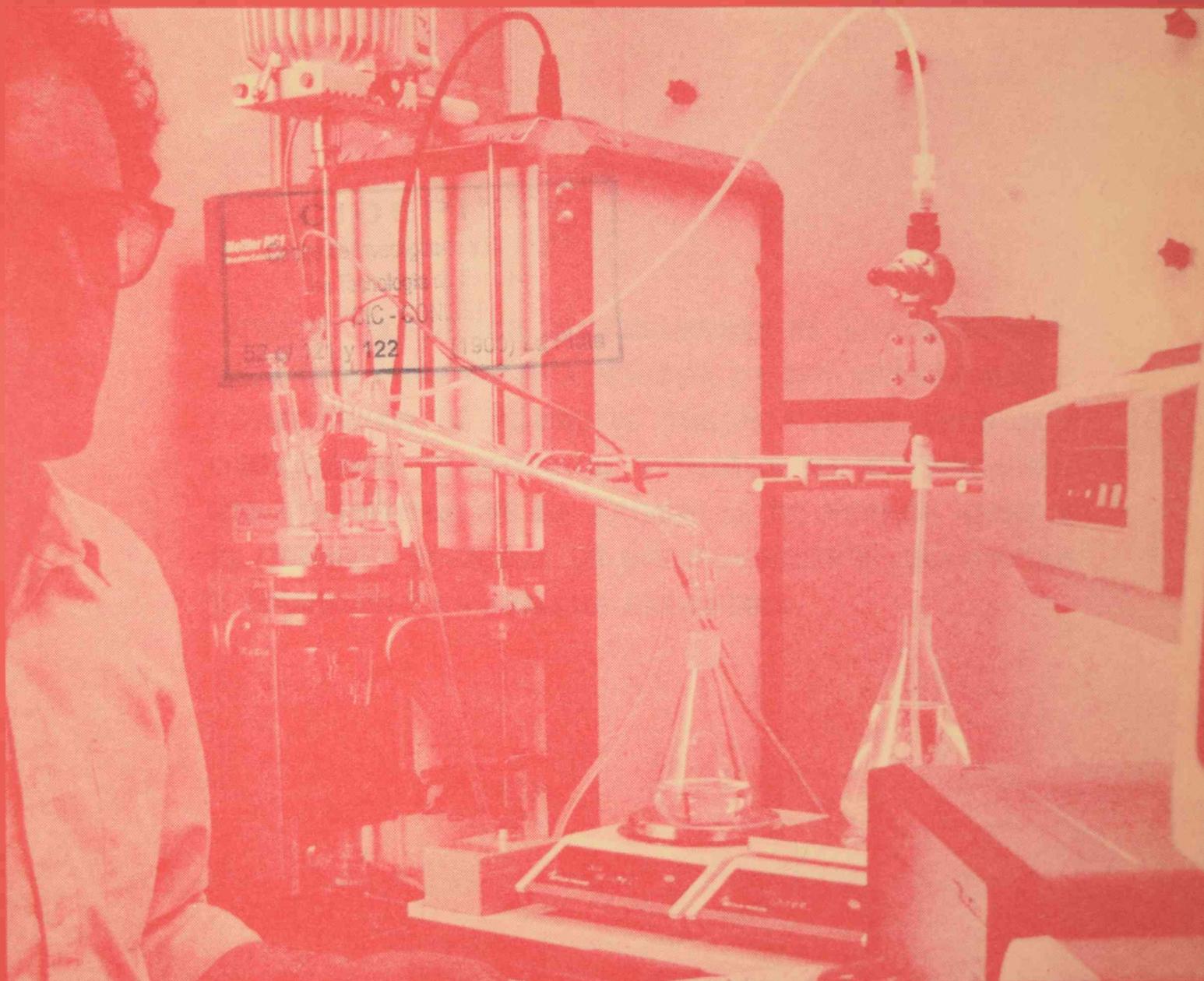
Desarrolla sus actividades en las siguientes áreas de investigación: estudios electroquímicos aplicados a problemas de corrosión y anticorrosión; propiedades físicoquímicas de películas de pintura; propiedades protectoras de películas de pintura; planta piloto; análisis orgánico; química analítica general,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

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

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

cidepint

ISSN - 0325 - 4186



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

ANALES 1990

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

122
122-00
122

**Editor: CENTRO DE INVESTIGACION Y DESARROLLO EN
TECNOLOGIA DE PINTURAS
Dirección: 52 entre 121 y 122
1900 La Plata - Argentina.
Teléfonos: (021) 31141/4 y (021) 216214
TELEX: CESLA 31-216 AR**

Diagramación: Srta. Mónica Iris Baldo.

DIRECTOR

Dr. Vicente J.D. Rascio

RESPONSABLES DE AREAS

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

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

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

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

Dr. Reynaldo C. Castells
Cromatografía

Lic. Raúl Pérez Duprat
Espectrofotometría

Tco. Quím. Rodolfo R. Iasi
Absorción atómica

Lic. Mirta E. Stupak
Incrustaciones Biológicas

Alejandro R. Di Sarli
Análisis electroquímico de pinturas
y revestimientos

COMENTARIOS DE LA DIRECCION DEL CIDEPINT

Durante el año anterior, pese a las dificultades económicas derivadas del proceso inflacionario, el CIDEPINT continuó realizando una importante tarea de investigación y desarrollo; parte de la misma se refleja en el presente tomo de Anales, que incluye 14 trabajos de investigación. Otros 15 aparecieron en la Revista Iberoamericana de Corrosión (España), Proceedings del 7° Congreso Internacional de Corrosión Marina e Incrustaciones Biológicas (España), Journal of Chemical Technology and Biotechnology (Gran Bretaña), Corrosion Reviews (Israel), Solid Liquid Flow (Francia), Proceedings del III Congreso Iberoamericano de Corrosión y Protección (Brasil), Corrosion Prevention and Control (Gran Bretaña) e Industrial Engineering Chemistry Research (Estados Unidos de Norteamérica). Además 18 trabajos se encuentran en trámite de publicación en diferentes revistas de difusión internacional.

Los temas de trabajo estuvieron vinculados, durante el primer semestre, con los cuatro proyectos de investigación y desarrollo patrocinados por la CIC y por el CONICET: revestimientos orgánicos e inorgánicos para protección anticorrosiva en medio marino (estudio de los parámetros de formulación, estudios electroquímicos, relación entre los procesos de corrosión de estructuras y la fijación de "fouling", pinturas a base de cinc-silicato de etilo, imprimaciones a base de fosfatos); prevención de la fijación de organismos incrustantes por medio de pinturas (parámetros de formulación, determinación de cobre en pinturas antiincrustantes y estudios sobre organismos de "fouling"); preparación y pretratamiento de superficies y métodos de aplicación de sistemas protectores (preparación de superficies mediante abrasivos metálicos y silíceos, imprimaciones reactivas, limpieza con disolventes, aplicación de pinturas y recubrimientos); y, finalmente, investigación de mecanismos de selectividad en cromatografía, secado de películas y desarrollos analíticos (comportamiento de compuestos organometálicos como fases estacionarias, asociaciones moleculares en solución, evaluación de propiedades termodinámicas a partir de volúmenes de retención medidos en un rango amplio de temperaturas, estudio de interacciones sobre la interfase gas/sólido). Los proyectos citados corresponden al trienio 1986/89, y los respectivos informes finales fueron elevados para su evaluación a los organismos promotores.

En el segundo semestre se inició una nueva serie de proyectos trienales (1989/92), aprobados y que cuentan con el correspondiente apoyo económico, sobre protección anticorrosiva por pinturas en medios de alta agresividad, pinturas antiincrustantes de larga vida útil, recubrimientos libres de disolventes derivados del petróleo y mecanismos de selectividad en cromatografía y desarrollos analíticos.

Se continúa trabajando en cooperación con organismos internacionales en la implementación de proyectos conjuntos.

Dentro del marco de la Organización de los Estados Americanos (OEA) se concretó la preparación y edición del segundo tomo de la serie de monografías, titulado "Propiedades y control de calidad de pinturas y recubrimientos", donde en 18 capítulos se presentan aspectos relevantes

de la especialidad y que representará una importante transferencia de tecnología tanto en el país como en el área latinoamericana.

El proyecto de investigaciones conjuntas con Italia, ahora en el marco del CONICET, incluye temas de corrosión, protección e investigaciones biológicas, que, de concretarse, serían desarrollados entre investigadores del Istituto per la Corrosione Marina dei Metalli, INIFTA, INIDEP y CIDEPINT.

También se está gestando un proyecto de cooperación a nivel iberoamericano, para elaborar un mapa de corrosión y protección, que persigue como objetivo crear una red de estaciones de exposición a la intemperie para ensayo de metales y de superficies pintadas. Intervendrán en principio grupos de investigación de Argentina, España, Portugal, Brasil, Colombia, México, Perú y Venezuela. Las bases de este proyecto se establecieron en la reunión de la Asociación Iberoamericana de Corrosión y Protección realizada en Venezuela en 1986. Las predicciones sobre la trascendencia de los fenómenos de corrosión en función de la agresividad de los diferentes ambientes servirán de orientación respecto de las medidas protectoras a adoptar para la preservación de estructuras expuestas a la intemperie en diferentes situaciones de servicio.

En lo relacionado con la transferencia de tecnología al sector productivo, se continuó trabajando en temas del Acuerdo formalizado oportunamente entre la CIC y la Armada Argentina. Hasta el presente se han preparado 40 especificaciones de pinturas y productos relacionados, y se ha realizado una propuesta de los esquemas a aplicar en las embarcaciones de la Armada, tanto en obra viva, obra muerta y superestructura como en los diferentes ambientes interiores de las embarcaciones. La próxima etapa estará relacionada con el estudio de pinturas retardantes del fuego. Además, durante 1989 recurrieron al Centro 84 empresas privadas, a lo que se debe agregar las solicitudes de organismos de la Provincia de Buenos Aires, Universidades, Empresas del Estado y Otros Centros del sistema científico. En general estas tareas involucran control de calidad de pinturas, peritajes y asesoramientos.



Dr. Vicente J.D. Rascio
Director del CIDEPINT

- pág. 1** **DISPERSION DEL OXIDO CUPROSO EN PINTURAS ANTIINCORUSTANTES TIPO MATRIZ SOLUBLE. REOLOGIA Y EFICIENCIA**
- C.A. Giudice**
- pág. 17** **INFLUENCIA DE ALGUNOS PARAMETROS DE FORMULACION SOBRE EL NIVELADO Y EL ESCURRIMIENTO DE PINTURAS PARA SUPERESTRUCTURA**
- B. del Amo
V. Rascio**
- pág. 33** **REVISION DE CONCEPTOS RELACIONADOS CON PROTECCION CATODICA Y SU COMPATIBILIDAD CON ESQUEMAS DE PINTADO**
- C. Gervasi
A. Di Sarli**
- pág. 71** **PARAMETROS QUE CONDICIONAN EL RENDIMIENTO DE DIFERENTES TIPOS DE ARENA EMPLEADOS EN OPERACIONES DE ARENADO**
- J.J. Caprari
O. Slutzky
P.L. Pessi
R.E. Pavlicevich**
- pág. 105** **EXPERIENCIAS DE CRIA EN LABORATORIO DE BALANUS AMPHITRITE**
- M. Stupak
M.C. Pérez**
- pág. 119** **LA ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCION ATOMICA. CONCEPTOS, INSTRUMENTACION Y TECNICAS**
- R.R. Iasi**
- pág. 157** **FORMULACION Y ELABORACION DE PINTURAS VINILICAS PIGMENTADAS CON OXIDO DE HIERRO MICACEO**
- C.A. Giudice**

- pág. 175 **INFLUENCIA DE LA PIGMENTACION SOBRE LA CAPACIDAD PROTECTORA DE PINTURAS INTERMEDIAS (SELLADORES) CON OXIDO DE HIERRO MICACEO**
- B. del Amo
A. Di Sarli
C. Gervasi**
- pág. 197 **ESTUDIO DE LA EVAPORACION DE PELICULAS COMPUESTAS POR UN SOLVENTE VOLATIL MAS UN LIQUIDO NO VOLATIL NO POLIMERICO POR CROMATOGRAFIA GASEOSA**
- R.C. Castells
M.L. Casella
A.M.Nardillo**
- pág. 217 **HIGH BUILD ANTIFOULING PAINTS BASED ON CALCIUM RESINATE**
- C.A. Giudice
V. Rascio**
- pág. 233 **INFLUENCE OF SOME VARIABLES ON BEHAVIOUR OF ZINC-RICH PAINTS BASED ON ETHYL SILICATE AND EPOXY BINDERS**
- B. del Amo
C.A. Giudice**
- pág. 247 **REGRESSION AGAINST TEMPERATURE OF GAS-CHROMATOGRAPHIC RETENTION DATA**
- R.C. Castells
E.L. Arancibia
A.M. Nardillo**
- pág. 265 **ANALISIS DE LA RESPUESTA DE POTENCIAL DE UN ELECTRODO METALICO SOMETIDO A DIVERSOS TRATAMIENTOS PARA SU EMPLEO CON FINES ANALITICOS**
- R. Romagnoli
V.F. Vetere**
- pág. 279 **ESTUDIO DE EQUILIBRIOS DE COMPLEJACION EMPLEANDO ELECTRODOS METALICOS POLARIZADOS**
- V.F. Vetere
R. Romagnoli**

**DISPERSION DEL OXIDO CUPROSO EN
PINTURAS ANTIINCRUSTANTES TIPO MATRIZ SOLUBLE
REOLOGIA Y EFICIENCIA ***

C. A. Giúdice**

- * Trabajo presentado al 3er. Congreso Iberoamericano de Corrosión y Protección. Río de Janeiro, Brasil, junio de 1989.
- ** Miembro de la Carrera del Investigador Científico del CONICET y Responsable del Area Planta Piloto del CIDEPINT.

SUMMARY*

During paint manufacture it is advisable to obtain correct dispersion of the pigments in the binder, assuring that the particles remain adequately distributed in the final product.

Individual or primary particles are the smallest discrete units. In paints, pigments flocculation may occur after dispersion process forming aggregates with a consequent decrease in the specific surface area; these aggregates vary from a few particles to some hundreds of individual particles.

Particle shape and size influence on several paint properties (hiding power, rheological behaviour, film aspect and gloss, etc.). In antifouling paints of high matrix dissolution rate, morphological characteristics of toxicant particles modify film bioactivity.

In this paper, different antifouling paints based on calcium resinate/grade 20 chlorinated rubber as soluble binder and red cuprous oxide as main toxicant were formulated. Ball and sand mills were used for samples elaboration; operating conditions of ball mill were optimized in a previous study establishing the equivalent dispersion time of pigments in the sand mill.

The efficiency of the dispersion process was determined by a rotational viscometer (indirect method) and also by light and electron microscope techniques (direct methods). Particle size distribution evaluated by photomicroscopy permitted to calculate the average volumetric diameter and also the shape and size factor of associated particles.

A correlation between paint viscosity at very low shear rate and efficiency of dispersion (as average volumetric diameter and shape and size factor of aggregates) was established.

* Giúdice, C.A.- Dispersion of cuprous oxide in soluble matrix antifouling paints. Rheology and efficiency. CIDEPINT-Anales, 1-15 (1990).

INTRODUCCION

El objetivo principal de la dispersión del pigmento consiste en separar las partículas agrupadas y mantenerlas aisladas entre sí de modo permanente. En general, las partículas del pigmento en polvo están asociadas debido a la gran energía libre por unidad de masa que poseen; el tamaño de la partícula primaria es en la mayoría de los casos suficientemente pequeño y en consecuencia apto para ser empleado en la elaboración de pinturas.

La correcta dispersión se alcanza cuando cada partícula queda rodeada con suficiente vehículo evitando así el contacto entre ellas [1]. Si la estabilidad de la dispersión no es la adecuada, las partículas se unen nuevamente formando flóculos, es decir asociaciones que pueden comprender hasta cientos de partículas individuales [2].

La dispersión de los pigmentos requiere el empleo de equipos adecuados, energía y tiempo. Además es necesario realizar estudios previos para asegurar una correcta combinación de propiedades en el producto final (poder cubriente, comportamiento reológico, aspecto y brillo de la película, etc.), para alcanzar similares características en cada partida y para evitar gastos innecesarios. El control de la dispersión resulta en consecuencia muy importante tanto desde un punto de vista económico como tecnológico [3, 4, 5].

El objetivo del presente trabajo fue establecer una correlación entre las propiedades de flujo de una pintura antiincrustante, determinadas en un viscosímetro rotacional, y el tamaño de las partículas evaluado por microscopía óptica y electrónica en la película seca de dicha pintura.

VARIABLES ESTUDIADAS

Composición de las pinturas antiincrustantes

Para la presente experiencia fueron seleccionadas dos formulaciones de pinturas antiincrustantes tipo matriz soluble que exhibieron una satisfactoria bioactividad en ensayos previos [6]. La composición porcentual se indica en la Tabla I y los aspectos de formulación más importantes son los siguientes:

- a) **Relación resina colofonia/caucho clorado grado 10.** Para lograr un ligante de alta velocidad de disolución en agua de mar se seleccionó la relación 2/1 en peso.
- b) **Contenido de ligante.** Se formularon las muestras con 64,0 % de ligante, expresado en volumen sobre sólidos totales; este contenido le confiere a la película seca un elevado valor porcentual de componentes solubles.
- c) **Contenido de tóxico.** Se empleó óxido cuproso rojo como tóxico fundamental en dos concentraciones: 9,8 y 15,2 % en volumen; como tóxico de refuerzo se utilizó óxido de cinc.
- d) **Nivel de agente gelante.** Luego de finalizada la dispersión de los pigmentos se incorporó "castor oil" en forma de gel. Este se obtuvo activando el aditivo en xileno (15 % en peso) por aplicación de un esfuerzo de corte (temperatura 40-45°C) hasta alcanzar una estructura coloidal esta-

TABLA I

Composición de las pinturas antiincrustantes (% en volumen)

Pintura*	1	2
Oxido cuproso rojo	9,8	15,2
Oxido de cinc	1,0	1,5
Carbonato de calcio	25,0	19,1
Resina colofonia	40,7	40,7
Caucho clorado grado 10	13,8	13,8
Parafina clorada 42 %	9,5	9,5
Aditivos	0,2	0,2

* El "castor oil" fue incorporado luego de la dispersión de los pigmentos (2 % en peso sobre pintura).

TABLA II

Características de los equipos empleados

Molino de bolas	Molino de arena
Capacidad total de la jarra: 3300 ml Relación altura/diámetro: 1,03	Capacidad total de la cuba: 5340 ml Relación altura/diámetro: 3,75
Volumen de bolas: 1650 ml Espacio intersticial: 600 ml Diámetro de bolas (relación 1/1 en peso): 14 y 25 mm Velocidad de rotación de la jarra: 66 rpm	Número de discos molturadores: 5 Relación diámetro de cuba/diámetro de disco: 1,45 Diámetro de bolillas: 3 mm Velocidad de rotación del eje: 980 rpm
Carga de pintura: 900 ml Tiempo de dispersión del ZnO y CaCO ₃ : 24 h Tiempo de dispersión del Cu ₂ O: 3 h	Capacidad útil de la cuba: 4400 ml Tiempo de residencia del ZnO y CaCO ₃ : a establecer Tiempo de residencia del Cu ₂ O: a establecer

ble. Las muestras se formularon con 2,0 % de "castor oil" sobre pintura.

Equipos empleados para la dispersión de los pigmentos

Por razones operativas y fundamentalmente económicas, la elaboración de las pinturas se realiza habitualmente en escala de laboratorio empleando molinos de bolas, dispersoras de alta velocidad, etc.; las características operativas de los equipos empleados en esta experiencia fueron optimizados en estudios previos.

En el caso de las pinturas antiincrustantes, la tecnología de elaboración (fundamentalmente la operación de dispersión) tiene gran significación ya que tanto un defecto como un exceso de molienda influyen sobre el comportamiento final del producto. En consecuencia, para la preparación de pinturas antiincrustantes en un determinado equipo es necesario establecer el tiempo óptimo de dispersión de los distintos pigmentos (tóxicos y extendedores); ello asegurará, partiendo de una formulación estudiada en un equipo dado, una adecuada distribución de tamaño de partícula, mínima reacción del tóxico y de los extendedores con los componentes ácidos del ligante y por lo tanto, máxima bioactividad y durabilidad en servicio [7, 8].

Los equipos empleados en esta experiencia fueron los siguientes:

- a) **Molino de bolas.** La capacidad total de la jarra es de 3,3 litros; las demás características y condiciones operativas se indican en la Tabla II. La máxima bioactividad en ensayos previos con las muestras antiincrustantes estudiadas se alcanzó con 24 horas de dispersión del óxido de cinc y del carbonato de calcio y con 3 horas para el óxido cuproso, incorporando este último pigmento al final del proceso.
- b) **Molino de arena.** Se empleó un equipo continuo con una capacidad útil de la cuba de 4 400 cm³; las características generales se incluyen en la citada Tabla II. El tiempo de residencia medio en el molino es una de las variables consideradas en este trabajo.

DETERMINACION DEL GRADO DE DISPERSION

Se realiza con el objeto de establecer el tamaño actual de las partículas de pigmento o de los agregados presentes en el sistema. Si las partículas o agregados no son de tamaño uniforme se debe determinar la distribución de tamaño [9, 10, 11].

Con este objeto se utilizaron dos técnicas, la fotomicroscopía (electrónica y óptica) y la determinación del comportamiento reológico.

Fotomicroscopía óptica y electrónica

La microscopía es un método directo para evaluar la dispersión de pigmentos en una película seca de pintura; permite determinar el tamaño y la forma de cada una de las partículas de los diferentes pigmentos.

Aunque este método es de compleja realización, por la necesidad de e-

TABLA III

Características de los pigmentos empleados y de sus mezclas

Pigmento	Diámetro medio volumétrico de partícula discreta, μm	Densidad absoluta, $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	Area específica $\text{cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$
Carbonato de calcio	2,21	2,71	14 025
Oxido de cinc	0,22	5,62	35 878
Oxido cuproso	1,31	6,11	10 699
Carbonato de calcio/óxido de cinc, 25/1 en volumen	2,13	2,81	23 359
Carbonato de calcio/óxido de cinc, 19,1/1,5 en volumen	2,06	2,91	31 092
Carbonato de calcio/óxido de cinc/óxido cuproso, 25/1/9,8 en volumen	1,91	3,71	17 669
Carbonato de calcio/óxido de cinc/óxido cuproso, 19,1/1,5/15,2 en volumen	1,74	4,26	18 914

fectuar trabajosos recuentos de gran cantidad de partículas, la confiabilidad de los resultados obtenidos hace que se lo pueda usar como patrón de calibración de métodos menos precisos o indirectos pero más rápidos.

La eficiencia de la dispersión se estableció calculando el **diámetro medio volumétrico de los agregados** mediante la expresión $D = \frac{\sum V_i N_i D_i}{\sum V_i N_i}$ donde V_i es el volumen de cada partícula considerada como esférica y N_i el número de partículas de diámetro D_i presentes en el sistema.

Además, con el objetivo de establecer el grado de dispersión del sistema se calculó el **factor de forma y tamaño del agregado** (F_a) [2]. Este factor relaciona el área específica real de las partículas discretas calculadas por B.E.T. [13] con el área específica de la asociación de partículas calculada como esférica con la expresión $6/\rho D$ donde ρ es la densidad del pigmento y D el diámetro medio de partícula.

Un valor alto del factor F_a indica fundamentalmente un diámetro medio del agregado más elevado (mayor número de partículas discretas) y por lo tanto menor eficiencia de la dispersión; consigna además el apartamiento de la esfericidad de la asociación de partículas.

Comportamiento reológico

Las propiedades de flujo de una pintura se alteran con el grado de dispersión alcanzado, fundamentalmente para altas concentraciones de pigmento en volumen.

Este método indirecto para evaluar la dispersión presenta la ventaja, aparte de ser rápido, de no requerir la dilución de la pintura y por lo tanto, se evita así el peligro que implica la alteración del sistema. Además la velocidad de corte aplicada para determinar la viscosidad puede ser lo suficientemente pequeña como para no afectar tampoco el nivel de la dispersión.

En el presente trabajo se utilizó un viscosímetro rotacional provisto de diferentes sistemas de medida, determinándose la viscosidad de las muestras a velocidades de corte de $1,78 \text{ s}^{-1}$ y $14,24 \text{ s}^{-1}$.

RESULTADOS Y DISCUSION

El diámetro medio volumétrico de la partícula discreta, la densidad absoluta y el área específica de los pigmentos empleados, ya sea solos o mezclados entre sí en las relaciones contempladas en la formulación de las pinturas antiincrustantes, se indican en la Tabla III.

Los resultados de los ensayos correspondientes a las muestras elaboradas en el molino de bolas de 3,3 litros de capacidad, en las condiciones operativas consideradas, se incluyen en la Tabla IV. Los valores experimentales del diámetro medio D , tanto luego de 21 horas (para el carbonato de calcio y el óxido de cinc) como después de 24 horas de dispersión (con la incorporación del óxido cuproso), muestran que los agregados o flóculos en la pintura están conformados por decenas de partículas individuales, ya que éstas presentan un diámetro sensiblemente inferior (Tabla III); los altos valores del factor de forma y tamaño F_a corroboran la aseveración anterior.

TABLA IV

Dispersión de los pigmentos en el molino de bolas de 3,3 litros

Pintura	2	
	1 (Cu ₂ O = 9,8 %)	(Cu ₂ O = 15,2 %)
Dispersión	CaCO ₃ + ZnO (21 horas)	CaCO ₃ + ZnO + Cu ₂ O (3 horas adicionales)
	CaCO ₃ + ZnO (21 horas)	CaCO ₃ + ZnO (21 horas)
	CaCO ₃ + ZnO + Cu ₂ O (3 horas adicionales)	CaCO ₃ + ZnO + Cu ₂ O (3 horas adicionales)
Díámetro medio volumétrico de agregado D, μm	11,25	10,39
Factor de forma y tamaño Fa	12,31	11,35
Viscosidad η ($\gamma = 1,78 \text{ s}^{-1}$), poise	91	254
Viscosidad η ($\gamma = 14,24 \text{ s}^{-1}$), poise	27	103
		6,61
		9,97
		62
		18
		8,09
		10,86
		272
		129

La dispersión de los pigmentos llevada a cabo en el molino de arena permitió establecer el diámetro D del agregado y la viscosidad del sistema a las velocidades de corte $\gamma = 1,78$ y $14,24 \text{ s}^{-1}$ en función del tiempo de residencia medio de los productos en la cuba del equipo.

El factor de forma y tamaño F_a , calculado a partir de las correspondientes áreas específicas y diámetro medio D , se correlacionó con el tiempo de dispersión de los pigmentos. Las Tablas V y VI muestran respectivamente los resultados obtenidos con la mezcla de carbonato de calcio y óxido de cinc y con aquella resultante luego de la incorporación del óxido cuproso.

Adoptando como satisfactorios los valores del diámetro medio D y del factor de forma y tamaño F_a correspondientes a los productos procesados durante 21 horas en el molino de bolas (Tabla IV), se determinó el tiempo de dispersión equivalente en el molino de arena mediante interpolación gráfica de los resultados del diámetro medio D y el factor de forma y tamaño F_a versus tiempo de residencia obtenidos en dicho equipo (Tabla V).

Se estableció que aproximadamente 5 minutos en el molino de arena conducen a una eficiencia de la dispersión de la mezcla carbonato de calcio y óxido de cinc similar a la alcanzada luego de 21 horas de procesamiento en el molino de 3,3 litros, en las condiciones operativas antes mencionadas. Los valores de viscosidad, a las dos velocidades de corte contempladas en la experiencia, presentan valores comparables cuando se consideran los tiempos equivalentes de dispersión de 21 horas (molino de bolas) y 5 minutos (molino de arena).

Los resultados obtenidos a través de las pinturas elaboradas en el molino de arena seleccionando 5 minutos como tiempo de residencia para la dispersión de la mezcla carbonato de calcio y óxido de cinc y con diferentes tiempos de dispersión para el óxido cuproso se incluyen en la Tabla VI.

Aplicando el método descrito anteriormente para establecer el tiempo de residencia equivalente para la dispersión de la mezcla carbonato de calcio y de óxido de cinc, se determinó que 150 segundos de procesamiento del óxido cuproso en el molino de arena conducen a un diámetro medio D y factor de forma y tamaño F_a similares a los alcanzados luego de 3 horas de dispersión de dicho tóxico en el molino de bolas. En este caso, se estableció también que los valores de viscosidad correspondientes a las dos pinturas elaboradas en ambos molinos con tiempos equivalente de dispersión de los pigmentos son también comparables entre sí cuando se consideran las correspondientes velocidades de corte $\gamma = 1,78 \text{ s}^{-1}$ y $14,24 \text{ s}^{-1}$.

Finalmente, resulta importante mencionar que las pinturas antiincrustantes elaboradas en el molino de bolas y en el de arena (empleando los respectivos tiempos de dispersión que conducen a similares valores del diámetro medio de agregado y del factor de forma y tamaño de las partículas asociadas) mostraron en ensayos de inmersión en agua de mar (Base Naval Puerto Belgrano, $38^{\circ}54' \text{ S}$; $62^{\circ}06' \text{ W}$) una alta y similar bioactividad durante 31 meses; los resultados obtenidos están comprendidos entre 90 y 100 % de eficiencia, es decir que las pinturas presentaron muy poca o ninguna fijación de "fouling".

TABLA V
Dispersión de la mezcla carbonato de calcio y óxido de cinc en el molino de arena

Pintura	Tiempo de residencia medio, minutos	Diámetro medio volumétrico de agregado D, μm	Factor Fa	$\gamma = 1,78 \text{ s}^{-1}$	Viscosidad η $\gamma = 14,24 \text{ s}^{-1}$
CaCO ₃ /ZnO, 25/1 en volumen	2	20,13	22,02	133	61
	4	12,21	13,36	97	33
	6	7,31	8,00	80	23
	8	5,42	5,93	64	18
	10	3,82	4,18	58	14
	12	2,93	3,20	54	12
CaCO ₃ /ZnO, 19,1/1,5 en volumen	2	18,02	27,17	91	42
	4	8,03	12,11	68	23
	6	5,50	8,29	54	15
	8	3,91	5,90	45	13
	10	2,98	4,49	40	11
	12	2,75	4,15	38	10

TABLA VI

Dispersión de la mezcla de pigmentos en el molino de arena luego de la incorporación del óxido cuproso*

Pintura	Tiempo de residencia medio, minutos	Diámetro medio volumétrico de agregado D, μm	Factor Fa	Viscosidad η $\gamma = 1,78 \text{ s}^{-1}$	$\gamma = 14,24 \text{ s}^{-1}$
Cu ₂ O = 9,8 %	30	15,51	16,94	305	211
	90	12,12	13,24	268	147
	150	10,11	11,04	251	105
	210	7,41	8,10	235	81
	270	6,22	6,79	212	71
	330	5,31	5,80	208	64
Cu ₂ O = 15,2 %	30	13,87	18,62	358	275
	90	10,55	14,17	317	202
	150	7,95	10,68	277	132
	210	6,52	8,76	258	111
	270	5,41	7,26	242	92
	330	4,32	5,80	231	81

* El tiempo de residencia medio del carbonato de calcio/óxido de cinc fue de 5 minutos.

CONCLUSIONES

- El factor de forma y tamaño de agregado F_a empleado en este trabajo es directamente proporcional al grado de dispersión alcanzado por el sistema pigmento/ligante. Un factor F_a más bajo implica una dispersión más eficiente (el agregado está conformado por menor número de partículas discretas). En el caso de partículas esféricas el valor del factor $F_a = 1$ indica que el "agregado" está formado únicamente por una partícula individual.

- Diseñada la formulación de las pinturas y su tecnología de elaboración para alcanzar un producto de propiedades pre-establecidas, se determinó una correlación experimental entre la eficiencia de la dispersión a través del diámetro medio D y el factor de forma y tamaño de agregado F_a con la viscosidad de la pintura medida a muy bajas velocidades de corte.

- La preparación de una pintura en escala industrial o semi-industrial, a partir de una formulación optimizada previamente en escala de laboratorio, puede realizarse evaluando la eficiencia de la dispersión mediante la determinación de la viscosidad del sistema a bajas velocidades de corte.

- El método empleado permitió la obtención de productos de similares propiedades partiendo de una misma formulación y utilizando equipos de características operativas diferentes, según se constató en el ensayo en balsa experimental realizado.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Departamento de Talleres Generales y al Laboratorio de la Base Naval Puerto Belgrano por su colaboración en el ensayo en balsa y a la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CIC) y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por el apoyo económico brindado.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Browlie, G., Furaus, G.C.- Some factors related topigment dispersion. **J. Paint Technol.**, Philadelphia, EE.UU., **38** (494): 113-122, 1966.
- [2] Cowley, A.C.D.- Improving dispersion of pigments with hyperdispersants. **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, Wembley, Gran Bretaña, **8** (7): 207-213, 1987.
- [3] Daniel, F.K., Pineiro, R.- Economic and technical parameters of pigment dispersions. **J. Coatings Technol.**, Philadelphia, EE.UU., **49** (631): 74-77, 1977.
- [4] Jefferies, H.D.- The dispersion of titanium dioxide pigment and the influence of the degree of dispersion on some paint film properties. **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, Wembley, Gran Bretaña, **45** (10): 681-700, 1962.

- [5] Asbeck, W.K.- Dispersion and agglomeration: effects on coatings performance. **J. Coatings Technol.**, Philadelphia, EE.UU., **49** (635): 59-70, 1977.
- [6] Giúdice, C., del Amo, B., Rascio, V.- Influence of composition and film thickness on antifouling paints bioactivity containing castor oil as thixotropic agent. **Preprints of American Chemical Society Division of Polymeric Materials, Science and Engineering**, Denver, EE.UU., **56**: 565-569, 1987. Publicado además en "Adhesives, Sealants and Coatings for Space and Harsh Environments", Ed. Lieng-Huang Lee, Webster Research Center, Xerox Corporation, New York, EE.UU., 371-380, 1988.
- [7] Giúdice, C., del Amo, B., Benítez, J.- Determination of metallic copper, cuprous oxide and cupric oxide during the manufacture and storage of antifouling paints. **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, Wembley, Gran Bretaña, **64** (1): 12-19, 1981.
- [8] Giúdice, C., del Amo, B., Rascio, V., Sánchez, R.- Reactivity of calcium carbonate and cuprous oxide with binder acid components in antifouling paints. **J. Coatings Technol.**, Philadelphia, EE.UU., **55** (697): 23-28, 1983.
- [9] Soto, T.- Assessment of dispersion. **J. Coatings Technol.**, Philadelphia, EE.UU., **51** (657): 79-85, 1979.
- [10] Carr, W.- Assessment of pigment dispersion. **Progress in Organic Coatings**, Lausanne, Suiza, **4** (3): 161-188, 1976.
- [11] Hornby, M.R., Murley, R.D.- The measurement of pigment dispersion in paints and paint films. **Progress in Organic Coatings**, Lausanne, Suiza, **3** (3): 261-279, 1975.
- [12] Giúdice, C., del Amo, B.- Dispersion of cuprous oxide in antifouling paints. Coefficients defining particle shape and size. **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, Wembley, Gran Bretaña, **68** (3): 67-71, 1985.
- [13] Dollimore, D, Spooner, P.- A single point method for evaluating the specific surface area of a solid from nitrogen adsorption isotherms. **J. Appl. Chem. Biotechnol.**, Surrey, Gran Bretaña, **24** (1-2): 35-41, 1974.

**INFLUENCIA DE ALGUNOS PARAMETROS DE FORMULACION
SOBRE EL NIVELADO Y EL ESCURRIMIENTO
DE PINTURAS PARA SUPERESTRUCTURA**

B. del Amo* y V. Rascio**

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

SUMMARY*

Paints for superstructure are submitted to very aggressive environmental conditions, due to the simultaneous action of heat, light, oxygen and water.

Weather resistance is the characteristic required, conditioning pigments and binders selection. Chalking is an important consequence produced by deterioration, affecting the color and gloss of the film.

Properties are related with the chemical composition, size and particle size distribution and oil absorption of the pigments, type of binder employed and pigment volume concentration.

The objective of this paper was the formulation of finishing paints attaining high thickness by coat and adequate levelling without sagging when the application is made on vertical substrates.

Variables studied were the influence of PVC, type of solvent mixture and thixotropic agent content.

Exposure tests during 24 months were performed on a marine atmosphere.

* del Amo, B., Rascio, V.- Influence of some formulation parameters on levelling and sagging of paints for superstructure. CIDEPINT-Anales, 17-31 (1990).

INTRODUCCION

Las pinturas para superestructura están sometidas a condiciones de alta agresividad ambiental que pueden influir desfavorablemente sobre su vida útil en servicio si no están correctamente formuladas.

La resistencia a la intemperie es la condición fundamental que deben reunir los pigmentos y el ligante, dado que sufren la acción conjunta del calor, oxígeno, agua y luz [1-2]. Particularmente la fracción ultravioleta de esta última es la que ejerce una importante acción de deterioro sobre la película orgánica. Afecta el color de los pigmentos, lo que se traduce en decoloración, y actúa sobre el ligante (es decir sobre los componentes poliméricos de la película orgánica) provocando su alteración.

Una manifestación importante del deterioro producido es el tizado, que modifica el brillo y el color de la película. Un alto brillo inicial y una adecuada retención del mismo se traducen en una menor absorción de energía y en consecuencia en un menor ataque. Cuando el tizado de la película es poco significativo la lluvia lo elimina, por remoción de las partículas sueltas de pigmento de la superficie. De esa manera se mantienen las características decorativas de la película.

El brillo es función de la pigmentación empleada (composición química, tamaño y distribución de tamaño de partícula, absorción de aceite, etc.), del tipo de ligante y del PVC de la pintura (contenido de pigmento en volumen) como así también del grado de nivelación alcanzado por la película.

Otro factor a considerar en este tipo de pinturas es el hecho que en la actualidad, con el objeto de reducir costos de mano de obra de aplicación, se ha intensificado el empleo de pinturas tixotrópicas. Estos productos proporcionan mayor espesor de película por capa, lo que debe estar además asociado con un adecuado nivelado de la película, sin que se produzca escurrimiento ("sagging") al ser aplicadas sobre superficies verticales.

El objetivo del presente trabajo fue la formulación de pinturas de terminación para superestructura de embarcaciones, con adecuadas características tixotrópicas, de manera de lograr un alto efecto protector con el mínimo de capas, manteniendo además las características decorativas durante períodos prolongados.

PARTE EXPERIMENTAL

Variables estudiadas

Concentración de pigmento en volumen (PVC). Teniendo en cuenta que el contenido de pigmento incide sobre el brillo de la película y sobre el comportamiento reológico de la pintura [3], se consideraron cuatro valores de pigmento en la composición de las muestras experimentales: 9, 12, 15 y 18 % en volumen.

Tipo de mezcla solvente. Con el objeto de estudiar la influencia de

TABLA I

COMPOSICION DE LAS PINTURAS EXPERIMENTALES, g/100 g de sólidos

Pintura	1	2	3	4
Dióxido de titanio	22,1	27,3	32,3	37,6
Sulfato de bario	2,2	2,7	3,2	3,8
Negro de humo	0,8	1,0	1,2	1,3
Caucho clorado grado 20	16,8	15,6	14,1	12,7
Resina alquídica	50,1	46,1	42,4	38,5
Parafina clorada 42 %	7,3	6,6	6,1	5,4
Aceite de pino	0,5	0,5	0,5	0,5
Secantes	0,2	0,2	0,2	0,2
PVC, %	9	12	15	18

esta variable sobre la capacidad de nivelado y por lo tanto sobre el brillo de la película de pintura aplicada con pincel se consideró el empleo de las mezclas siguientes: Solvesso 100 (hidrocarburo aromático de C₉)/aguarrás mineral y xileno/Solvesso 100 (relaciones 4/1 y 1/1 en peso, respectivamente).

Contenido de agente tixotrópico. Con el fin de lograr productos que permitan la obtención de películas de espesores diferentes se empleó como agente gelante, aceite de ricino hidrogenado ("castor oil"), en la proporción de 1,00, 1,25 y 1,50 % en peso con respecto al total de pintura.

Preparación de las muestras

La composición de las pinturas se indica en la Tabla I. Para la formulación de los ligantes se empleó una resina alquídica, comercial, mediana, solubilizada en un hidrocarburo aromático de C₉ (70 % en peso), y como co-ligante caucho clorado grado 20, en la relación 3/1 en peso.

La pigmentación estuvo constituida fundamentalmente por dióxido de titanio variedad rutilo, seleccionado por su alto poder cubriente y capacidad de dispersión de la luz [4]; se empleó además sulfato de bario como inerte y negro de humo como entonador.

Las muestras se prepararon en un molino de bolas de porcelana de 3,3 litros de capacidad, cuyas condiciones operativas fueron descriptas en un trabajo previo [5].

En una primera etapa se incorporó la resina alquídica y el aceite de pino con parte de los disolventes, agregando luego los pigmentos ya citados; la dispersión se realizó hasta alcanzar el grado de molienda 0-1 (cuña IRAM). Una vez finalizada esta etapa se adicionó la resina de caucho clorado, el plastificante y los secantes, disueltos en el resto de la mezcla solvente. La forma operativa descripta está justificada por el hecho que resulta más fácil dispersar los pigmentos en una solución de resina alquídica que en una de caucho clorado.

El aditivo reológico fue incorporado a alícuotas de cada una de las muestras en forma de gel ("castor oil" dispersado en Solvesso 100, en una concentración del 15 % en peso). Se empleó para tal fin un equipo de alta velocidad y una temperatura de trabajo de 40-45°C [6-7].

Ensayos reológicos y tecnológicos

El agregado de un agente reológico como el "castor oil", adecuadamente dispersado y activado, imparte a una pintura características tixotrópicas. A bajas velocidades de corte la masa presenta una alta consistencia estructural, la que desaparece cuando se aplican altas velocidades de corte. Cuando cesa la perturbación el sistema recupera las características originales.

Para los **ensayos reológicos** se empleó un Rotovisco Haake RV2 con diferentes cabezales y sistemas de medida. Se trabajó a $20 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

Las distintas muestras fueron perturbadas a una velocidad de corte $\dot{\gamma} = 498 \text{ s}^{-1}$ hasta alcanzar el equilibrio. Luego de 3 minutos de reposo se aplicó una velocidad $\dot{\gamma} = 0,1 \text{ s}^{-1}$ y se determinó el correspondiente esfuerzo

TABLA II

Esfuerzo de corte τ correspondiente a $\dot{\gamma} = 0,1 \text{ s}^{-1}$

	Esfuerzo de corte*, dinas. cm^{-2}					
	τ_A	τ_B	τ_A	τ_B	τ_A	τ_B
Pintura 1	2,31	2,48	3,94	3,99	6,27	6,35
Pintura 2	2,71	2,68	4,48	4,39	7,41	7,50
Pintura 3	3,40	3,20	6,32	6,40	10,08	9,45
Pintura 4	3,82	3,91	7,64	7,58	11,74	11,76
Contenido de agente gelante, %	1,00		1,25		1,50	

Esfuerzo de corte τ_0 (valor de fluencia)

	Esfuerzo de corte*, dinas. cm^{-2}					
	τ_{0A}	τ_{0B}	τ_{0A}	τ_{0B}	τ_{0A}	τ_{0B}
Pintura 1	1,61	1,70	3,10	3,15	4,89	5,06
Pintura 2	2,10	2,05	3,53	3,47	5,95	6,01
Pintura 3	2,58	2,46	4,94	5,01	8,00	7,94
Pintura 4	3,06	3,18	5,88	5,79	9,17	9,25
Contenido de agente gelante, %	1,00		1,25		1,50	

* Los subíndices A y B indican las mezclas xileno/Solvesso 100 (relación 1/1 en peso) y Solvesso 100/aguarrás (relación 4/1, en peso), respectivamente.

de corte (τ) en condiciones de equilibrio [8-9]. La velocidad $\gamma = 0,1 \text{ s}^{-1}$ se empleó en esta experiencia considerando que caracteriza satisfactoriamente los fenómenos de nivelado y escurrimiento.

Se realizó también un **ensayo tecnológico** para evaluar el nivelado; para ello se empleó un aparato Erichsen modelo 419, dispositivo que posee cinco pares de ranuras cada una de las cuales tiene una amplitud de 1,6 mm, una distancia entre cada abertura del par de 2,5 mm y una altura de cada una de ellas de 0,25, 0,50, 1,00, 2,00 y 4,00 mm. La pintura se coloca en el interior del dispositivo e inmediatamente se desliza sobre una superficie horizontal a velocidad constante. Este movimiento genera cinco pares de bandas separadas por igual distancia. Las películas formadas en cada caso, mantenidas en posición horizontal, se unen en función de su capacidad para fluir.

La primera franja que no resulta completamente cubierta por la pintura se toma como índice del nivelado. Cuanto más bajo resulte ese número mejor es la característica de flujo de la muestra ensayada.

Se midió además el tiempo requerido por cada muestra para cubrir la franja correspondiente a 0,25 mm.

Para evaluar el escurrimiento sobre superficies verticales, se aplicaron distintos espesores de película; se consideró que se estaba frente al espesor crítico cuando no se producía escurrimiento ("sagging") visualmente apreciable.

Brillo

El brillo de una película de pintura está relacionado con su carácter reflectante o lustroso. La Commission Internationale de l'Eclairage (CIE) [10] lo define como la propiedad de reflexión selectiva direccional responsable de la claridad de la imagen reflejada por una superficie. Es un factor importante en la apariencia de un objeto pintado.

La Norma IRAM 1109 (Método B-III) [11] define una superficie como muy brillante, brillante, poco brillante, semimate o mate frente a la observación visual, apreciación que se corresponde con determinados valores numéricos obtenidos en la medición fotoeléctrica, como se expresa más adelante.

Tanto el brillo como el color determinan el poder de reflexión de la luz de una superficie y la cantidad de energía que es absorbida por la película. Esta energía absorbida es el factor fundamental de deterioro del material polimérico constituyente del ligante, cuyo ataque por exposición al medio ambiente deja en libertad partículas de pigmento sobre la superficie (tizado). A su vez este deterioro trae como consecuencia una reducción del brillo original. La capacidad de retención de brillo de la película es una propiedad importante de las pinturas para superestructura.

El equipo utilizado para la determinación del brillo de las pinturas fue un reflectómetro digital Hunter Lab Glossmeter, con un ángulo de incidencia de 60° . Las medidas se realizaron sobre distintas zonas de la superficie, promediándose los resultados obtenidos. Valores de brillo inferiores a 15 corresponden a una superficie mate, de 15 a 34 semimate, de 35 a 59

TABLA III
Ensayo de nivelado de las película aplicada

Tiempo de nivelado, s						
Pintura 1	6	6	15	14	21	19
Pintura 2	10	9	17	15	28	25
Pintura 3	12	11	22	20	--	--
Pintura 4	14	13	27	24	--	--
Mezcla solvente*	A	B	A	B	A	B
Contenido de agente gelante, %	1,00		1,25		1,50	

* Las letras A y B indican las mezclas xileno/Solvesso 100 (relación 1/1, en peso) y Solvesso 100/aguarrás (relación 4/1, en peso), respectivamente.

TABLA IV
Espesores críticos de película seca
(aplicación con pincel a 20 ± 2°C)

Espesor, μm			
Pintura 1	15-20	30-35	50-55
Pintura 2	20-25	35-40	65-70
Pintura 3	25-30	50-55	80-90
Pintura 4	30-35	60-65	95-100
Contenido de agente gelante, %	1,00	1,25	1,50

Nota: no se observó diferencia de espesor crítico en relación con el tipo de mezcla solvente empleado.

poco brillante, de 60 a 79 brillante y superiores a 80 muy brillante.

Se estableció la capacidad de retención de brillo de las pinturas experimentales luego de 6, 12 y 24 meses a la intemperie. Sobre paneles de acero SAE 1010 de 15 x 30 cm y 1 mm de espesor se aplicó una capa de pintura anticorrosiva de eficiencia comprobada [8] y dos capas de las diferentes pinturas de terminación. Se dejó secar cada capa durante 24 horas en ambiente de laboratorio a $20 \pm 2^\circ\text{C}$ y $70 \pm 5\%$ de HR y luego los paneles se expusieron a la intemperie en clima marino (Base Naval Puerto Belgrano, $38^\circ 54'\text{S}$; $62^\circ 06'\text{W}$) durante los lapsos indicados, previa determinación del brillo inicial. Los paneles se prepararon por cuadruplicado, tres destinados a ser expuestos en cada uno de los períodos ensayados y otro como testigo.

Al cabo de cada uno de los lapsos mencionados se retiraron los paneles correspondientes, se lavaron con agua destilada, se dejaron secar y se determinó el brillo.

Tizado

El tizado es un polvo formado por desintegración de la superficie de la película luego de estar ésta expuesta a la acción de los agentes atmosféricos.

La resistencia al tizado es la capacidad que posee el conjunto de pigmento y ligante de soportar la acción del medio ambiente. Durante la exposición a la intemperie parte del tizado es eliminado por acción de la lluvia y del viento, lo cual se traduce en la práctica en un proceso de limpieza de la película.

El ensayo de tizado se realizó sobre los paneles empleados en la exposición a la intemperie, antes del lavado de la superficie. Se utilizó un equipo Erichsen Typ 241 (DIN 53159). Este método permite obtener un valor numérico indicativo de la cantidad de partículas de pigmento que quedan libres en la superficie de la película como consecuencia del ataque del ligante.

El método utiliza un papel fotográfico que se emplea sin exponer (blanco) para los colores oscuros y expuesto a la luz (negro) para los tintes claros y pinturas de color blanco.

El papel se aplica previo humedecimiento y a presión constante sobre la superficie pintada. De esta manera las partículas sueltas de pigmento quedan adheridas al papel dejando una impresión nítida que se compara con respecto a una escala tipo de 10 valores. Registros entre 1 y 4 indican máximo tizado; entre 5 y 7 mediano tizado; 8 y 9 poco tizado y 10 corresponde a la ausencia de dicha falla.

RESULTADOS Y DISCUSION

Ensayos reológicos y tecnológicos

Los valores del esfuerzo de corte τ determinados a la velocidad $\dot{\gamma} = 0,1 \text{ s}^{-1}$ y los correspondientes valores de fluencia (τ_0) calculados a partir de la ecuación de Casson [12] se incluyen en la Tabla II.

TABLA V

Brillo de la película de pintura expuesta a la intemperie en atmósfera marina

Tiempo de exposición meses	1,00				1,25				1,50			
	0	6	12	24	0	6	12	24	0	6	12	24
Pintura 1	88	84	79	75	81	75	71	65	74	71	66	63
Pintura 2	85	82	76	70	78	72	65	62	70	68	65	60
Pintura 3	81	77	74	67	75	70	68	61	65	56	50	48
Pintura 4	78	73	66	63	72	65	63	60	60	52	46	42
Contenido de agente gelante, %	1,00				1,25				1,50			

TABLA VI

Tizado de la película de pintura expuesta a la intemperie en atmósfera marina

Tiempo de exposición, meses	1,00			1,25			1,50		
	6	12	24	6	12	24	6	12	24
Pintura 1	9-10	9	8-9	9	8-9	8	8	7-8	7
Pintura 2	9	8-9	8	8-9	8	7	7	6-7	6
Pintura 3	8-9	8	7-8	8	7-8	7	6-7	6	5
Pintura 4	8	7-8	7	7	6-7	6	5-6	5	4
Contenido de agente gelante, %	1,00			1,25			1,50		

Se observa un incremento del valor del esfuerzo de corte τ y τ_0 con el aumento de la concentración de pigmento en volumen y también con la cantidad de aditivo reológico incorporado.

En lo referente a la mezcla solvente empleada, no se observó una influencia significativa de esta variable (en las relaciones y contenidos empleados) con los valores de los esfuerzos de corte τ y τ_0 .

El mayor valor de esfuerzo de corte τ_0 correspondió a la muestra que proporcionó el mayor espesor de película sin escurrimiento [13], Tabla IV. Si bien esto resulta satisfactorio cabe recordar que debe lograrse una adecuada nivelación y que para esto es importante que el valor de fluencia τ_0 sea bajo o nulo [9].

Es por ello que el nivelado y el escurrimiento presentan requerimientos en lo referente al valor del esfuerzo τ_0 totalmente disímiles. Para tener un adecuado nivelado se requiere una baja viscosidad a las velocidades involucradas en este fenómeno mientras que para prevenir el escurrimiento es necesario un valor de viscosidad sensiblemente mayor. Estas condiciones deben presentarse en forma consecutiva, es decir de forma tal que la viscosidad de la pintura se mantenga baja durante un tiempo para permitir el nivelado y luego ese valor se incremente rápidamente para prevenir el escurrimiento.

En el ensayo de nivelado todas las muestras, con excepción de las 3 y 4 con 1,50 % de "castor oil", presentaron buen nivelado en la banda de 0,25 mm mientras que las dos últimas recién lo hicieron a 0,50 mm.

La determinación del tiempo empleado para el nivelado considerando un espesor de película húmeda de 250 μm (Tabla III), mostró que el aumento del PVC y del contenido de aditivo reológico produce un incremento del tiempo necesario para alcanzar el nivelado. En general, el lapso requerido fue bajo en todos los casos para el espesor de película considerado, si se tiene en cuenta que el nivelado ocurre dentro de los 2 ó 3 minutos de aplicada la pintura [14].

Las muestras elaboradas con la mezcla Solvesso 100/aguarrás, 4/1 en peso, presentaron un tiempo de nivelación ligeramente menor al de las muestras con xileno/Solvesso 100, 1/1 en peso; esto se debe a que la primera de las mezclas citadas queda retenida por más tiempo en la película manteniendo el sistema a menor viscosidad durante el lapso de nivelado.

Brillo

En la Tabla V se presentan los valores de brillo inicial, luego de 24 horas de secado y los obtenidos al cabo de 6, 12 y 24 meses de exposición en atmósfera marina.

La película de la muestras 1 con 1,00 y 1,25 % de aditivo reológico y la 2 y 3 con 1,00 % de aditivo resultó muy brillante antes de la exposición a la intemperie. El resto de las muestras presentó, en esta etapa, características de película brillante.

La retención de brillo observada al cabo de 24 meses de exposición fue superior en general al 80 % a excepción de la pintura 2 con 1,25 % de aditivo (79 %) y la 3 y 4 con 1,50 % de "castor oil" (74 y 70 %, respectiva-

mente).

El incremento de PVC y del contenido de aditivo reológico, para el tipo de materias primas utilizado, condujo a un descenso de los valores de brillo.

Tizado

Los valores de tizado se encuentran en la Tabla VI. Todas las muestras presentaron una buena resistencia al tizado. Los valores más bajos al cabo de 24 meses (máximo tizado) corresponden a las muestras 3 y 4 con la mayor proporción de aditivo reológico incorporado.

Se observa una disminución de la resistencia al tizado al aumentar el PVC y el contenido de agente reológico.

CONSIDERACIONES FINALES

1. Se desarrollaron pinturas de terminación para superestructura que permiten alcanzar un mayor espesor crítico de película por capa aplicada, con respecto a los productos comerciales usualmente empleados.

2. Para las formulaciones estudiadas se seleccionaron valores de PVC, contenido de agente gelante y tipo de mezcla solvente que permiten la obtención de pinturas con las propiedades de nivelado, retención de brillo y resistencia al tizado requeridas. En las pinturas 2 (PVC 12 % y contenido de agente gelante 1,50 %) y 4 (PVC 18 % y contenido de agente gelante 1,25 %) se alcanzó el máximo espesor crítico de película seca por capa (65-70 μm y 60-65 μm , respectivamente) compatible con las características del "film" mencionadas precedentemente.

3. Las pinturas desarrolladas permiten reducir el costo de mano de obra de aplicación, pues se requiere un menor número de capas para alcanzar el espesor de película prefijado. Se simplifica además la tarea operativa en estructuras que habitualmente permanecen en servicio durante la operación de pintado.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CIC) y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por el apoyo económico brindado y al Departamento Talleres Generales y al Laboratorio de la Base Naval Puerto Belgrano por su colaboración en las experiencias de campo.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Rascio, V., Caprari, J., Saavedra, E.- Pinturas para obra muerta y superestructura. **Corrosión y Protección**, Madrid, España, 6 (1): 23-

34, 1975.

- [2] Berendsen, A.M.- **Ship Painting Manual**. Verfinstituut TNO, Delft, Netherlands, 26-42, 1975.
- [3] Schoff, C.R.- Recent advances in the rheology of high solids coatings. **Progress in Organic Coatings**, Lausanne, Switzerland, **4** (3): 189-208, 1976.
- [4] Payne, H.F.- **Tecnología de Pinturas**, Tomo II. Blume, Madrid, España, 85-108, 1973.
- [5] del Amo, B., Giúdice, C., Rascio, V.- Influence of binder dissolution rate on the bioactivity of antifouling paints. **J. Coatings Technol.**, Philadelphia, EE.UU., **56** (719): 63-69, 1984.
- [6] Anónimo - Additive reologici. Parte II. **Pitture e Vernice**, Milano, Italia, **56** (4): 13-16, 1980.
- [7] Erenrich, E.H., Ensminger, R.I., Reeves, N.- Alternative means of controlling paint viscosity/temperature phenomena. **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, Wembley, Gran Bretaña, **64** (10): 415-421, 1981.
- [8] Giúdice, C., del Amo, B, Rascio, V.- Influence of thinner addition on brushability and sagging of high build anticorrosive paints. **Bulletin of Electrochem.**, Karaikudi, India, **4** (3): 225-228, 1988.
- [9] Cutrone, L.- Use of the Brookfield Viscometer to predict rheological performance of coatings. **J. of Coat. Technol.**, Philadelphia, EE.UU., **56** (708): 59-63, 1984.
- [10] International lighting vocabulary, 3rd. ed.- CIE Publication n° 17 (E 1.1), Central Bureau of the CIE, Paris, Francia, 81, 1970.
- [11] Norma IRAM 1109.- Pinturas, métodos de ensayo generales, método de determinación de brillo. Met. B-III, junio 1980.
- [12] Patton, T.C.- **Paint flow and pigment dispersion**. 2nd. Ed. John Wiley & Sons, New York, EE.UU., 355-363, 1979.
- [13] Papo, A., Torriano, G.- Rheological properties of high build paints containing castor derivates. **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, Wembley, Gran Bretaña, **63** (1): 10-14, 1980.
- [14] Pierce, P.E., Donegan, V.A.- The rheology and application characteristics of thixotropic coatings. **J. Paint Techn.**, Philadelphia, EE.UU., **38** (492): 1-8, 1966.

**REVISION DE CONCEPTOS RELACIONADOS CON
PROTECCION CATODICA Y SU COMPATIBILIDAD CON
ESQUEMAS DE PINTADO**

C. Gervasi* y A. Di Sarli**

*** Investigador CIC.**

**** Investigador CIC. Responsable del Area Análisis Electroquímico de
Pinturas y Recubrimientos.**

SUMMARY*

The current state reached by the development of the cathodic protection technique when applied alone or together with organic coatings was reviewed. The emphasis was laid on the improvements attained for different service conditions which allow to use this anticorrosive practice in a more reliable and economical way.

Taking into account the evolution of the studies carried out and the questions still unsolved, the probable future trends in this field can be foreseen.

A valuable information arising from experience acquired through intensive use of the cathodic protection technique is presented, without forgetting the studies about some basic aspects such as the behaviour of new electrode materials, the kinetic of electrochemical reactions and the physicochemical properties of both the corrosive medium and the protective coatings employed.

In any case, the conclusions drawn by the different authors, may certainly become an important background to be considered during design and operation of cathodic protection systems.

* C. Gervasi and A. Di Sarli.- A review of concepts related with cathodic protection methods and its compatibility with paint systems. CIDEPINT-Anales, 33-69, 1990.

INTRODUCCION

El constante estudio y experimentación han hecho de la protección catódica una poderosa herramienta, cada vez más económica y efectiva en la lucha contra la corrosión. Por ese motivo, el objetivo fundamental de la presente revisión bibliográfica es presentar la valiosa experiencia acumulada durante los últimos quince años, particularmente en aquellos aspectos que merecieron un interés más generalizado y que sirven por lo tanto de base a la organización temática.

DEFINICIONES

Una protección catódica implica la alteración del potencial espontáneo del material a proteger, respecto al medio electrolítico corrosivo en el cual se encuentra, con el propósito de reducir o anular su velocidad de corrosión. Esto se logra transformando al metal que se corroe en el cátodo de la celda electroquímica generada cuando se aplica una corriente externa. Esta puede derivar de una fuente de corriente continua o de un rectificador de corriente alterna (**protección por corriente impresa**), Fig. 1, o bien ser de naturaleza galvánica, es decir, promovida por la fuerza electromotriz (FEM) existente entre el metal a proteger y otro metal seleccionado que, por ser más activo, actúa como ánodo al conectar ambos eléctricamente (**protección por ánodos de sacrificio**), Fig. 2.

En la práctica se protege catódicamente a metales (acero, cobre, plomo, latones) enterrados en diferentes tipos de suelos o sumergidos en casi cualquier medio acuoso. Su uso es creciente en la protección de las armaduras de refuerzo del hormigón, estructuras pintadas y también puede utilizarse en la prevención de los fenómenos de picado, corrosión intergranular, corrosión bajo tensión o corrosión fatiga en un buen número de metales pasivos ya que, en general, se conoce el potencial límite para la ocurrencia de estas formas de corrosión.

ASPECTOS FUNDAMENTALES

Al analizar el efecto del valor de la corriente de protección sobre el potencial, la pérdida de peso y la distribución de áreas anódicas y catódicas en acero dúctil, sumergido en agua de mar natural circulando a distintas velocidades de flujo, se encontró que al aumentar la corriente aplicada, la reducción de las áreas que se corroen es mayor que la disminución de la velocidad de ataque en las mismas; además, la corriente total en las áreas catódicas, dada por la suma de la corriente aplicada más la corriente de acción local, permanece casi constante hasta la anulación de la segunda contribución [1].

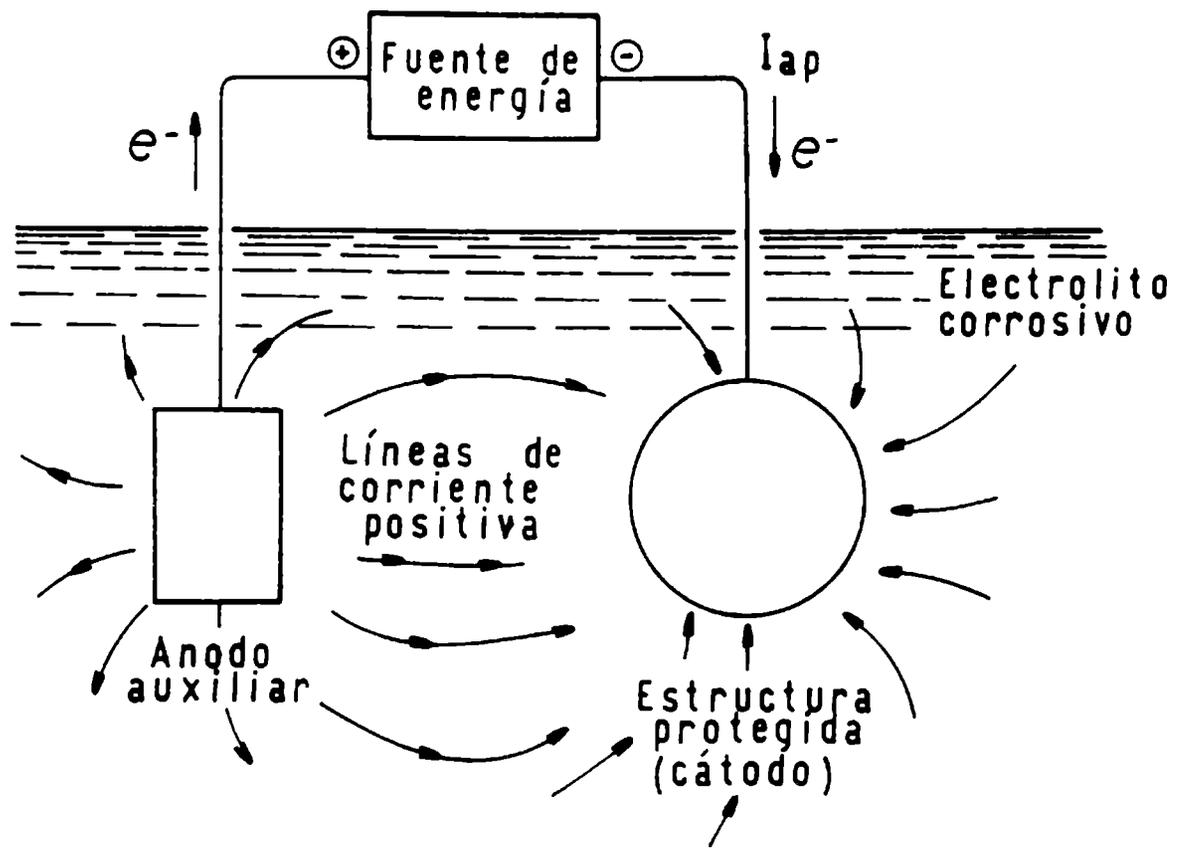


Figura 1.- Protección catódica con una fuente de energía externa (corriente impresa)

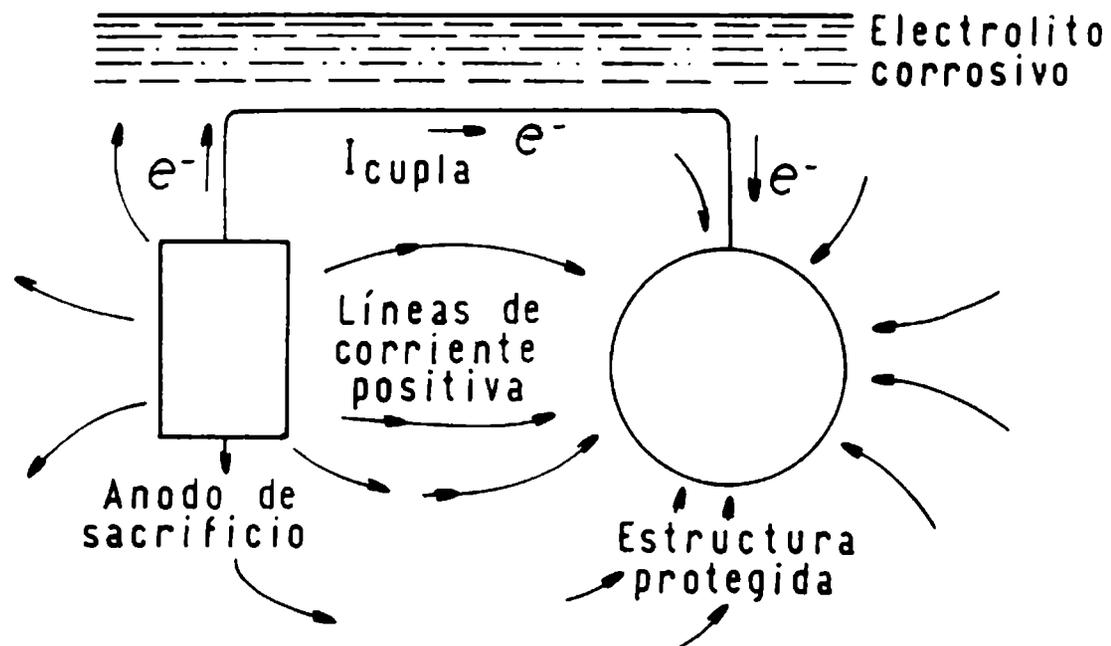


Figura 2.- Protección catódica con un ánodo de sacrificio

CRITERIOS DE PROTECCION

El criterio usual para determinar el grado de protección es la **medida del potencial de la estructura protegida**. Teóricamente, el valor óptimo corresponde a la polarización necesaria para alcanzar el potencial a circuito abierto de las zonas anódicas de las celdas de corrosión de acción local, Fig. 3.

Un desplazamiento de $-0,3$ V con respecto al potencial de corrosión o el valor de potencial al cual se produce un abrupto cambio de pendiente en la curva potencial vs corriente aplicada se consideran criterios dudosos [2]. En forma empírica se recomienda un valor de $-0,85$ V/(Cu/CuSO₄) para el acero en suelos [3] y en agua de mar [4] y de $-0,95$ V/(Cu/CuSO₄) cuando en el medio hay bacterias sulfato-reductoras [5]. En este último caso, que incluye a las estructuras de acero enterradas en diversos sedimentos marinos, consideraciones termodinámicas que tienen en cuenta que la concentración interfacial de equilibrio del catión ferroso depende de la capacidad de intercambio catiónico de los sedimentos, arrojaron un potencial de protección de $-1,020$ V/(Cu/CuSO₄). Por debajo de $-0,95$ V/(Cu/CuSO₄) persistía una corriente de corrosión residual aceptablemente pequeña, que disminuía muy poco al aumentar la protección al menos en el intervalo de temperaturas considerado ($5-30^{\circ}\text{C}$). El desplazamiento en $-0,3$ V resultó aquí inadecuado [6].

Los criterios de protección recomendados para **cañerías de acero enterradas** fueron revisados en medios portadores de bacterias sulfato-reductoras y en presencia de los óxidos superficiales de laminación. Los suelos, de diversa composición, se obtuvieron modificando sistemáticamente la humedad, el contenido de oxígeno y la temperatura; si bien los criterios analizados tienen validez general, los valores límite de cada uno no siempre coincidieron con el requerimiento mínimo. La aplicación de un corrimiento de $-0,1$ V a partir del potencial de corrosión (con corrección por caída óhmica) se mostró como el método más adecuado, Fig. 4 y, dada la gran variación del peso relativo del término óhmico en los diferentes suelos, el corrimiento del potencial cañería-suelo en $-0,3$ V (sin corrección IR) resultó el criterio menos consistente [7]. Asimismo, la metodología de fijar un potencial de protección al menos tan negativo como el que se establece en el inicio de la región de Tafel de la curva potencial-log I [8], Fig. 5, tampoco fue la correcta en este estudio ya que, en algunos casos, la protección se obtuvo a potenciales menores y en otros a potenciales mayores. Una temperatura elevada (60°C), los óxidos de laminación o la presencia de bacterias anaeróbicas son factores que incrementan el requerimiento mínimo de potencial en $0,1-0,2$ V. Usualmente un valor de $-0,85$ V/(Cu/CuSO₄) debió tomarse como límite máximo ya que, en varias ocasiones, la protección se alcanzó a potenciales considerablemente menos negativos, fundamentalmente cuanto menor era el contenido de humedad. Por otro lado, si bien la suposición de que cuando una corriente catódica neta fluye hacia todas las zonas anódicas no se produce corrosión es básicamente correcta, ella no es aplicable en la práctica como criterio ya que cuando las celdas de corrosión son pequeñas y de acción local, es imposible medir el flujo neto de corriente.

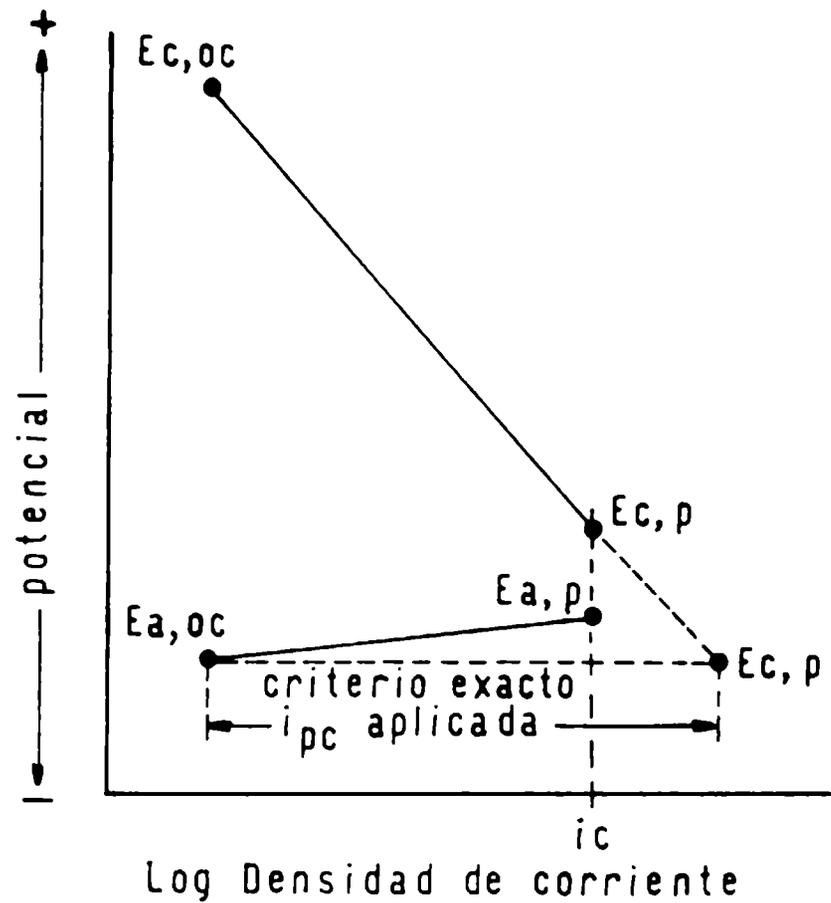


Figura 3.- Diagrama típico de polarización en una celda de corrosión

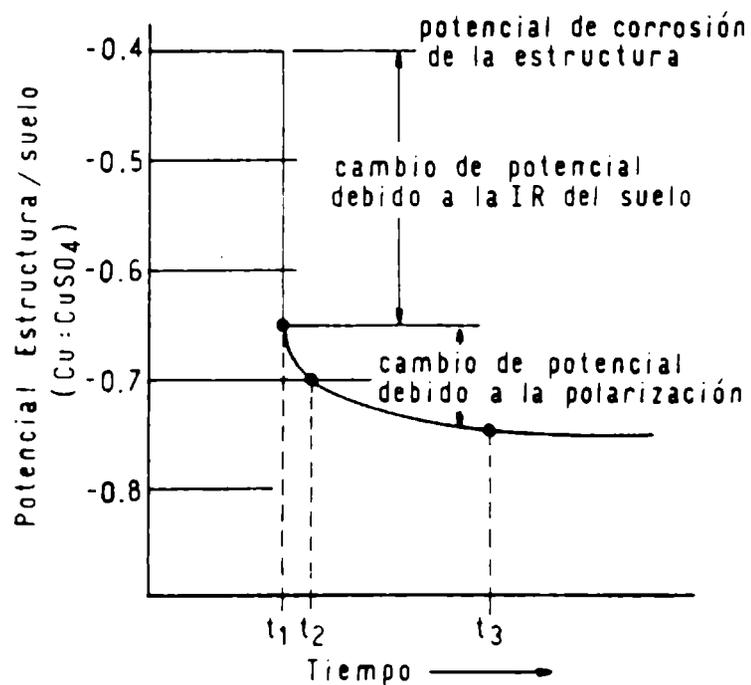


Figura 4.- Cambio del potencial estructura/suelo con respecto al tiempo
 t1 tiempo al cual se aplica la protección catódica
 t2 tiempo al cual se satisface el criterio de $-0,3$ V
 t3 tiempo al cual es satisfecho el cambio de $0,1$ V en el potencial de polarización.

En los **metales anfóteros sobreprotegidos** el incremento del pH superficial, por efecto de la polarización catódica, puede ocasionar el aumento más que la disminución de la corrosión, tal como ocurre en el aluminio y sus aleaciones. En las aleaciones de aluminio de las series 2000 y 3000, al determinarse los potenciales de protección en medio ácido, se encontró un efecto sinérgico producido por la acción conjunta de la corriente aplicada y de un buen número de colorantes utilizados como inhibidores de la corrosión [9]. En otro ejemplo, las medidas de pérdida de peso señalaron que la máxima eficiencia de protección para la aleación de aluminio 6351 sumergida en agua de mar se consiguió con potenciales entre -1,0 y -1,1 V/(Cu/CuSO₄), disminuyendo para valores mayores que -1,0 V, por efecto del picado y por debajo de -1,1 V debido al mayor pH [10]. Luego de polarizaciones prolongadas a potenciales más negativos que -1,2 V, el pH de la interfase metal/electrolito puede alcanzar valores tan alcalinos que hacen posible la deposición de compuestos de calcio y magnesio [11], Fig. 6. De éstos, los de magnesio son más efectivos para ejercer un efecto buffer sobre el pH interfacial.

En **estructuras de hormigón expuestas a medios marinos** o en zonas frías donde se utiliza el cloruro de sodio para atenuar la formación de hielo, cuando la relación de concentraciones ion cloruro/ion hidroxilo supera un valor crítico, puede prosperar el ataque [12]. Esto implica un aumento del volumen de material que, al ejercer tensiones de tracción en el hormigón circundante, es capaz de provocar agrietamientos. La protección catódica es eficaz en estos casos tanto al evitar el inicio de la corrosión cuanto al detener el ataque una vez comenzado; sin embargo, al no estar claramente establecidos los criterios de protección, los requerimientos mínimos de potencial sugeridos en la literatura varían en un amplio intervalo [13,14]; así, ensayos realizados sobre hormigón armado, sumergido en agua de mar durante 500 días, revelaron que la polarización a potenciales en el alcance -0,5 a -0,7 V/(Cu/CuSO₄), no es admisible porque se corre el riesgo de despasivar la armadura. En presencia de cloruros, el acero en hormigón a -0,9 V/(Cu/CuSO₄) no está protegido salvo que defectos en el concreto permitan el contacto directo de la armadura con el agua de mar, en cuyo caso el acero estaría protegido según el criterio clásico. A -1,1 V/(Cu/CuSO₄) la protección es correcta pero con desprendimiento de hidrógeno existiendo por lo tanto la posibilidad de fragilizar el metal.

En relación con la probable influencia de la protección catódica sobre la adherencia acero-hormigón, los ensayos de tracción en probetas sometidas a potenciales entre -0,9 y -1,1 V(Cu/CuSO₄) durante 300 días, mostraron que las propiedades de adherencia no se alteraron por la polarización de la armadura [14].

En **medios simulados de concreto**, con concentraciones de cloruro entre 0,02 y 5 M (en solución saturada de hidróxido de calcio, pH 11-12), las probetas no eran atacadas si estaban expuestas a un gran volumen de medio corrosivo fluyendo libremente pero si eran recubiertas con un agregado de piedra caliza sumergido en el electrolito, se deterioraban a concentraciones de cloruro > 0,02 M. En estas condiciones, se alcanzó una protección completa con un potencial máximo de -0,77 V/(Cu/CuSO₄). Por otro lado, los resultados obtenidos a una concentración de cloruro fija (5,36 M), con va-

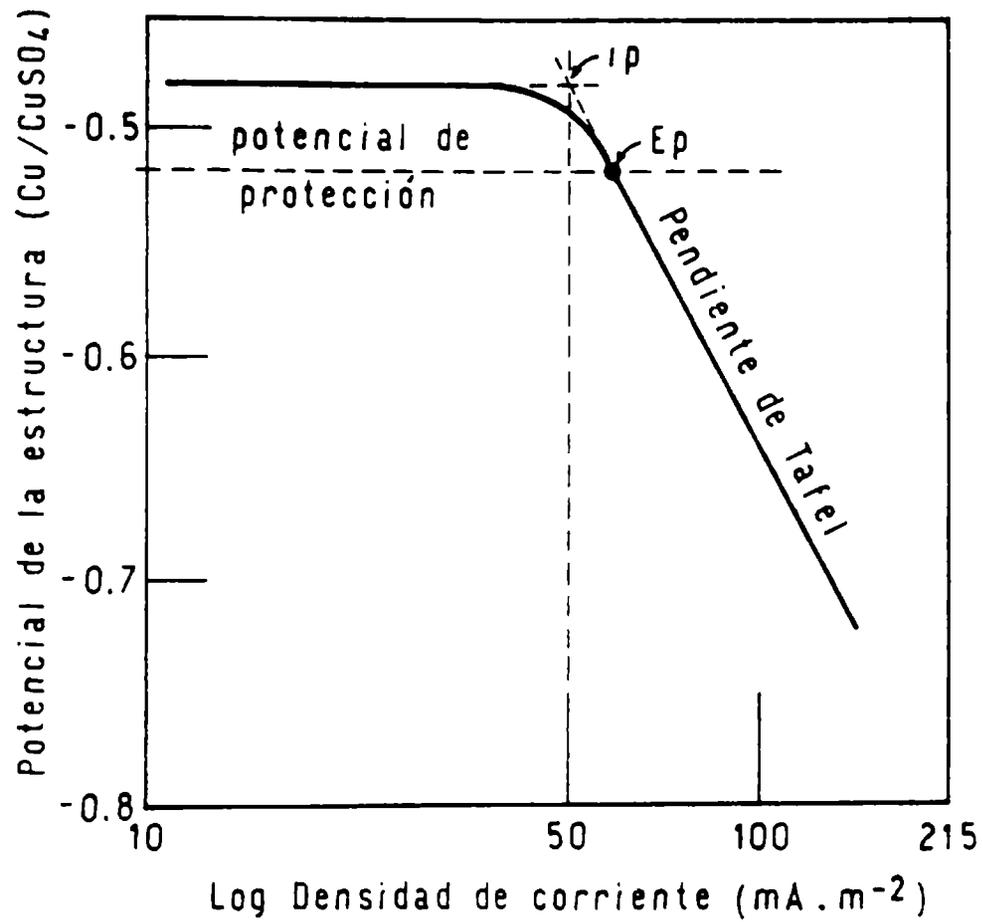


Figura 5.- Curva E vs log i para un acero en contacto con una solución que contiene 500 ppm de Na_2SO_4 [8]

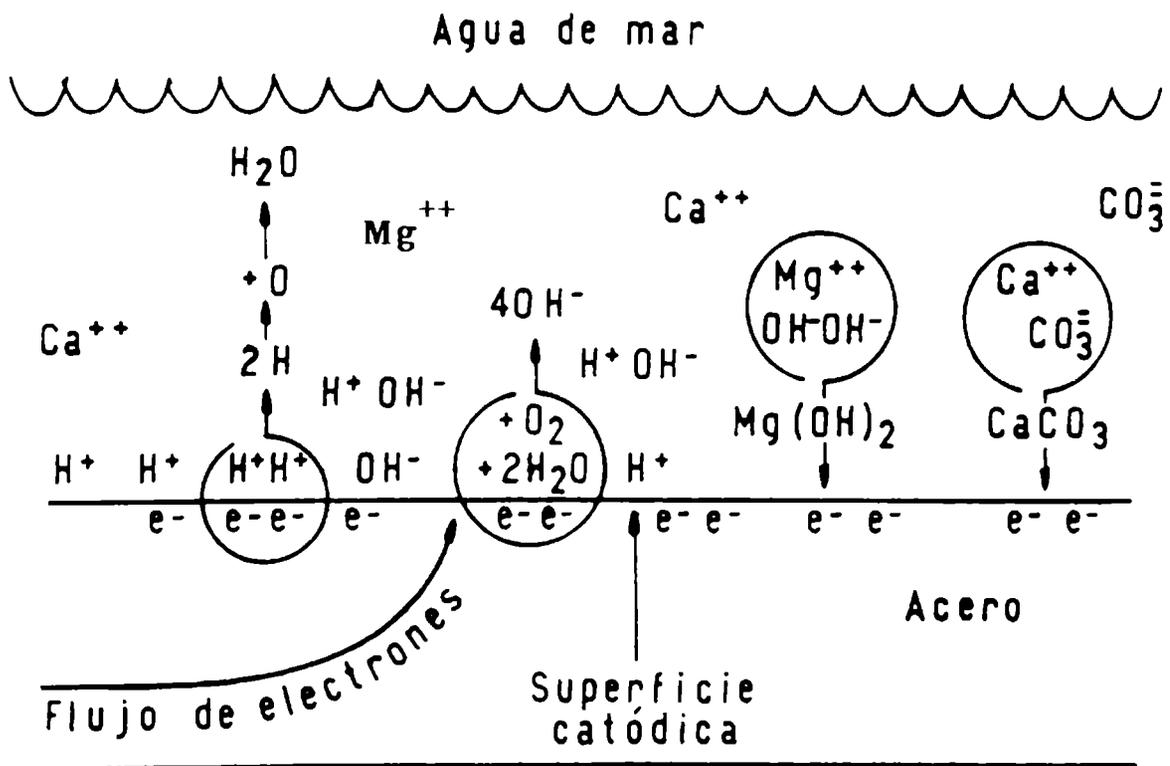


Figura 6.- Reacciones químicas en el cátodo bajo protección catódica

riación del pH entre 4 y 10 indicaron que, a $\text{pH} > 8$ el metal permanece en un estado pasivo estable pero susceptible a un ataque por picado si se supera el potencial crítico; no obstante, del análisis de los potenciales de picado se advierte que la polarización a $-0,77 \text{ V}$ protege contra esta forma de corrosión en las concentraciones de ion cloruro ensayadas [15].

En los estudios del comportamiento de armaduras de concreto realizados en laboratorio, al igual que el descrito, generalmente se usa una solución saturada de hidróxido de calcio, la que no es completamente representativa del hormigón. Por lo tanto, sus resultados sólo pueden ser tomados como orientativos. Esto se debe a que tales ensayos no consideran los fenómenos de envejecimiento del hormigón, resistencia eléctrica, fisuración, etc. [16].

En base a estos y otros resultados relevantes existentes en la literatura, se realizó una revisión crítica de las prácticas recomendadas por la NACE (Norma RP-01-69 [17]) en este campo, que se encontraban, en ciertos aspectos, en conflicto con los fundamentos teóricos y con la normativa utilizada por otros organismos reguladores [18]. Se ha sugerido:

a) Eliminar la incertidumbre debida al término óhmico en la lectura del potencial de protección cuando se utiliza el criterio de $-0,85 \text{ V}$; para ello, dicha lectura, realizada inmediatamente después del salto causado por la interrupción de la corriente de protección, debería alcanzar el valor mencionado ($0,85 \text{ V}$).

b) Dejar de lado la regla del corrimiento en $0,3 \text{ V}$ por no tener basamento científico.

c) Respecto al uso de la curva E-log I, reformular el concepto en función de una corriente de protección mínima que corresponde al potencial de protección.

d) Recordar la limitación para identificar en la curva un comportamiento tipo Tafel pues, en medios aireados, la velocidad de la reacción catódica de reducción de oxígeno se encuentra limitada por el transporte de materia a la interfase [19].

REQUERIMIENTOS DE CORRIENTE

La **magnitud de la corriente necesaria** para alcanzar el correcto nivel de polarización en el metal a proteger depende de la resistencia del medio electrolítico, de las características cinéticas de las reacciones de corrosión y del área superficial expuesta.

La forma adecuada de conocer el valor de aquélla es mediante una instalación provisoria que permita medir el potencial de la estructura protegida en función de la corriente aplicada. En ausencia de tales medidas, y a modo de orientación, pueden considerarse ciertos órdenes de magnitud sugeridos; tal es el caso del acero en agua de mar [20] y en otras condiciones de exposición en las que puede observarse una gran dispersión de sus valores para los distintos entornos [21].

La formación de depósitos superficiales inducidos por la protección

catódica puede producir una disminución de la corriente total requerida durante el tiempo de operación de la estructura considerada (corriente de mantenimiento), con respecto a su valor inicial. La efectividad de tales depósitos, desde el punto de vista económico, se refleja en una marcada disminución del peso de los ánodos a utilizar [22, 23].

En diferentes estructuras sumergidas protegidas catódicamente, los datos de baterías de test mostraron la preeminencia de las condiciones conducentes a la ruptura de los depósitos calcáreos protectores sobre las demás causas que afectan a los requerimientos de corriente. Empleando un modelo simplificado se estimaron la velocidad de flujo crítica $0,6 \text{ m.s}^{-1}$ (superada la cual es factible el deterioro de dichos depósitos) y las densidades de corriente requeridas para alcanzar un nivel de polarización adecuado ($-0,85 \text{ V}/(\text{Cu}/\text{CuSO}_4)$) a distintas profundidades de inmersión y en diferentes épocas del año. Aunque no poseen suficiente peso estadístico para tomarlos como valores exactos, sirven para poner en evidencia la influencia de las cuestiones mencionadas [24]. En cambio, en estructuras enterradas, como por ej. encapsulados de pozos de extracción petrolera, la determinación de la corriente de protección presenta un problema particular debido a la dificultad de realizar medidas directas del potencial estructura-suelo en los lugares profundos de la instalación [25].

Al revisarse los tres procedimientos propuestos:

- a) determinación del perfil de corrientes catódicas netas en profundidad;
- b) el criterio de la curva E vs log I; y
- c) la simulación matemática mediante líneas de transmisión para obtener la ley de atenuación del potencial de la estructura con la distancia al lecho anódico.

Se observa que las restricciones expuestas por Gummow [19] para los dos primeros procedimientos se evidencian en la dispersión de los resultados existentes en la literatura y en la falta de correlación entre los dos métodos.

Para resolver el complejo problema, se desarrollaron diferentes modelos matemáticos pero las limitaciones impuestas por las suposiciones simplificadoras parecen haberlos dejado fuera de la aceptación de la industria de la protección catódica.

ANODOS DE SACRIFICIO

Sirven esencialmente como fuentes transportables de energía eléctrica, siendo particularmente útiles cuando no se dispone de ésta o en situaciones donde no es conveniente o económico instalar líneas de media o baja tensión para tal propósito.

Las **aleaciones de magnesio o de aluminio** y, en menor grado, una **aleación de cinc**, empleadas como materiales para su fabricación [26] están caracterizadas por:

- a) El **potencial a circuito abierto**, que determina la fuerza electromotriz (FEM) disponible para la generación de la corriente galvánica. **Es esen-**

cial que el material no se pasive, como puede ocurrir con el aluminio, para que esta FEM no disminuya. Las aleaciones de magnesio presentan el potencial más activo a circuito abierto (ej. -1,55 a -1,75 V/(Cu/CuSO₄) en agua de mar) seguidas por las de **aluminio y cinc** (-1,05 V/(Cu/CuSO₄)).

En líneas generales se destaca que, por su potencial muy negativo, las aleaciones de magnesio son las más adecuadas para los medios de mayor resistividad (hasta 6000 Ω .cm), aunque este material presenta un gran costo en relación con su capacidad.

Diferentes estudios referidos al comportamiento electroquímico de ánodos de cinc mostraron que el **efecto de inversión del potencial del sistema cinc-acero**, que se produce cuando están galvánicamente acoplados en un medio portador de aniones inhibidores, puede ser prevenido por la presencia de iones sulfato y cloruro, siendo más efectivos los primeros [27].

b) La **composición química**, que resulta de importancia capital en el comportamiento del ánodo. A este respecto, cabe consignar que un gran número de patentes existentes en la literatura destacan los efectos beneficiosos de la adición de ciertos aleantes. Mientras que en los ánodos de cinc el contenido de hierro se mantiene bajo para evitar la corrosión local (auto-corrosión), las aleaciones de aluminio se formulan con cinc, estaño, mercurio o indio para hacer más negativo su potencial [28,29]; en este caso, el mercurio y el indio previenen además la formación de películas pasivas. Asimismo, el aluminio y el cinc pueden agregarse a las aleaciones de magnesio para incrementar su eficiencia y reducir el ataque por picado [30].

Ensayos de campo (medida del potencial, de la corriente generada y de la eficiencia) para caracterizar la influencia de variables tales como el electrolito (agua de mar o lodo), el tipo de aleación (aluminio-mercurio o aluminio-indio), el ensuciamiento, etc., indicaron que los ánodos de aluminio activados con indio son más anódicos que los activados con mercurio en ambos electrolitos. En agua de mar, estos últimos muestran una mayor eficiencia, la que disminuye marcadamente cuando se los entierra en suelo lodoso; esta circunstancia se supera mediante un tratamiento térmico de la aleación o aumentando el contenido de cinc, descartándose el ensuciamiento como causa de la disminución de la corriente generada con el tiempo de exposición.

Si bien el cinc de alta pureza no experimenta corrosión intergranular, algunas de sus aleaciones usadas como ánodos de sacrificio en agua de mar, a temperaturas entre 21 y 75°C, muestran que cantidades tan bajas como 0,012 % de aluminio producen una creciente penetración en los límites de grano al aumentar la temperatura, en otras, la variación del contenido máximo de hierro como impureza hasta 4 ppm hace que, a temperatura ambiente, la tendencia a pasivarse disminuya al reducirse el contenido de hierro, mejorando de este modo su eficiencia. Sin embargo, a 75°C y con concentraciones de hierro inferiores a 7 ppm, dicha tendencia se invierte. En consecuencia, los ánodos de cinc de alta pureza, aunque resistentes al ataque intergranular, no se recomiendan para agua de mar a alta temperatura [31].

Para simular el comportamiento en servicio de una estructura pintada y sumergida en agua de mar, con posterior falla del pintado, se utilizaron ánodos galvánicos de cinc, aluminio-estaño y aluminio-mercurio, estudiándo-

se el efecto que las bajas densidades de corriente iniciales tenían sobre el posterior funcionamiento de los mismos a densidades de corriente mayores. Al determinarse las capacidades de los diferentes ánodos, se observa una pequeña disminución de la corriente entregada en el tiempo si, previamente, han operado a bajas densidades de corriente, debido a la formación de productos de corrosión resistivos. Entre las ensayadas, la aleación aluminio-estaño es la más susceptible a sufrir tal efecto y la aleación aluminio-mercurio la de menor tendencia a pasivarse [32].

c) La **capacidad o equivalente electroquímico**, es decir la carga teóricamente disponible por unidad de peso de la aleación (Ah.kg^{-1}). Los ánodos de aluminio presentan la mayor capacidad (2700 Ah.kg^{-1}), seguidos por los de magnesio (1230 Ah.kg^{-1}) y los de cinc (780 Ah.kg^{-1}). Como se infiere de estos valores, el aluminio es más económico que el cinc aunque el comportamiento del primero es insatisfactorio enterrado en arena o lodo.

Las velocidades de consumo ($\text{kg.m}^{-2}.\text{año}^{-1}$) de ánodos de magnesio exhiben una relación lineal con la densidad de corriente en medios electrolíticos de arena, embebidos en una solución de cloruro de sodio, con diferentes conductividades. La correlación entre la ordenada al origen (es decir, la velocidad de corrosión a circuito abierto) y la pendiente con la resistividad del electrolito genera una ecuación que permite predecir la eficiencia del ánodo. Esta última se incrementa con la resistividad del medio electrolítico y con la densidad de corriente. Se observa también que los potenciales del ánodo a circuito abierto resultan significativamente menos negativos al aumentar la resistividad electrolítica [33].

d) La **eficiencia**, o sea, **el porcentaje de la generación teórica que puede utilizarse en la práctica**. Eficiencias menores del 100 % indican la pérdida de energía utilizable a través de la formación de celdas locales de corrosión en el ánodo (autocorrosión). La máxima eficiencia calculada en los ánodos de magnesio es del 50 %, alcanza valores del 95 % para los ánodos de cinc e intermedios para los de aluminio [34].

Otras cuestiones propias de los ánodos de sacrificio que condicionan su comportamiento tienen que ver con su **geometría**, con el **método de producción** y con la **posición espacial** respecto de la estructura a proteger.

Los **ánodos de cinta de cinc** con alma de cable de acero han probado su efectividad al ser utilizados durante largos períodos para la protección de diferentes cañerías enterradas con y sin relleno conductor y solos o en conjunción con cubiertas aislantes (lana de vidrio y espuma de poliuretano). Este tipo de ánodos presenta un alta relación corriente generada/volumen [35]. Asimismo, **ánodos de cinc de geometría tipo cable**, extendiéndose a lo largo de todo el sistema de cañerías de lastre de buques petroleros protegieron completamente el interior de las mismas, incluyendo las áreas finales y las zonas de acople, al cabo de dos años de operación. El empleo, con fines comparativos, de una geometría de ánodo único produjo una pobre distribución de corriente, resultando protegidas sólo las vecindades del ánodo [36].

La **influencia del método de producción de los ánodos** sobre su posterior performance puede ponderarse ensayando ánodos de aleaciones obtenidos mediante diferentes técnicas. Por ej., una técnica de colada continua [37] permite eliminar defectos de heterogeneidad en la repartición macros-

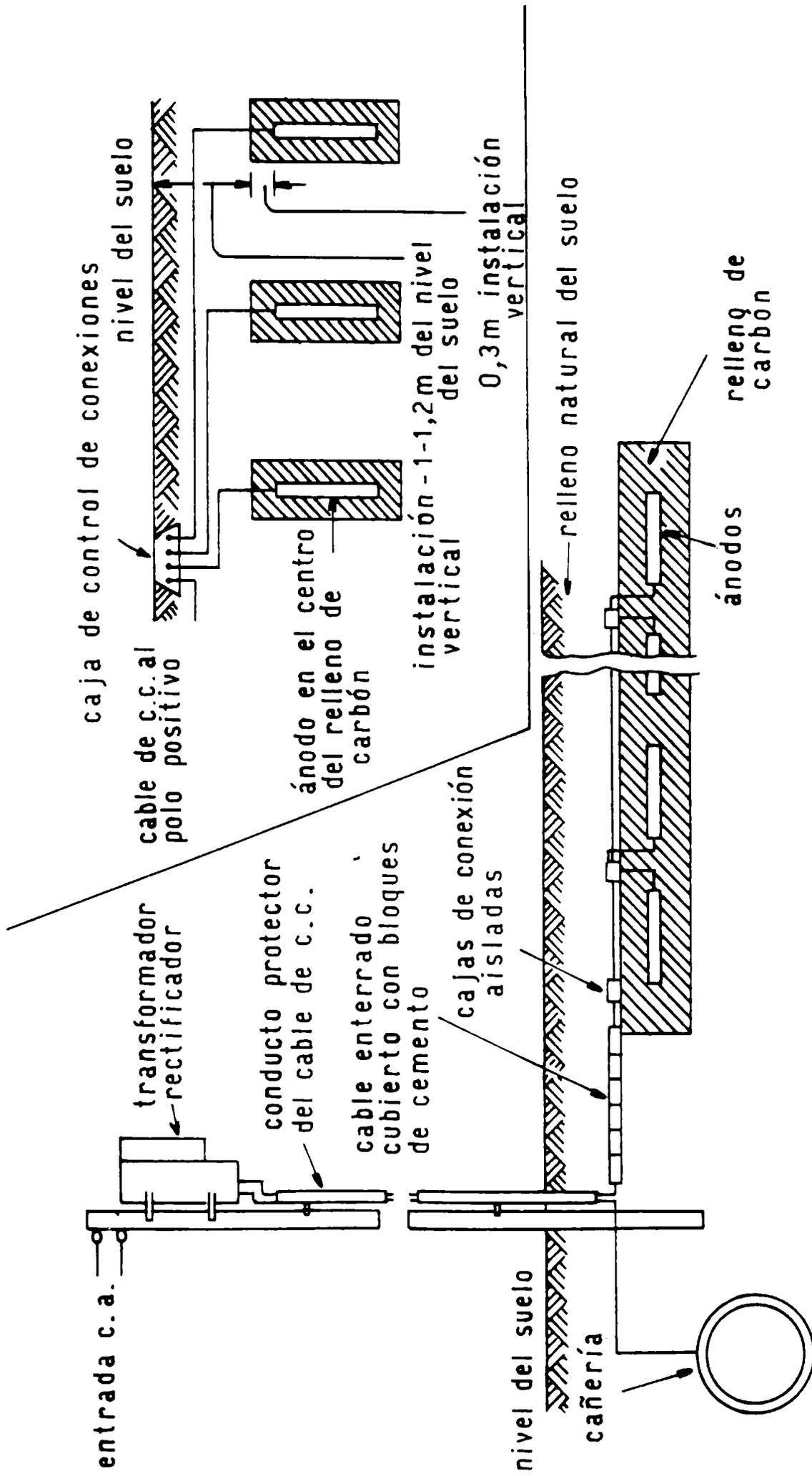


Figura 7.- Ejemplo de instalaciones, horizontal y vertical, de protección catódica por corriente impresa en estructuras enterradas

cópica del aleante que actúa como activador de la aleación, disminuir la presencia de fisuras y cavidades surgidas por encogimiento durante el enfriamiento así como también mejorar la adherencia entre la aleación y el alma de acero. La importancia de estos ensayos radica en que si estas deficiencias no son corregidas, originan problemas durante el funcionamiento del ánodo debido a un ataque irregular de su superficie o al desprendimiento de trozos de material [38].

Al estudiar la **disposición espacial** a adoptar con ánodos de magnesio en un medio de baja resistividad en el cual los métodos convencionales para reducir la corriente generada, tales como el uso de un resistor variable en serie u otro material menos electronegativo como el cinc eran inaplicables, se encontró que si varios ánodos eran agrupados apretadamente, lado a lado y en un mismo plano, la interferencia entre ellos aumenta y la corriente producida disminuye, aumentando entonces la vida útil de los mismos [39]. Al medir, para una configuración dada, la resistencia con respecto al suelo, la elevación progresiva del número de unidades en la agrupación demostró que: **la eficiencia de un grupo grande de ánodos es igual al producto de las eficiencias de varios grupos pequeños** siempre y cuando el producto del número de ánodos de cada grupo pequeño sea igual al número de ánodos en el grupo mayor. Con la eficiencia así calculada puede evaluarse la resistencia del sistema de ánodos mayor y, por lo tanto, la corriente producida, la que guarda una buena concordancia con los resultados obtenidos con experiencias de campo [40].

CORRIENTE IMPRESA

El **diseño y el empleo de un sistema de protección catódica por corriente impresa** es más flexible que el de ánodos galvánicos ya que la fuente puede tener la potencia deseada, con un amplio margen de regulación. Es por esto que se aplica en los suelos más resistivos así como en el caso de estructuras de gran porte, condiciones para las cuales el sistema galvánico resultaría inadecuado. Las principales desventajas residen en los mayores costos de instalación, de mantenimiento y en los posibles efectos de interferencia con estructuras vecinas.

En general, una instalación típica para este tipo de protección incluye:

Fuente de corriente continua

Como se ha dicho, el método de protección catódica por corriente impresa es aquél que utiliza la FEM proveniente de una fuente de corriente continua (CC) o de un rectificador (de silicio o de selenio) que convierte la corriente alterna (CA) disponible en corriente continua (CC). Esta ingresa al electrolito a través de un ánodo inerte o de un lecho anódico, especialmente diseñados para tener una larga vida útil operando a altas corrientes y/o potenciales, cerrando el circuito la estructura a proteger, Fig. 7.

En lugares remotos, o donde no se dispone de energía eléctrica, pueden

usarse fuentes alternativas. Así, el análisis del costo de una batería solar y del subsistema de baterías convencionales complementario (almacenamiento de energía sobrante y entrega de potencia en períodos de baja o ninguna radiación solar), demuestra que este sistema puede ser una realidad económica que compite con otros (motor-generador o termogeneradores) en lo que respecta a confiabilidad, bajo mantenimiento y, por supuesto, costo de la energía aunque tienen como desventaja la baja potencia generada [41]; asimismo, se desarrolló un sistema fotovoltaico de generación eléctrica altamente satisfactorio [42] o se consiguió una adecuada protección mediante el diseño de un sistema solar aplicado a una cañería troncal de gas natural, construída de acero con cubierta aislante, instalada en áreas caracterizadas por resistencias del suelo extremadamente elevadas [43].

Anodos inertes

Materiales

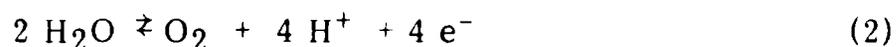
Los **materiales de los ánodos dispersores son diversos**. Rieles y cañerías de acero de desecho resultan económicos sólo si se consiguen a bajo precio ya que su velocidad de consumo es alta; para estructuras enterradas se utiliza grafito o aleaciones Fe-Si y Fe-Si-Cr; en agua de mar han logrado un buen éxito ánodos de una aleación de Pb-Sb-Ag; también actúan en forma adecuada el titanio y el niobio platinados, los que se consumen a una velocidad extremadamente lenta. Más recientemente han comenzado a emplearse ánodos sinterizados de magnetita [44].

La reacción electroquímica fundamental que ocurre en un ánodo inerte instalado en un medio que contiene iones cloruro es la formación de gas cloro:



El cloro al disolverse en agua se hidroliza, generando aniones hipoclorito y clorato además de hidrogeniones.

A altas densidades de corriente o en caso de baja concentración de ion cloruro puede ocurrir la simultánea descarga de oxígeno:



La reacción (2), si bien es termodinámicamente más factible que la (1), está menos favorecida cinéticamente en algunas superficies como, por ejemplo, el grafito.

En lodos microbiológicos y bajo condiciones anaeróbicas, el sulfuro de hidrógeno es uno de los productos de reacción principales y es susceptible

de ser oxidado por el cloro presente:



Por ello, durante la electrólisis, el ánodo quedará localmente expuesto a un medio de bajo pH, fuertes agentes oxidantes y gases corrosivos.

En suelos, los procesos de transporte de material desde y hacia la interfase de reacción son más lentos, resultando el ambiente más agresivo que en medios acuosos en ausencia de depósitos o lodo. En consecuencia, para la selección de un sistema confiable de ánodos deben ser cuidadosamente ponderadas las condiciones de funcionamiento.

Al comparar, mediante ensayos de campo y de laboratorio, el comportamiento de algunos de los materiales anódicos más utilizados, el análisis de fallas prematuras de los ánodos de grafito permitió concluir que el ion sulfato, presente en grandes cantidades en el medio, es el principal responsable del deterioro acelerado del ánodo a causa del oxígeno generado como producto final de la descarga del anión. Por otro lado, en los ánodos de Fe-Si-Cr, los iones cloruro dañaron la película pasiva, particularmente cuando la descarga del sulfato, favorecida cinéticamente, retardó la del cloruro acumulado en la interfase. Los ensayos de pérdida de peso en laboratorio indican que, en suelos de composición salina controlada, los ánodos de magnetita resultan virtualmente inmunes al ataque de sustancias generadas durante la descarga anódica en presencia de iones cloruro y sólo se advierte un leve deterioro ante la presencia de iones sulfato. En concordancia con lo expuesto, se destaca la buena actuación de este material en ensayos de campo con suelos agresivos [21].

Durante la última década, el uso de **ánodos platinados** ha ganado una amplia aceptación. Esto se debe a su capacidad de operar con altas densidades de corriente y a su excelente estabilidad en esta aplicación. Por ejemplo, para el titanio platinado en agua de mar, el consumo promedio resulta $8,76 \text{ mg} \cdot \text{A}^{-1} \cdot \text{año}^{-1}$ para densidades de corriente entre 32 y 320 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ [45]. El sustrato se compone de un metal válvula (titanio o niobio), cubierto por una delgada película (1 μm) de platino la que, correctamente aplicada, tiene una continuidad eléctrica completa con el metal base, eliminando cualquier posibilidad de formar, posteriormente, una capa de óxido resistiva entre ambos. Si el recubrimiento de platino se pierde en algún punto, el sustrato así expuesto se pasiva y la circulación de corriente cesa localmente.

En solución salina, el **niobio de pureza comercial** está caracterizado por un potencial anódico de ruptura de la película pasiva no inferior a 100 V (es decir, mucho más alto que los encontrados en protección catódica) que lo convierte, al menos en este aspecto, en más confiable que el **titanio** con un valor cercano a los 10 V. Sin embargo, en soluciones que contienen iones cloruro, se detecta una significativa reducción del potencial de ruptura del niobio en las rendijas producidas por la formación de depósitos superficiales. En consecuencia, estos casos de ruptura anódica prematura son siempre asociados con la presencia de daños localizados e impurezas en la superficie.

El riesgo de la corrosión por rendijas se minimiza o elimina si, previo al uso, se lleva a cabo una limpieza superficial seguida por la formación de la película pasiva en electrolitos limpios [46].

Datos referentes a la estabilidad y al consumo de platino en **ánodos de niobio platinado** operando en medios electrolíticos de diferente resistividad (4000 Ω .cm y 350 Ω .cm), se obtuvieron polarizando los electrodos con corriente continua de nivel variable la que, en algunos casos, tenía superpuesta una onda de corriente alterna. En tales condiciones, la velocidad de consumo del platino se redujo al disminuir la densidad de corriente demostrando que, cuanto más baja es ésta, más eficiente es el ánodo. En presencia de la componente de tensión alterna y densidades de corriente mayores de 540 $A.m^{-2}$ se observó un acortamiento de la vida útil del ánodo. Esto se debe a que, en el ciclo negativo, se reducen las especies superficiales de óxido de platino y/o se descarga hidrógeno impidiendo la formación del óxido protector. Por debajo del nivel de polarización alcanzado con esa densidad de corriente, el consumo de platino es similar al de la electrólisis con corriente continua pura. Además, el consumo depende más fuertemente de la densidad de corriente en agua dulce que en agua de mar, particularmente cuando la resistividad es alta porque, en agua dulce, la reacción principal es la evolución de oxígeno asociada con valores de pH locales menores que para la reacción de generación de cloro, favorecida en agua de mar [47].

Anodos tipo cable fabricados de **niobio platinado** con alma de cobre, cuya geometría fue diseñada para reducir las resistencias interna y externa, entregan una corriente más uniforme al sistema de protección catódica. En base a un modelo matemático, se derivaron ecuaciones para calcular el porcentaje de caída óhmica a lo largo del electrodo y la corriente en cada punto, chequeándose su validez con un circuito eléctrico equivalente. Ejemplos de cálculo con datos correspondientes a estos ánodos en agua dulce y en agua de mar muestran que cuando la relación $R_i/R_m \geq 1$ (donde R_i es la resistencia interna del ánodo y R_m la resistencia ánodo-medio electrolítico), la caída óhmica tiene un gran peso, por lo tanto, un diseño adecuado debe tener en cuenta sus efectos. Para los medios con menor resistividad (agua de mar) el efecto está más claramente marcado [48].

Ultimamente fueron desarrollados otros ánodos con titanio o niobio como sustrato y recubiertos con una película de ferrita de litio. El recubrimiento cerámico, aplicado mediante "niebla de plasma", además de ser buen conductor presenta una excelente adherencia al sustrato. Los ensayos de pérdida de peso, en solución 3,5 % de cloruro de sodio, muestran una baja disolución anódica, 1,7 $g.A^{-1}.año^{-1}$ a 0,2 $A.cm^{-2}$, mientras que el diseño particular permite una fácil instalación y reemplazo bajo el agua [49].

Un nuevo tipo de ánodo, preparado mediante la **compactación en frío de polvos de plomo-magnetita** mezclados en adecuada proporción (80-20), sumergido en agua de mar o agua dulce de conductividades variables y ensavado galvanostáticamente en laboratorio, aventajó a las aleaciones convencionales de plomo y a los electrodos dobles de plomo-platino (microelectrodos de platino insertados en la superficie del plomo). Esto se atribuye a que, en agua de mar (resistividad = 25 Ω .cm), los ánodos

compuestos se estabilizan más rápidamente que los ánodos convencionales por la formación de una película conductora superficial de PbO_2 , necesaria para la operación de electrodos de aleaciones de plomo. Además, y a diferencia de los ánodos convencionales, se pasivan en agua dulce menos conductora (resistividad = $1000 \Omega \cdot \text{cm}$), evitándose la perniciosa nucleación de una fase aislante de PbCl_2 ; las experiencias de pérdida de peso muestran valores aceptables del consumo de material ($47 \text{ g} \cdot \text{A}^{-1} \cdot \text{año}^{-1}$) y que estos ánodos operan a altas densidades de corriente para un rango más amplio de resistividades del medio acuoso [50].

Los **ánodos LIDA** se construyen depositando sobre titanio una delgada película electroconductora compuesta por una mezcla de óxidos metálicos tratada térmicamente, según la idea de los ánodos dimensionalmente estables utilizados en la producción de cloro-soda; la dependencia del potencial interfacial con la densidad de corriente es semilogarítmica, siendo mayores los sobrepotenciales asociados con la descarga de oxígeno que con la generación de cloro. El incremento del consumo de la película de óxidos con la densidad de corriente es menos significativo en agua de mar y salmuera (reacción de evolución de cloro) que en agua dulce o en lodos salinos (evolución de oxígeno). En el primer caso es de $0,5 - 1,0 \text{ mg} \cdot \text{A}^{-1} \cdot \text{año}^{-1}$ a $600 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, en el segundo de $6 \text{ mg} \cdot \text{A}^{-1} \cdot \text{año}^{-1}$ a $150 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ y el número de años de servicio no es afectado por la componente de corriente alterna a la salida del rectificador como ocurre con los ánodos platinados. Las pequeñas pendientes de las curvas de polarización, características en la película de óxidos, son responsables de tal circunstancia. Tanto para los ánodos LIDA cuanto para los platinados el ensuciamiento marino, previo a la energización, puede resultar en un bloqueo superficial que ocasione altos valores de densidad de corriente locales, una transición de la reacción anódica principal del cloro a la del oxígeno y, en consecuencia, un aumento en el consumo de material [51].

Instalación

Cuando los ánodos se instalan en el suelo necesitan una envoltura constituida por un material homogéneo y de baja resistividad eléctrica. Usualmente, el relleno conductor (backfill) para un sistema por corriente impresa es cisco de coque con granulometría adecuada para asegurar una gran superficie de contacto así como una buena compactación. Si ésta se consigue, ánodo y relleno funcionan como un electrodo con las dimensiones del relleno, reduciéndose sensiblemente la resistencia ánodo/suelo y el desgaste del ánodo propiamente dicho.

Los principales tipos de instalación de ánodos en suelos son:

a) **Sistema remoto**, en el cual el lecho anódico, alejado de la estructura, asegura una amplia distribución espacial de la corriente de protección;

b) **Sistema de lechos anódicos distribuidos**, a menudo, en un arreglo no geométrico para superar los problemas de apantallamiento entre estructuras como ocurre en redes de cañerías y estructuras geométricamente complejas; y

c) **Sistema paralelo**, en el cual los ánodos se instalan paralelos y

próximos a la estructura a proteger, resultando efectivos para condiciones donde los requerimientos de corriente son extremadamente altos [52].

Las instalaciones del primer grupo incluyen los lechos ubicados lateralmente a gran distancia de la estructura y los lechos profundos, localizados verticalmente por debajo de la misma. Con estos últimos se pretende disminuir posibles interferencias, pagos por derecho de peaje y, cuando las condiciones geológicas lo permiten, obtener una distribución de la protección mejor que la alcanzada con un lecho superficial de igual capacidad [53].

Los ánodos para lechos profundos pueden ser de grafito [54], Fe-Si-Cr [55] o platinados [56,57].

La Fig. 8 muestra un diseño típico que involucra el montaje de los ánodos en superficie, dentro de un encapsulado de acero con relleno conductor, seguido de su colocación dentro de un pozo adecuadamente perforado.

El encapsulado de acero actúa como soporte durante la instalación, siendo de naturaleza temporaria ya que se consume rápidamente al funcionar el lecho y se provee a la instalación de tuberías plásticas, desde la zona de dispersión de la corriente de protección hasta la superficie, a fin de ventilar los gases producidos durante la electrólisis los que, de quedar bloqueados en la vecindad del lecho, aumentarían su resistencia.

El funcionamiento a veces errático, sumado a la dificultad de reparación o remoción una vez que ha fallado, son las cuestiones que han generado el mayor esfuerzo de optimización. En este sentido, se ha arribado al diseño de un lecho profundo cuyos ánodos y conexiones pueden ser removidos y reemplazados fácilmente fluidificando el coque con agua a presión controlada para evitar la pérdida del material de relleno; si la presión entre el ánodo y el relleno es la correcta, la columna actúa como un gran ánodo haciendo innecesaria la instalación de muchos ánodos propiamente dichos para lograr una baja resistencia de contacto con el terreno [58]. La evaluación de estos lechos reveló que pueden funcionar adecuadamente con materiales anódicos tan diferentes como Fe-Si-Cr o grafito [59] o los ánodos dimensionalmente estables [60]. Una causa de falla prematura en los ánodos nuevos, el "efecto de borde" o concentración de corriente en los extremos de su estructura, fue resuelto mediante la incorporación de bandas termocontraíbles que reducen, en cada segmento, la relación longitud/diámetro [61].

Interferencia

Las corrientes de interferencia son corrientes eléctricas distribuidas en un electrolito, usualmente el suelo, captadas desde éste por una parte de la estructura enterrada y luego liberadas, en otra parte de la misma, hacia el polo negativo de la fuente generadora. La región de descarga de la corriente en el suelo será anódica y, por lo tanto, sufrirá corrosión, Fig. 9. El origen de estas corrientes puede ser un sistema de protección catódica por corriente impresa, aplicado a una estructura vecina, como también el equipamiento asociado con sistemas ferroviarios de tracción eléctrica, soldaduras eléctricas, instalaciones de galvanoplastia, etc. La estimación del grado de interacción, identificando los puntos de mayor descarga,

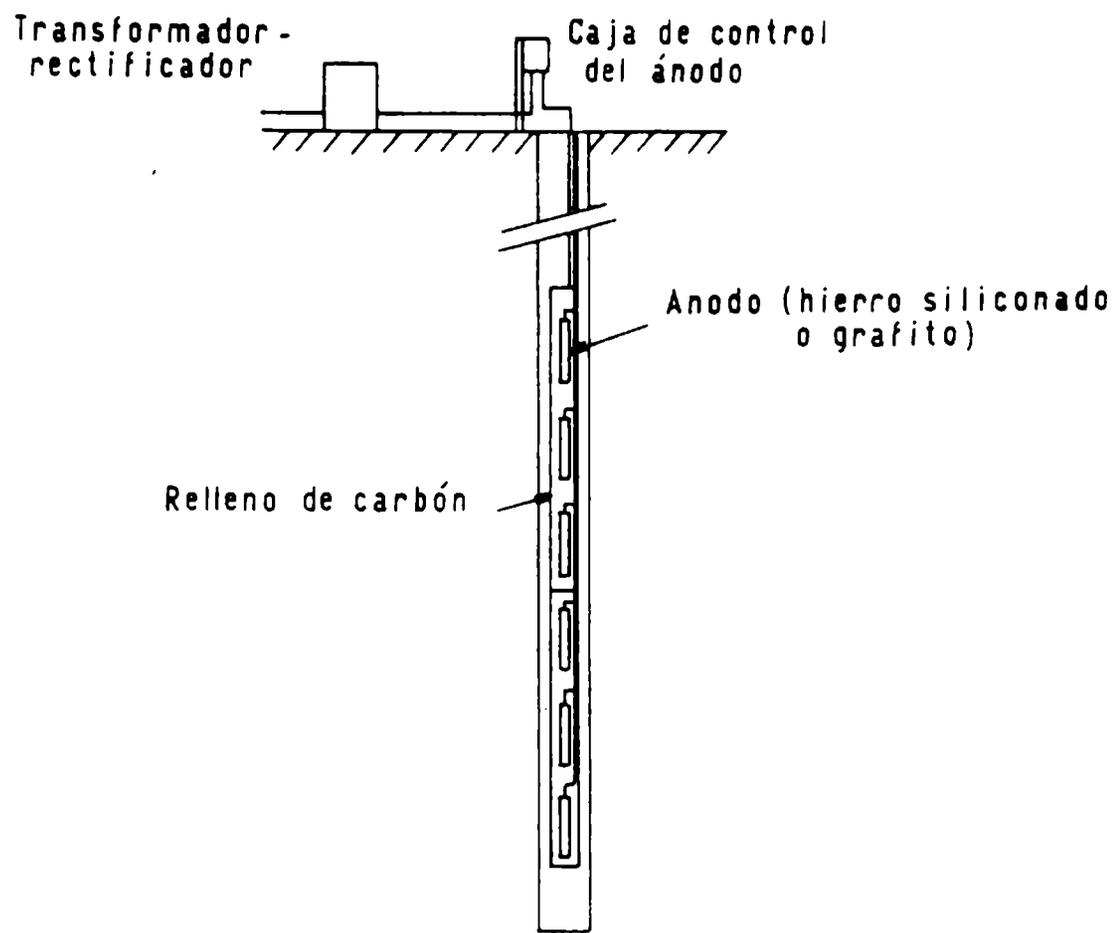


Figura 8.- Ejemplo de distribución de ánodos instalados en un pozo profundo

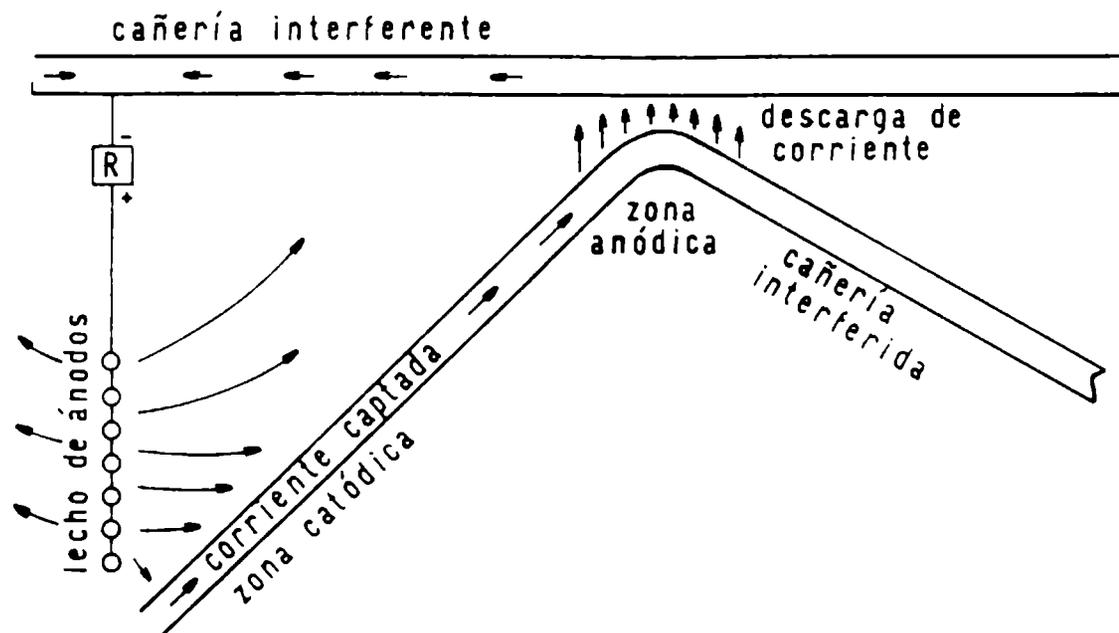


Figura 9.- Ejemplo de interferencia en protección catódica

involucra medidas de la variación del potencial estructura-suelo por efecto de las corrientes de interferencia complementado con un análisis global de la disposición geográfica de la estructura en relación con la fuente.

Las medidas a tomar para prevenir o reducir este efecto son variadas. Por ejemplo, para corrientes provenientes de una instalación de protección catódica, es viable la utilización de una **conexión eléctrica entre la estructura protegida y la no protegida** que elimina el drenaje a través del electrolito al proveer un camino de menor resistencia (el conductor metálico). En la estructura no protegida, la conexión se ubicará tan próxima como sea posible al punto donde se observan los mayores cambios del potencial estructura-suelo en sentido anódico. Cuando las estructuras no están muy próximas, es posible drenar hacia el suelo las corrientes de interferencia mediante un lecho de ánodos galvánicos que posibilita, además, una polarización catódica de las áreas afectadas o, en su lugar, emplearse un blindaje eléctrico con tubos de acero en las zonas de captación de corriente. Para corrientes originadas por un sistema eléctrico de tracción, las conexiones mencionadas pueden incluir un diodo rectificador que asegura un drenaje unidireccional y sumado a los métodos mencionados, puede considerarse una inyección de corriente hacia las zonas anódicas mediante un rectificador [62].

Diferentes casos de interferencia entre instalaciones de corriente impresa para la protección de cañerías enterradas y conexiones a tierra de líneas de transmisión eléctrica y las formas de reconocer tal interferencia y planificar su alivio están clara y detalladamente descritas en la bibliografía. Un caso que ejemplifica lo dicho es aquél en el cual la salida positiva del rectificador queda conectada al neutro de la línea como consecuencia de una rotura, de una conexión errónea dentro del mismo o bien cuando una parte de la corriente inyectada a tierra por un ánodo funcionando es recogida por una conexión a tierra (en cuyo caso esta conexión queda protegida catódicamente). La ocurrencia de cualquiera de estos hechos trae como consecuencia un daño por corrosión en los lugares donde la corriente de interferencia retorna a tierra, es decir, la próxima conexión a tierra o la tierra de un usuario particular de la red (cañerías domiciliarias enterradas, encamisado de un pozo, etc.). Se debe controlar entonces que, cerca y a distancia del rectificador, la tensión (CC) del neutro respecto a tierra no sea más positiva que $-0,5 \text{ V}/(\text{Cu}/\text{CuSO}_4)$ y verificar también que cerca de la cañería no exista conducción de CC desde el neutro hacia tensores conectados a tierra. Ciertas medidas de prevención incluyen la remoción de conexiones a tierra cercanas a los ánodos, la instalación de una resistencia de contacto en el rectificador para drenar, al menos a 90 metros de los ánodos, el potencial (CC) del neutro a $-0,75 \text{ V}/(\text{Cu}/\text{CuSO}_4)$, etc. [63-65].

Un estudio de los casos más usuales de interferencia en estructuras enterradas facilitó el desarrollo de un modelo matemático para describirlos [66]. Del análisis del mismo, surgió un método sencillo para determinar la verdadera corriente de interferencia a partir de la realización de algunas mediciones eléctricas en los terminales instalados en superficie. A su vez, esta determinación permite obtener un claro conocimiento de la severidad de la interferencia (la cual no es revelada por el valor de la corriente que

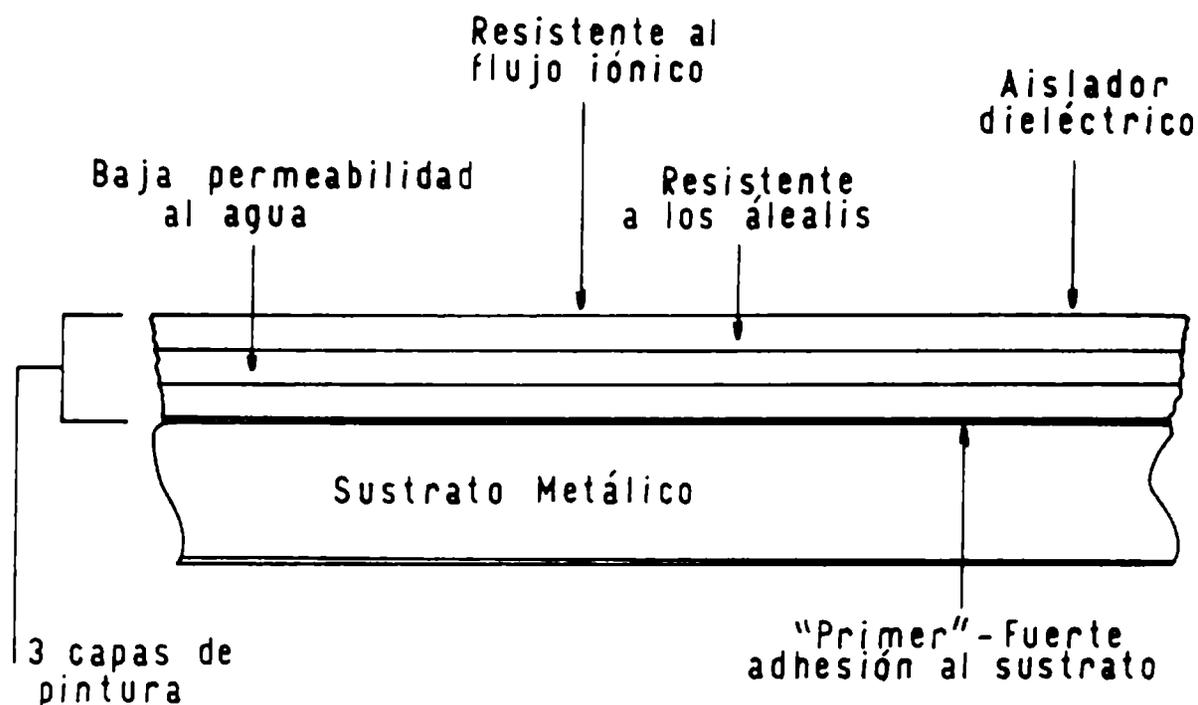


Figura 10.- Ejemplo de un recubrimiento compatible con protección catódica

circula por la conexión eléctrica establecida entre la estructura interferente y la interferida, para atenuar el efecto) y evaluar la viabilidad del uso de ánodos galvánicos para la solución del problema.

USO CONJUNTO DE PROTECCION CATODICA Y CUBIERTAS ORGANICAS

En numerosas situaciones, es posible conseguir una mayor resistencia a la corrosión combinando la protección catódica con un adecuado pintado de la estructura, Fig. 10 [67].

La experiencia demuestra que ante la imposibilidad de evitar daños de la cubierta orgánica durante la instalación y/o servicio del sistema, partes de la superficie metálica quedarán expuestas a la corrosión y, particularmente en estructuras sumergidas o enterradas, se dan las condiciones que permiten la protección catódica de las zonas descubiertas, Fig. 11.

Los recubrimientos compatibles con protección catódica son aquellos basados en el **concepto de película químicamente inerte e impermeable**. La misma presenta una barrera a la transferencia de humedad, oxígeno e iones.

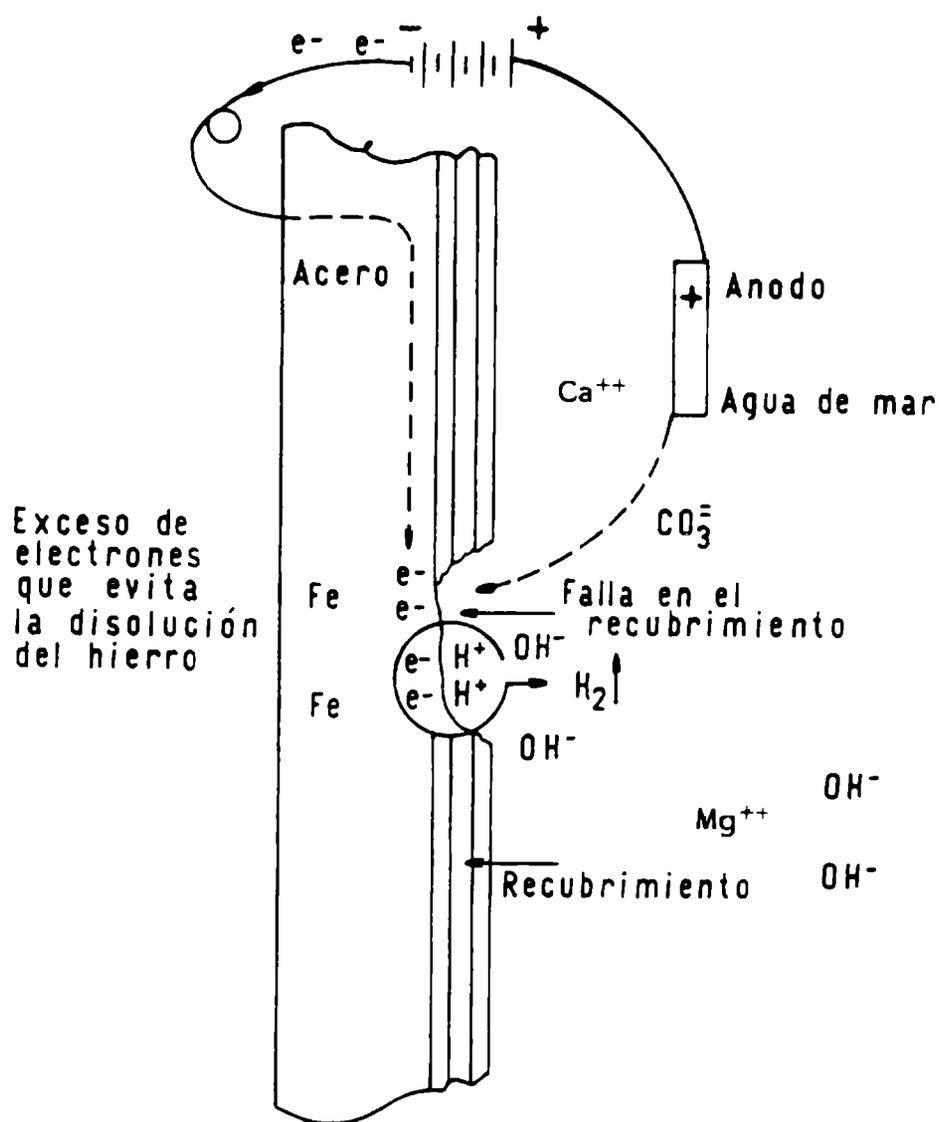


Figura 11.- La protección catódica invierte el flujo de corriente cuando se acumula un exceso de electrones en el metal a proteger

Como se mencionó, el efecto de la corriente catódica aplicada es reducir las áreas anódicas del material a proteger. Si bien la magnitud del proceso total de disolución en el ánodo es directamente proporcional a la corriente que circula en el circuito de la pila de corrosión, la penetración es función de la densidad de corriente y depende de la relación área anódica/área catódica. Por esta razón, los recubrimientos son importantes ya que reducen al mínimo tanto las áreas anódicas como el flujo de corriente. Al reducir las áreas donde se requiere protección, el recubrimiento disminuye la corriente que es necesario proveer al sustrato para una protección completa.

Para conformar un **sistema dual efectivo**, se deben tener en cuenta los siguientes aspectos:

a) **Fuerza dieléctrica.** Debe ser suficiente para evitar que el potencial catódico de protección y el flujo de corriente afecten su capacidad de actuar como recubrimiento anticorrosivo. A menudo, el pasaje de corriente

eléctrica ocasiona la acumulación de depósitos catódicos sobre la superficie o debajo de la película, causando su rotura.

b) **Adhesión al sustrato.** Debe ser alta; por ejemplo, una imprimación a base de cinc suele proveer al material orgánico de la adhesión requerida para resistir la corriente de protección, particularmente cuando este último presenta una excesiva velocidad de transporte de humedad.

c) **Electroendósmosis.** La protección catódica puede forzar el pasaje de agua a través de la membrana semipermeable en dirección al sustrato metálico.

d) **Resistencia a los álcalis.** En el cátodo el desarrollo de una alta concentración de iones hidroxilo deteriora al material saponificable. Si se usa aluminio metálico como pigmento, su reacción con los iones hidroxilo incrementa el deterioro del recubrimiento demostrando que el comportamiento del pigmento también es relevante en el caso de pinturas anticorrosivas con protección catódica [68].

e) **Resistencia iónica.** Si es baja la corriente de protección puede hacer que las partículas cargadas ingresen desde la superficie, afectando no sólo la resistencia eléctrica sino también la resistencia al pasaje de humedad.

f) **Espesor adecuado.** Frente a protección catódica, cada tipo de recubrimiento requiere un determinado espesor. Puede ocurrir que espesores excesivos tengan un efecto negativo sobre la adhesión.

En una estructura con cubierta orgánica y protegida catódicamente, las reacciones catódicas están directamente relacionadas con la efectividad del recubrimiento. Como se sabe, inicialmente se forman iones hidroxilo y con el incremento de la concentración de los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} en la interfase pueden excederse los productos de solubilidad del carbonato de calcio y del hidróxido de magnesio, formándose un depósito calcáreo. Si no se selecciona adecuadamente el recubrimiento, el efecto de la protección catódica aplicada puede resultar perjudicial. Películas con alta velocidad de transporte de humedad y baja adhesividad frecuentemente se ampollan por acción del hidrógeno producido a partir de la reacción de la humedad acumulada en la interfase externamente polarizada. Si por otra parte son permeables a los iones o suficientemente afectadas por el incremento de la concentración de iones hidroxilo como para permitir tal penetración, la formación de depósitos calcáreos provocará la pérdida parcial o total de adherencia de la película.

Delaminación catódica

El término delaminación catódica denota la separación entre el recubrimiento y las zonas de la superficie metálica que actúan como cátodos del proceso de corrosión. Cuanto mayor es la polarización catódica, como ocurre cuando se aplica una corriente externa, mayor es el grado de delaminación [69].

Las características de este fenómeno fueron objeto de numerosos estudios, concluyéndose que el ataque se inicia en zonas adyacentes a las áreas anódicas de la superficie metálica originadas por la pérdida de continuidad de la película protectora [70]. En general se acepta que la

delaminación catódica está estrechamente vinculada con la producción de iones hidroxilo aunque son diversas las opiniones sobre el mecanismo de ruptura de la unión adhesiva metal/recubrimiento. Así, se postula como causa fundamental la disolución alcalina del óxido interfacial responsable de la unión [71], la degradación del polímero por ataque alcalino [72] o el desplazamiento del recubrimiento por una "capa rica en agua" de elevado pH [73].

La preocupación existente por el nivel de polarización alcanzado debajo de cubiertas despegadas aumentó recientemente al descubrirse la tendencia a generar corrosión bajo tensión fisurante en el metal, alrededor de los defectos del recubrimiento de cañerías enterradas protegidas catódicamente. En este sentido, se estudiaron los gradientes de potencial a lo largo de una rendija, simulando la región delaminada vecina a una falla de la cubierta [74] y los efectos colaterales de la reacción de evolución de hidrógeno [75]. En cualquier caso, se evidenció la necesidad de una restricción en los valores del potencial de protección a aplicarse en una estructura revestida y que los mismos deben ser cuidadosamente determinados.

Diferentes ensayos para evaluar comparativamente la resistencia de varios recubrimientos, combinados con protección catódica, sumergidos en agua de mar durante un año indicaron que todas las pinturas utilizadas (vinílica, epoxídica, asfalto y cinc inorgánico) actuaron razonablemente bien entre $-0,8$ y $-1,0$ V/(Cu/CuSO₄). Por debajo de $-1,0$ V todas presentaron fallas [67]. Posteriores pruebas con imprimaciones de cinc inorgánico determinaron que cualquier potencial o densidad de corriente que sea seguro para un sistema epoxídico sin imprimación de cinc también lo es si el sistema incluye la pintura de base, recomendándose no exceder el nivel de $-1,05$ V/(Cu/CuSO₄) [76]. Otras experiencias polarizando entre $0,0$ y $-1,2$ V/(Cu/CuSO₄), en agua de mar sintética en circulación, mostraron que salvo el recubrimiento que contenía aluminio como pigmento, cuya falla se debió a la fuerte alcalinidad acumulada, el resto presentó el ampollamiento como falla característica. El sistema de mejor comportamiento, en términos de ausencia de ampollamiento y menores requerimientos de corriente, fue el que usó una pintura epoxibituminosa curada con poliamida, en conjunción con un "primer" inhibidor epoxídico pigmentado con polvo de cinc. La excelente adhesión y un espesor apreciable sumados a la elevada resistencia al agua natural en las pinturas epoxibituminosas, fueron las claves del suceso. Además, en las muestras que utilizaban la misma cubierta externa, con y sin pintura de base, los sistemas con "primer" poseían, sin excepción, una capacidad protectora superior [77].

Las investigaciones realizadas en conexión con los ensayos de delaminación catódica sugirieron que la técnica de medida de la doble capa eléctrica, para determinar "in situ" las áreas de delaminación en cañerías revestidas, constituye un valioso ensayo no destructivo [78]. Este método informa sobre la extensión del área despegada en función del tiempo, con resultados más objetivos que el método destructivo de uso general según la norma ASTM-G8-85 [79].

El comportamiento electroquímico de un trozo de cañería de acero bajo una cubierta despegada se estudió tanto en corrosión libre cuanto en

condiciones de protección catódica. La técnica de impedancia con CA proporcionó información para discutir la velocidad y el mecanismo del proceso de corrosión y la protección catódica alcanzada en estas condiciones [80, 81]. Por otra parte, se enfatizó la necesidad de considerar la caída óhmica durante la medida del potencial estructura-suelo, en cañerías recubiertas protegidas catódicamente, cuando se desea determinar el nivel de polarización por debajo del cual cabe esperar una pérdida de adhesión como consecuencia de la descarga del hidrógeno [82]. Sin embargo, los potenciales con corrección IR no indican el gradiente de potencial en la cubierta, íntimamente relacionado con otro efecto perjudicial (electroendósmosis) de la protección catódica sobre la misma [83].

Al considerar la correlación entre el comportamiento en servicio y los resultados de ensayos de laboratorio con respecto a la delaminación catódica en cañerías enterradas, la velocidad de despegue fue menor en las estructuras enterradas directamente en el suelo, algo mayor para un suelo simulado en el laboratorio (mediante un aparato cuyo diseño permitía tener en cuenta los cambios de la presión que el suelo ejerce sobre la muestra en función de la profundidad) y, la mayor velocidad, correspondió a los testigos de acero en ensayos electrolíticos de laboratorio realizados de acuerdo a la norma ASTM-G8, [84].

La mayoría de las experiencias de delaminación catódica se realizan a temperatura ambiente. Sin embargo, este no es el caso de innumerables condiciones operativas en servicio real como, por ej., los revestimientos de oleoductos y líneas de gas, posteriores a las estaciones de compresión, que operan a elevadas temperaturas. Por tal razón, se investigó el efecto de la temperatura (entre 20 y 60°C) sobre la resistencia a la delaminación catódica de varios recubrimientos tipo cinta. Los resultados obtenidos señalaron que: a) mayores temperaturas de operación no necesariamente incrementan la magnitud del despegue; b) sin aplicación de potencial, tiene lugar una significativa delaminación en aquellos recubrimientos que, con protección catódica, han mostrado grandes áreas despegadas lo que indica que el potencial aplicado es más bien un acelerador del proceso antes que el causante del mismo; c) no se encuentra correlación entre la fuerza de adhesión y la resistencia a la delaminación catódica pero se observa que los daños por indentación no producen, necesariamente, sitios para el despegue catódico aún cuando la cinta se encuentre perforada [85].

En diversas aplicaciones, el sistema anticorrosivo dual demostró ser particularmente eficaz. Una de ellas es la protección de partes de estructuras marinas sometidas a inmersión-emersión por el movimiento de las mareas, constituyendo ésta una de las condiciones más corrosivas encontradas en entornos marinos. Muchas de las nuevas plataformas costa-afuera, están siendo recubiertas en su totalidad en vez de hacerlo sólo hasta una altura algo por debajo del nivel medio de la marea baja. Se logra así una reducción del peso y cantidad de ánodos requeridos para una protección galvánica significativa [86]. La Fig. 12 es una descripción aproximada de la intensidad de la corrosión en diferentes zonas de la estructura.

En el interior de tanques de almacenamiento de agua se producen muchas de las condiciones del ambiente corrosivo mencionado en el ejemplo anterior. La parte inferior de la tapa y una franja de la carcasa están

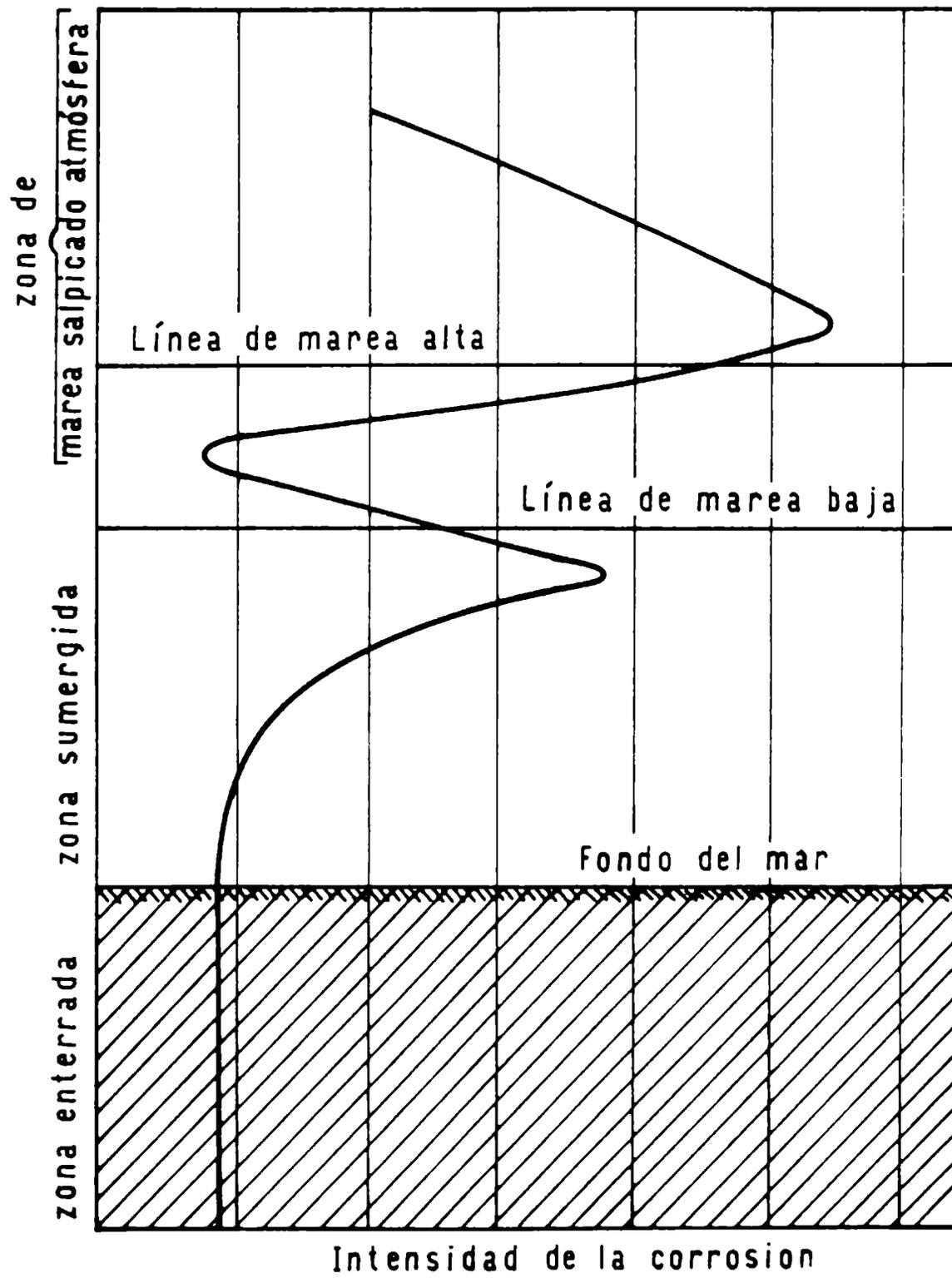


Figura 12.- Intensidad de la corrosión en estructuras marinas

continuamente expuestos a períodos intermitentes de inmersión y posterior exposición a atmósferas con alta humedad; algo equivalente ocurre en la línea de flotación de barcos, representando ambos, casos de amplia aplicación. Esta forma de protección doble en cascos de barcos permite, además, lograr un mejoramiento de la distribución de corriente gracias a las propiedades dieléctricas del recubrimiento. También es aplicable a estructuras enterradas donde discontinuidades en el recubrimiento son difícilmente detectables una vez que el sistema está en servicio y el suplemento de la protección catódica es una solución aceptable a los problemas de corrosión asociados [87].

Resumiendo se puede decir que la **forma más común de falla de recubrimientos bajo protección catódica es el ampollamiento**. Los tipos de cubiertas de uso más difundido, complementando este tipo de protección, son los esmaltes epoxídicos, las pinturas epoxibituminosas o epoxy coaltar con o sin solvente, solos o incorporando además fibra de vidrio u otro material de refuerzo.

La adecuada selección del tipo de recubrimiento permitirá obtener la máxima protección anticorrosiva al emplearlo en forma conjunta con la protección catódica.

INFORMATICA DEL SISTEMA

El uso de la computadora dejó de ser una novedad en el campo de la protección catódica. Se ha difundido como un sistema de base de datos asociado con el seguimiento de grandes estructuras protegidas, acelerando y haciendo más eficientes las tareas de toma, almacenamiento y manipulación de la información. Se ha transformado así en una herramienta particularmente útil para la acumulación de datos operativos de naturaleza repetitiva [88].

El creciente empleo de equipos interfaceables, operados por control remoto, en la inspección de plataformas marinas en aguas profundas llevó al desarrollo de un sistema computarizado para el examen de la protección catódica. Específicamente se lo diseñó para realizar mediciones continuas de potencial y densidad de corriente. Utilizada en diferentes estructuras esta tecnología ha facilitado la obtención rápida de un número muy grande de datos operacionales a profundidades de casi 100 m [89] o bien de parámetros eléctricos al resolver circuitos equivalentes que ilustran el comportamiento de la red de corriente de interferencia para distintos casos típicos de operación de sistemas de corriente impresa [66].

La simulación es otra aplicación destacada de la computadora en relación con la protección catódica. Los avances de la tecnología computarizada hacen posible la formulación matemática de complejos problemas físicos y, como resultado, el análisis y diseño de sistemas de protección catódica con estas características dejó de ser un obstáculo insalvable. Consideraciones básicas de diseño para la selección y aplicación de un sistema galvánico de protección fueron compiladas en un programa escrito en BASIC, lográndose un rápido procesamiento de datos que incluyen

tablas con conversiones de diámetros de cañería, requerimientos de corriente y factores de diseño con ánodos de magnesio y de cinc. Además, la velocidad propia del procesador electrónico de datos permite realizar múltiples corridas para diferentes condiciones de operación, seleccionando la instalación más práctica y económica [90-93].

Otro aspecto del modelado se refiere a la resolución de la ecuación de Laplace para obtener las distribuciones de corriente y potencial en el sistema protegido, evaluando así el grado de protección alcanzado en toda la geometría; los métodos numéricos (de los elementos finitos, de las diferencias finitas y el de la integral de borde) permiten resolver el problema matemático en casos de geometrías complejas y con materiales cuyas propiedades electroquímicas no permanecen constantes al variar el potencial y la corriente.

El método de los elementos finitos fue aplicado al modelado de sistemas de protección catódica por ánodos galvánicos, resolviendo el campo de potencial en cada punto. Se extendieron las capacidades desarrolladas previamente para incluir tanto geometrías generales y arbitrarias conteniendo múltiples metales disímiles como los efectos de comportamientos no lineales en las correspondientes curvas de polarización [94]. Mediante la adaptación de un programa de propósito general ya existente se optimizó el diseño de complejas estructuras protegidas, instaladas costa-afuera; el programa utiliza el principio de conservación de la energía para determinar la magnitud y distribución del campo energético dentro del modelo de los elementos finitos. Se calcula la corriente requerida para mantener el balance mínimo de energía en cada elemento de electrolito, la energía que entra al modelo en los elementos anódicos debe abandonarlo en los catódicos. Las ventajas del programa consisten en la posibilidad de detectar efectos de apantallamiento en ánodos y otras zonas críticas así como considerar relaciones densidad de corriente-potencial no lineales y variables en el tiempo [95, 96].

El método de las diferencias finitas es un procedimiento de discretización numérica para el análisis aproximado de problemas con complejas condiciones de borde. Se ha utilizado para el diseño y simulación de sistemas de protección catódica en estructuras costa-afuera [97]. De igual modo, permitió la resolución de la ecuación de Poisson para obtener la distribución de potencial en un electrolito conteniendo un arreglo de electrodos a potencial fijo o con características cinéticas de activación, pasivación y control difusional [98]. Más aún, puede agregarse al programa la consideración de electrolitos no homogéneos, en forma de gradientes lineales de conductividad o de capas estratificadas de diferente conductividad [99].

El método de la ecuación integral de borde es más eficiente que los otros dos ya que no requiere del modelado del cuerpo del electrolito para obtener la información relevante en corrosión, que es la distribución de potencial en las superficies. Usa la tercera fórmula de Green para transformar la derivada del volumen de la ecuación de Laplace en una integral de superficie, reduciendo significativamente el tiempo de procesamiento para llegar a la solución. Esta ventaja es más importante en detallados análisis tridimensionales [100]. Otro programa a partir de

elementos de borde fue desarrollado para auxiliar en el diseño de sistemas de protección catódica de estructuras costa-afuera. Utiliza condiciones de contorno dinámicas para simular condiciones de polarización reales durante la formación de depósitos calcáreos [101, 102].

El modelado por computadora no está restringido a estructuras marinas. A modo de ejemplo puede mencionarse un modelo de encapsulado de un pozo protegido catódicamente en un yacimiento gasífero. Este modelo, que incluye efectos de polarizaciones no lineales, permite calcular la distribución de corriente de protección en profundidad y se pueden predecir las condiciones de interferencia que distorsionan la distribución de corriente deseada, con vistas a optimizar el diseño. Mediciones de campo han validado parcialmente la simulación propuesta [103].

La solución de problemas técnicos requiere algo más que la simple manipulación de datos a alta velocidad [104]. Se precisan programas de computadora capaces de generar respuestas o soluciones a problemas complejos por lo que deben contener algoritmos predictivos, de diagnóstico e interpretativos basados en la pericia de los consultores en el campo de la protección catódica. En este sentido, se puede mencionar la experiencia acumulada al desarrollar un sistema experto para evaluar la aplicabilidad de técnicas de inteligencia artificial al proceso de diseño de sistemas de protección catódica. Para una configuración sencilla de cañería protegida este sistema experto produjo un diseño adecuado. Como se dijo, usando el conocimiento sobre un tema específico y procedimientos de inferencia para resolver problemas que usualmente requieren de la pericia humana, estos programas de computadora proveen dos beneficios principales:

- a) Ayudan en la formalización de procedimientos a seguir para el diseño de un sistema de protección catódica y
- b) Proveen de una herramienta de entrenamiento para aquéllos sin experiencia en dicha tarea [105].

AGRADECIMIENTOS

Este proyecto fue apoyado financieramente por la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires y por el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas.

REFERENCIAS

- [1] LaQue, F.L., May, T.P.- **Mat. Performance**, EE.UU., 21 (5): 18-22, 1982.
- [2] Uhlig, H., Revie, R.- **Corrosion and Corrosion Control**, Wiley Interscience, 3rd Edition, New York, EE.UU., 228, 1985.
- [3] Schwerdtfeger, W.J., Mc Dorman, O.N.- **J. Res. Nat. Bur. Standards**, EE.UU., 47 (2): 104, 1951.

- [4] Schwerdtfeger, W.J.- **J. Res. Nat. Bur. Standards**, EE.UU., **60** (3): 153, 1958.
- [5] Jones, D.A.- **Corrosion**, Ed. Shreier, L.L., vol. 2, Newnes-Butterworths, 2nd Edition, London, Inglaterra, Cap. 11: 8-31, 1976.
- [6] Fischer, K.P.- **Mat. Performance**, EE.UU., **20** (10): 41-46, 1981.
- [7] Barlo, T.J., Berry, W.E.- **Mat. Performance**, EE.UU., **23** (9): 9-16, 1984.
- [8] Logan, K.H.- **Corrosion**, EE.UU., **10** (7): 210, 1959.
- [9] Talati, J.D., Patel, G.A., Gandhi, D.K.- **Corrosion**, EE.UU., **40** (2): 88-92, 1984.
- [10] Watkins, K.G., Davies, D.E.- **Brit. Corros. J.**, Inglaterra, **22** (3): 157-161, 1987.
- [11] Engell, H.J., Forchhammer, P.- **Corros. Sci.**, EE.UU., **5**: 479, 1965.
- [12] Hausmann, D.A.- **Mat. Protection**, EE.UU., **6** (11): 19-23, 1967.
- [13] Hausmann, D.A.- **Mat. Protection**, EE.UU., **8** (10): 23-25, 1969.
- [14] Tache, G., Lemoine, L.- **Protection Cathodique des Armatures du Beton Armé en Mer**, Pub. CNEXO (Act. Colloq) N° 15, Paris, Francia, Oct., 1982.
- [15] Vrable, J.B., Wilde, B.E.- **Corrosion**, EE.UU., **36** (1): 18-23, 1980.
- [16] Guillén, M.A.- **Rev. Iberoam. de Corros. y Protección**, España, **23** (2-6): 99-105, 1987.
- [17] NACE, Norma RP-01-69 - **Recommended Practice, Control of External Corrosion on Underground or Submerged Metallic Piping Systems**, (1983 Revision), NACE, Houston, EE.UU., 1983.
- [18] Miller, D.- **Mat. Performance**, EE.UU., **26** (7): 73-75, 1987.
- [19] Gummow, R.A.- **Mat. Performance**, EE.UU., **25** (9): 9-16, 1986.
- [20] Anón.- **Mat. Performance**, EE.UU., **21** (2): 21, 1982.
- [21] Jakobs, J.A.- **Mat. Performance**, EE.UU., **20** (5): 17-23, 1981.
- [22] Wolfson, S.L., Hart, W.H.- **Corrosion**, EE.UU., **37** (2): 70, 1981.
- [23] Evans, S.- **Mat. Performance**, EE.UU., **27** (2): 9-11, 1988.
- [24] Gartland, P.O., Strommen, R., Bardal, E.- **Mat. Performance**, EE.UU., **22** (6): 40-48, 1983.
- [25] Husock, B.- **Mat. Performance**, EE.UU., **23** (1): 39-44, 1984.
- [26] Cordeiro Dutra, A., Nunes, L.- **Protecao Catódica**, Editora Técnica Ltda., Río de Janeiro, Brasil, 87, 1987.
- [27] Haney, E.G.- **Mat. Performance**, EE.UU., **21** (4): 44-51, 1982.
- [28] Di Sarli, A.R., Podestá, J.J., Arvía, A.J.- **An. Asoc. Quím. Argentina**, Argentina, **71**: 15-30, 1983.
- [29] Di Sarli, A.R., Podestá, J.J., Arvía, A.J.- **An. Asoc. Quím. Argentina**,

- Argentina, 71: 215-227, 1983.
- [30] Uhlig, H., Revie, R.- **Corrosion and Corrosion Control**, Wiley Interscience, 3rd Edition, New York, EE.UU., 221, 1985.
 - [31] Haney, E.G.- **Mat. Performance**, EE.UU., 25 (4): 31-34, 1986.
 - [32] Peterson, M.H., Lennox, T.H. Jr., Groover, R.E.- **Mat. Performance**, EE.UU., 14 (5): 12-15, 1975.
 - [33] Martin, B.A.- **Mat. Performance**, EE.UU., 26 (8): 14-17, 1987.
 - [34] Jones, D.A.- **Corrosion**, Ed. Shreier, L.L., vol. 2, Newnes-Butterworths, 2nd Edition, London, Inglaterra, Cap. 11: 20-21, 1981.
 - [35] Kurr, G.W.- **Mat. Protection and Performance**, EE.UU., 12 (2): part I: 17-22, 1973.
 - [36] Linder, B. **Mat. Performance**, EE.UU., 20 (11): 34-38, 1981.
 - [37] Reboul, M.C., Delatte, M.C.- **Mat. Performance**, EE.UU., 19 (5): 35, 1980.
 - [38] Roche, M.C., Reboul, M.C.- **Mat. Performance**, EE.UU., 23 (9): 17-25, 1984.
 - [39] Benedict, R.L.- **Mat. Performance**, EE.UU., 23 (9): 38-41, 1984.
 - [40] Shepard, E.R., Graeser, H.J., Jr.- **Corrosion**, EE.UU., 6 (11): 28-32, 1950.
 - [41] Jones, S.A.- **Mat. Performance**, EE.UU., 20 (3): 24-30, 1981.
 - [42] Leavenworth, J.- **Mat. Performance**, EE.UU., 23 (12): 21-26, 1984.
 - [43] Evans, J.- **Mat. Performance**, EE.UU., 25 (4): 43-45, 1986.
 - [44] Linder, B.- **Mat. Performance**, EE.UU., 18 (8): 17-19, 1979.
 - [45] Warne, M.A., Hayfield, P.C.S.- **Durability Tests on Marine Impressed Current Anodes**, I.M.I./Marston Excelsior Ltd., EE.UU., March 15 th, 1971.
 - [46] Hayfield, P.C.S.- **Mat. Performance**, EE.UU., 20 (11): 9-15, 1981.
 - [47] Baboian, R.- **Mat. Performance**, EE.UU., 22 (12): 15-18, 1983.
 - [48] Baboian, R., Prew, P.F., Kawate, K.- **Mat. Performance**, EE.UU., 23 (9): 31-35, 1984.
 - [49] Kumar, A.S., Segan, E.G., Bokowski, J.- **Mat. Performance**, EE.UU., 23 (6): 24-28, 1984.
 - [50] Hill, N.D.S.- **Mat. Performance**, EE.UU., 23 (10): 35-38, 1984.
 - [51] Schrieber, C.F., Mussinelli, G.L.- **Mat. Performance**, EE.UU., 26 (7): 45-51, 1987.
 - [52] Tefankjian, D.A.- **Mat. Protection and Performance**, EE.UU., 11 (11): 50-60, 1972.
 - [53] Peabody, A.W.- **Mat. Protection**, EE.UU., 9 (5): 13-18, 1970.

- [54] Costanzo, F.E.- **Mat. Protection**, EE.UU. **9** (4): 26-32, 1970.
- [55] Bryan, W.T.- **Mat. Protection and Performance**, EE.UU., **9** (9): 25-29, 1970.
- [56] Dreyman, E.W.- **Mat. Protection and Performance**, EE.UU., **11**(9): 17-20, 1972.
- [57] Baboian, R.- **Mat. Performance**, EE.UU., **18** (1), 9, 1979.
- [58] Tatum, J.F.- **Mat. Protection and Performance**, EE.UU., **11** (9): 26-29, 1972.
- [59] Tatum, J.F.- **Mat. Performance**, EE.UU., **14** (12): 12-16, 1975.
- [60] Tatum, J.F., **Proc. 10th Int. Congress on Metallic Corrosion**, Madr as, India, 7-11 de Noviembre, vol. **2**, 905-919, 1987.
- [61] Lewis, T.H., Albaya, H.C.- **Anais 14^o Seminario Nacional de Corrosao**, ABRACO, San Pablo, Brasil, vol. **1**: 138-143, 1987.
- [62] Perez Suarez, G.- **Rev. Iberoam. de Corros. y Protección**, España, **13** (4): 21-27, 1982.
- [63] Seifert, R.L.- **Mat. Protection and Performance**, EE.UU., **11** (10): 41-49, 1972.
- [64] Bomar, E.H., Marchand, R.H.- **Mat. Protection and Performance**, EE.UU., **9** (4): 19-22, 1970.
- [65] Zastrow, O.W.- **Mat. Protection and Performance**, EE.UU., **12** (3): 36-40, 1973.
- [66] Seifert, R.L.- **Mat. Performance**, EE.UU., **20** (2): 19-31, 1981.
- [67] Munger, C.G., Robinson, R.C.- **Mat. Performance**, EE.UU., **20** (7): 46-52, 1981.
- [68] Nirvan, Y.P.S., Kumar, D., Jagannath, J.H.- **J. Coatings Technology**, EE.UU., **59** (745): 43-47, 1987.
- [69] Morcillo, M., Feli , S.- **Rev. Iberoam. de Corr. y Protección**, España, **10** (1-2): 7-13, 1979.
- [70] Leidheiser, H. Jr., Wang, W., Igetoft, L.- **Prog. Organic Coatings**, Suiza, **11**: 19-40, 1983.
- [71] Ritter, J.J.- **J. Coatings Technology**, EE.UU, **54** (695): 51-57, 1982.
- [72] Hammond, J.S., Holubka, J.W., Dickie, R.A.- **J. Coatings Technology**, EE.UU., **51** (655): 45-49, 1979.
- [73] Koehler, J.S.- **Corrosion**, EE.UU., **40** (1): 5-8, 1984.
- [74] Fessler, R.R., Markworth, A.J., Parkins, R.N.- **Corrosion**, EE.UU., **39** (1): 20-25, 1983.
- [75] Parkins, R.N., Markworth, A.J., Holbrook, J.H., Fessler, R.R.- **Corrosion**, EE.UU., **41** (7): 389-397, 1985.
- [76] Dietel, B., Gleason, J.D.- **Corrosion/71**, Preprint N^o 66, NACE,

- Houston, EE.UU., 1971.
- [77] Munger, C.G.- **Corrosion Prevention by Protective Coatings**, NACE, Houston, EE.UU., Cap. 13: 333-338, 1984.
 - [78] Kellner, J.D.- **Mat. Performance**, EE.UU., **22** (7): 25-27, 1983.
 - [79] Norma ASTM-G8-85, **Cathodic Disbonding of Pipeline Coatings**.
 - [80] Utrilla, F., Morcillo, M.- **Rev. Iberoam. de Corr. y Protección**, España, **24**, N° extraord.: 251-259, 1983.
 - [81] Adachi, H., Kawashima, T., Kasahara, K.- Proc. Symp. **Corrosion Protection by Organic Coatings**, Kendig-Leidheiser, Jr. Ed., The Electrochem. Soc., Pennington, EE.UU., vol. 87-2: 111-125, 1987.
 - [82] Husock, B., Wilson, R.- **Mat. Performance**, EE.UU., **23** (9): 26-30, 1984.
 - [83] Sudrabin, L.P.- **Mat. Performance**, EE.UU., **23** (12): 44, 1984.
 - [84] Kellner, J.D.- **Mat. Performance**, EE.UU., **25** (9): 20-24, 1986.
 - [85] Smith, H.M., Bird, M.F., Penna, R.H.- **Mat. Performance**, EE.UU., **27** (11): 19-23, 1988.
 - [86] Thomason, W.H., Pape, S.E., Evans, S.- **Mat. Performance**, EE.UU., **26** (11): 22-27, 1987.
 - [87] Jakobs, J.A., Hewes, F.W.- **Mat. Performance**, EE.UU., **26** (5): 42-49, 1987.
 - [88] Lewis, B.- **Mat. Performance**, EE.UU., **24** (4): 53-55, 1985.
 - [89] Britton, J.N., Holt, R.J.- **Mat. Performance**, EE.UU., **25** (4): 46-48, 1986.
 - [90] Childress, P.E.- **Mat. Performance**, EE.UU., **20** (11): 39-42, 1981.
 - [91] Nicholas, K.W.- **Mat. Performance**, EE.UU., **25** (9): 25-33, 1986.
 - [92] Strommen, R.- **Corrosion/84**, Paper N° 253, NACE, Houston, EE.UU., 1984.
 - [93] Strommen, R.- **Mat. Performance**, EE.UU., **24** (3): 9-15, 1985.
 - [94] Munn, R.S.- **Mat. Performance**, EE.UU., **21** (8): 29-36, 1982.
 - [95] De Carlo, E.A.- **Mat. Performance**, EE.UU., **22** (7): 38-44, 1983.
 - [96] Kasper, R.G., April, M.G.- **Corrosion**, EE.UU., **39** (5): 181, 1983.
 - [97] Strommen, R., Rodland, A.- **Mat. Performance**, EE.UU., **20** (4): 15-20, 1981.
 - [98] Munn, R.S., Clark, J.H.- **Corrosion/83**, Paper N° 74, NACE, Houston, EE.UU., 1983.
 - [99] Munn, R.S.- **Mat. Performance**, EE.UU., **25** (11): 33-42, 1986.
 - [100] Fu, J.W., Chow, J.S.K.- **Mat. Performance**, EE.UU., **21** (10): 9-12, 1982.
 - [101] Strommen, R., Keim, W., Finnegan, J., Mehdizabeh, P.- **Mat.**

- Performance**, EE.UU., **26** (2): 23-28, 1987.
- [102] Keim, W., Strommen, R., Jelinek, J.- **Mat. Performance**, EE.UU., **27** (9): 25-28, 1988.
- [103] Dabkowski, J.- **Mat. Performance**, EE.UU., **25** (1): 17-22, 1986.
- [104] Haroun, M., Erbar, R., Heidersbach, R.- **Mat. Performance**, EE.UU., **25** (11): 23-27, 1986.
- [105] Nicholas, K.W.- **Mat. Performance**, EE.UU., **27** (6): 17-20, 1988.

**PARAMETROS QUE CONDICIONAN EL RENDIMIENTO DE
DIFERENTES TIPOS DE ARENA EMPLEADOS
EN OPERACIONES DE ARENADO**

J.J. Caprari*, O. Slutzky, P.L. Pessi y R.E. Pavlicevich**

- * Miembro de la Carrera del Investigador del CONICET Y Responsable del Area Propiedades Protectoras de Películas de Pintura del CIDEPINT.**
- ** CONICET y Sector Geología del LEMIT.**

SUMMARY*

Two sands of different origin, commonly used in Argentina for metallic surfaces sandblasting, were comparatively studied. Chemical, geological and particle size analysis was performed.

Five operative mixtures of each sand, with different particle size, were prepared. Steel plates were sandblasted under constant operative conditions. It was considered the composition influence of the mixtures on the sand wearing and on the time necessary for attaining degree Sa 2½ specified in the Svensk Standard SIS 05 59 00-1967. Roughness of the plate, and surface increasing were also determined.

Wearing of the sands is higher in the samples with high and low granulometric composition. The sand with higher feldspar content (with more twin, inclusions and breaking planes) produces about 10-15 per cent more waste than that with greater silica content.

It was observed that the time necessary for cleaning by sandblasting with fine and coarse compositions is longer than the optimum established for each sand.

By means of sandblasting operation steel acquires a roughness which is a lineal function of the average ponderal grain size; also lineal relations were found between average ponderal grain size, profile length, specific surface and roughness.

* Caprari, J.J., Slutzky, O., Pessi, P.L. & Pavlicevich, R.E.- Parameters influencing the performance of different operative sand mixtures used in sandblasting operations. CIDEPINT-Anales, 71-103, 1990.

INTRODUCCION

La limpieza de superficies metálicas realizada con el objeto de obtener grados de calidad comparables al Sa 2 $\frac{1}{2}$ -3 de la norma Sueca SIS 05 59 00/1967, se realiza en Argentina (tanto en taller como en trabajos de campo) empleando granallas metálicas o arena como material abrasivo, el que es impulsado por aire comprimido.

El problema del rendimiento y comportamiento de las granallas ha sido considerado en un trabajo anterior [1]. Se encara ahora el estudio de arenas, teniendo en cuenta que la información sobre el tema existente en la bibliografía carece de la profundidad necesaria como para aportar datos que ayuden tanto a la optimización de las operaciones como al diseño técnico de los equipos.

Uno de los motivos principales del empleo de arena como material abrasivo está determinado en nuestro país por la facilidad de obtención y por su bajo costo. Paralelamente se pueden encontrar arenas de mala calidad [2], cuyos granos se rompen fácilmente dando como resultado la producción de gran cantidad de polvo, lo que dificulta el trabajo del operador, disminuye la productividad, aumenta la contaminación ambiental y genera problemas para la salud. Su acción sobre el metal se traduce en la obtención de un deficiente grado de limpieza y una rugosidad inadecuada.

Los usuarios realizan sus pedidos de arena solicitando que la misma contenga 95-98 % de sílice (SiO_2), parámetro que es usado como determinante de la aptitud del material para ser empleado como abrasivo por impacto [3]. Puesto que la mayoría de las arenas están formadas por cuarzo, cuarzo impuro o una mezcla de ambos, tal criterio resulta erróneo. En realidad el determinante de la aptitud es su "historia geológica", durante la cual se producen transformaciones que le confieren dureza y tenacidad, evitando así que sus granos se rompan rápidamente bajo impacto o presión.

El cuarzo se forma cuando un magma rico en sílice se enfría y solidifica, dependiendo de la velocidad del proceso la tenacidad de la roca formada. Las inclusiones de gases o líquidos que se producen durante el enfriamiento, quedan atrapadas dentro de las pepitas de sílice durante su solidificación, formando planos de debilitamiento. El cuarzo es el mayor constituyente de la roca granítica (ígneas) y está acompañado por impurezas incluidas o no en ella. El dióxido de silicio permanece estable frente a la acción del tiempo, mientras que los otros componentes se rompen o se desgranar, siendo de esta manera liberados del cuerpo de la roca.

La concentración en el componente más durable se produce por el transporte por medio de corrientes de agua, depositándose en terrazas a lo largo de los ríos en los lugares donde el flujo cambia su velocidad. Una característica que hace a este constante rodar de los granos de arena es el cambio de su perfil anguloso por otro redondeado, mientras que al mismo tiempo desaparecen los elementos más blandos que la acompañan. Consecuentemente se produce además una distribución de los granos de acuerdo a su tamaño, determinado por el grado de desgaste alcanzado.

Es importante la distribución de tamaño de grano de la arena, puesto

que un exceso de partículas grandes produciría una gran rugosidad sobre la superficie pero con deficiente eliminación de las impurezas y una velocidad de trabajo muy lenta. Un exceso de partículas finas por el contrario, produciría una rápida eliminación de las impurezas, pero obteniéndose una rugosidad muy baja, inadecuada para favorecer la adhesión de la mayoría de los revestimientos modernos.

Las mejores condiciones para su empleo como abrasivo surgen de una solución de compromiso entre tiempo de limpieza y la rugosidad deseada, lo que se logra seleccionando una arena geológicamente apta y con una buena distribución de tamaño de partícula. Esta premisa podría cumplirse para obtener un grado de limpieza y una rugosidad aceptables, usando arenas con granulometría comprendida entre 16-30 mallas (U.S. Sieves Series) [4] según su composición relativa y con un índice de fragmentación menor al 10 %.

El tamaño de las partículas también define el perfil de rugosidad de las superficies tratadas. En el estudio ya citado [1], se definieron los parámetros de rugosidad que se determinan en las superficies granalladas (rugosidad máxima R_m , rugosidad media R_z y rugosidad media aritmética R_a) y que están de alguna manera relacionados con el tamaño de grano del abrasivo que se usa.

El perfil obtenido es muy importante, especialmente en aquellos casos en los cuales se emplean recubrimientos de bajo espesor por capa, de rápido secado, que no tengan en su molécula suficientes grupos polares que favorezcan la adhesión química al sustrato.

Si la rugosidad máxima R_m es muy alta, se deberán aplicar muchas capas antes de poder cubrir totalmente los picos con un espesor que confiera adecuada protección. El secado rápido impide que la pintura fluya correctamente hacia los valles, dejando aire ocluido y poca superficie de contacto entre la capa de pintura y la base.

Si la rugosidad es muy pequeña, la adhesión fisicomecánica será deficiente, factor que se agrava si el recubrimiento empleado como imprimación es poco polar o no polar, lo que implica ausencia de adhesión química, que puede dar lugar al fracaso del sistema protector. Algunos autores [3] indican que la rugosidad máxima debe ser alrededor de una tercera parte del espesor del recubrimiento. Así, en el caso de una pintura vinílica o de caucho clorado empleada como imprimación de bajo espesor si la capa varía entre 12-15 μm , debería ser aplicada sobre un sustrato cuya rugosidad máxima debería ser de 4-5 μm .

De las consideraciones expresadas precedentemente, puede deducirse que aunque las condiciones de formación, composición y selección determinan si la arena a utilizar es un buen abrasivo, es siempre conveniente realizar una evaluación previa que indique cual es el rendimiento aproximado que es posible esperar.

En el presente trabajo se establece el comportamiento de dos arenas de diferente procedencia, realizando el análisis químico, el análisis granulométrico y determinando otras variables que, como se verá, son parámetros de evaluación de significativa importancia.

PARTE EXPERIMENTAL

Se utilizaron dos tipos de arena, con historia geológica diferente: una que se denominará **argentina**, proveniente de rocas ricas en sílice y basaltos, que es generada en Brasil y es recogida en los yacimientos luego de realizar un largo recorrido por el río Paraná. Esta acción de transporte produce una sedimentación luego de las múltiples roturas sufridas por los componentes de menor dureza que la sílice. Las partículas finales son redondeadas, con una granulometría que varía entre pequeña y mediana (320-960 μm) (Fig. 1). Su composición y otras características se indican en la Tabla I.

La otra arena se denominará **oriental** y proviene del basamento granítico del Uruguay. Es transportada por el río del mismo nombre con un recorrido más corto que la arena denominada argentina. Contiene clastos más angulosos y maclados (Fig. 2), con una composición mineralógica completamente distinta a la arena argentina. Su granulometría puede considerarse comprendida entre mediana y grande (700-1400 μm). La Tabla II, incluida como cuadro comparativo cita las propiedades físicas más importantes e interesantes de los minerales componentes de las arenas.

Las arenas fueron analizadas granulométricamente por tamizado, empleando un equipo vibratorio y tamices según norma ASTM E-11/77 [6], trabajando sobre 500 gramos de muestra seca. Los resultados se expresan como promedio de 3 determinaciones (Tabla III). Mediante análisis se determinó la composición química y el contenido de materia soluble de ambos materiales (Tabla IV).

Se prepararon por tamizado a partir de las arenas originales previamente secadas en estufa a 105-110°C durante 12 horas, cinco mezclas operativas (Tablas V y VI), recogiendo la fracción correspondiente a los retenidos desde el tamiz 20 al fondo y desechando la fracción retenida por el tamiz 16, por considerarse excesivo el tamaño de partícula. Se determinó luego por cálculo el tamaño de grano promedio ponderado \bar{G} [1].

Con dichas mezclas se arenaron a grado Sa 2½ de la norma sueca SIS 05 59 00/1967, chapas de acero al carbono doble decapado, de 300 x 400 x 1,5 mm. Se utilizó una arenadora en ciclo cerrado, que trabaja por impulsión con aire comprimido, que posee un gabinete de trabajo de 600 x 600 x 840 mm, con un exhaustor de motor trifásico de 1/3 de HP a 1800 rpm y con un caudal de aire de entrada de 1,2 m³.min⁻¹ a una presión de 7 kg.cm⁻². Se utilizaron boquillas torneadas en acero 8620 cementadas o acero 4150 templadas, con orificio de 0,5 pulgadas (12,7 mm). La boquilla se ubicó a 90° respecto a la chapa y a 70 mm de distancia. Se utilizaron 4 litros de arena por cada panel para alcanzar el grado de limpieza requerido, asegurando así que la arena circule sólo una vez por el circuito.

De cada mezcla operativa se registró su peso inicial y el peso luego de su utilización, determinándose así la cantidad de finos succionados por el sistema de extracción de polvos del equipo, como consecuencia de haber alcanzado una masa crítica [1]. Se determinó además el tiempo necesario para alcanzar el grado de limpieza prefijado. Se extrajeron muestras de las arenas, realizando observaciones del aspecto de las partículas antes y des-

pués del uso. Se empleó para tal fin un microscopio Dialux 20 EB, con objetivo NPL Flisotar (4/0,12) y un ocular Periplan 10 X con escala micrométrica, lo que proporciona una amplificación de 40X.

La iluminación se realizó con un lámpara halógena incandescente de 6V-20X, con una temperatura de color de 3100°K. Por ello fue necesario utilizar un filtro convexo de temperatura de color, pues se empleó una película KODAK VRG-100, sensibilizada para luz diurna. La observación se realizó por transparencia, con incidencia perpendicular, colocándose la arena entre dos polarizadores cruzados en ángulo de 90°.

Las chapas arenadas fueron colocadas en un disolvente inerte para evitar su alteración, determinándose luego la rugosidad máxima (R_m), la rugosidad media (R_z) y la rugosidad media aritmética (R_a) [4] con un equipo Hommel Tester P3 nZ con graficador. El valor utilizado en todos los cálculos y los valores incluidos en las tablas son promedio de tres determinaciones. Se calculó además la superficie específica usando la máxima velocidad de la carta, lo que produce un "estiramiento" de la curva de rugosidad obtenida. Esto facilita la medición de su longitud empleando un curvímetro manual mecánico marca TFA e interpretando que el área puede ser asumida sin mayor error como el cuadrado de dicha longitud [8].

DISCUSION DE RESULTADOS

Desgaste de la arena

La medición de este parámetro se efectúa empleando un método previamente desarrollado y comprobado, que contempla la cantidad real de mezcla operativa original que se puede reformular luego de la separación granulométrica de la arena usada. El método consiste en determinar el tamaño de grano promedio ponderado \bar{G} según la ecuación:

$$\bar{G} = \frac{1}{T_n} \sum_{i=1}^F (dG_i \cdot Rd_i)$$

donde dG_i es el tamaño individual del grano retenido en cada tamiz (μm); Rd_i es la fracción en peso del material retenido en el tamiz y T_n es la cantidad total en peso de la muestra considerada.

Para determinar la cantidad de mezcla original A' que se podría obtener, se aplica la fórmula:

$$A' = \sum_{i=1}^F \frac{R_D}{R_O} R_d$$

donde R_D es la cantidad de arena retenida en el tamiz cuya abertura se toma como referencia [1], R_O es la cantidad retenida en la muestra original y R_d es la fracción de peso de la cantidad original retenida en cada tamiz.

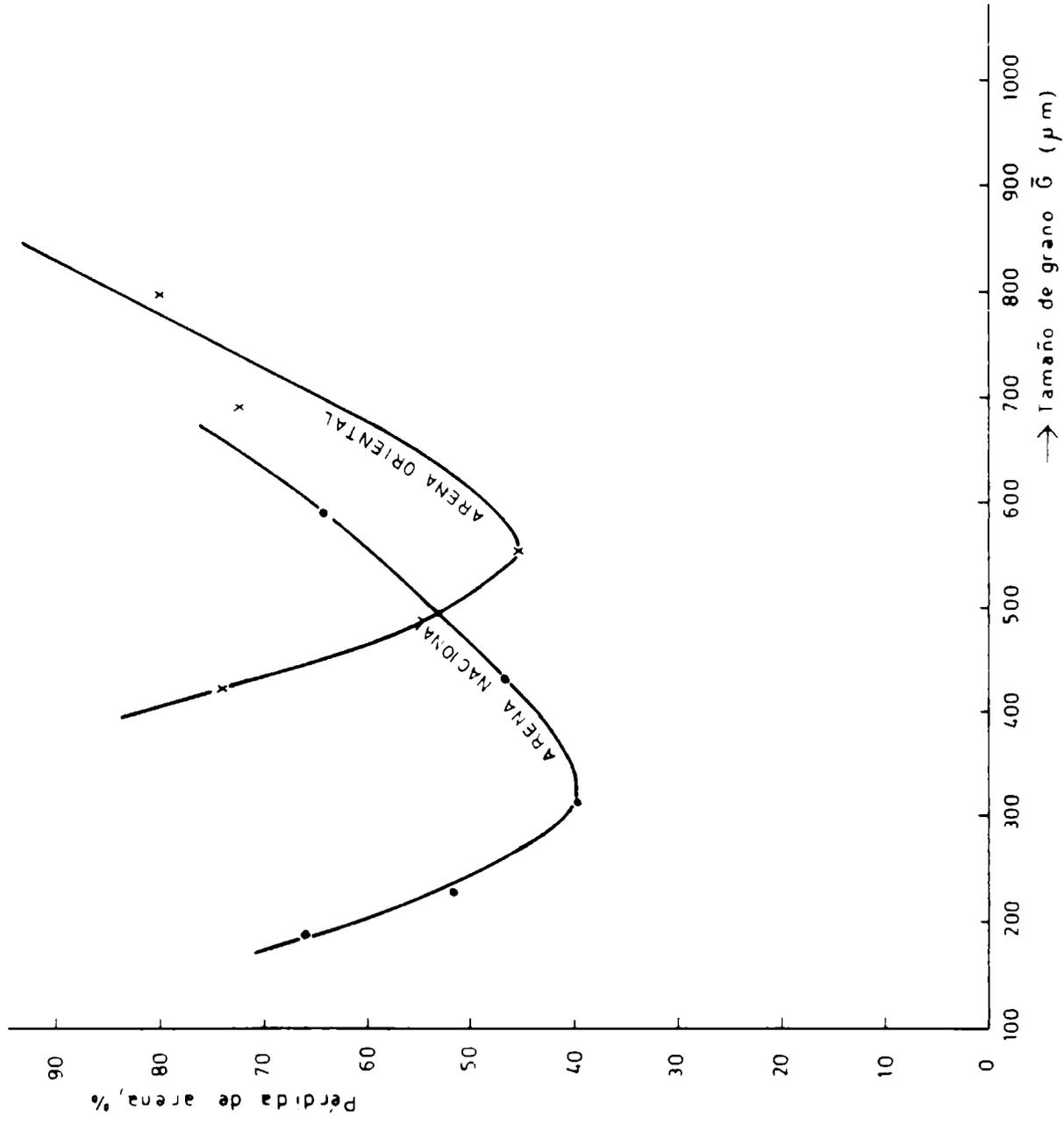


Gráfico 1.- Porcentaje de pérdida de arena en función del tamaño de grano promedio ponderado

Se debe remarcar que, de acuerdo a la operatoria adoptada en este trabajo, las arenas pasan una sola vez por la boquilla, por lo cual la fractura de sus granos se produce también una única vez.

Los resultados obtenidos indican que existe para cada tipo de arena un óptimo en el cual la pérdida porcentual (calculada como se indicó previamente) es mínima, aumentando para las arenas de mayor y menor tamaño de grano promedio ponderado (Gráfico 1). Las curvas se presentan desplazadas según la granulometría y composición de cada tipo de arena; se observa que, en general, la arena oriental (Fig. 3) tiene un 10-15 % más de pérdida que la arena argentina (Fig. 4). La causa de este menor rendimiento puede atribuirse a su composición geológica, antes que a su composición química.

La simple observación de los valores numéricos obtenidos en el análisis químico (Tabla IV), demostraría únicamente un mayor contenido de sílice en la arena argentina, factor al que podría atribuirse el menor rendimiento. Estudiando los resultados que muestra el análisis mineralógico (Tabla I) puede observarse que mientras la arena argentina tiene un alto contenido de sílice cuarcífera de buena dureza, en la arena oriental este valor cae a menos de la mitad y aumenta considerablemente el contenido de sílice feldespática, de menor dureza que la anterior.

Tiempo de limpieza

Se considera como tiempo de limpieza al tiempo total necesario para el arenado de 1 m^2 de chapa de acero SAE 1010, hasta lograr el standard de calidad Sa $2\frac{1}{2}$ exigido por la norma Sueca SIS 05 59 00/1967.

Los valores obtenidos indican para ambas muestras una granulometría \bar{G} óptima. Definiendo como tamaño óptimo de grano aquél que proporcione en el menor tiempo posible el grado de limpieza requerido, se puede observar que, siguiendo la misma ley general, éste es menor para la arena argentina (350-450 μm) que para la arena oriental (700-900 μm) (Gráfico 2).

Comparando los resultados obtenidos en este estudio con los de otros autores, se confirma que las arenas que contienen preponderantemente granos muy finos o muy gruesos, demandan un mayor tiempo para lograr el grado de calidad requerido. La arena oriental, además de tener una mayor granulometría, también presenta un mayor porcentaje de pérdida si se la considera precisamente en función de dicha granulometría. Esta correlación es lógica teniendo en cuenta su composición geológica, ya que especialmente algunos tamaños de granos de esta arena son más susceptibles a la rotura.

Este comportamiento puede predecirse si se realiza una observación microscópica por transparencia con luz polarizada linealmente entre dos polarizadores cruzados a 90° , donde la muestra presenta un comportamiento birrefringente. Se pone así de manifiesto una discontinuidad estructural por la presencia de maclas, inclusiones, impurezas, etc., que es índice de su mayor fragilidad y en consecuencia de un menor rendimiento (Fig. 5 y 6).

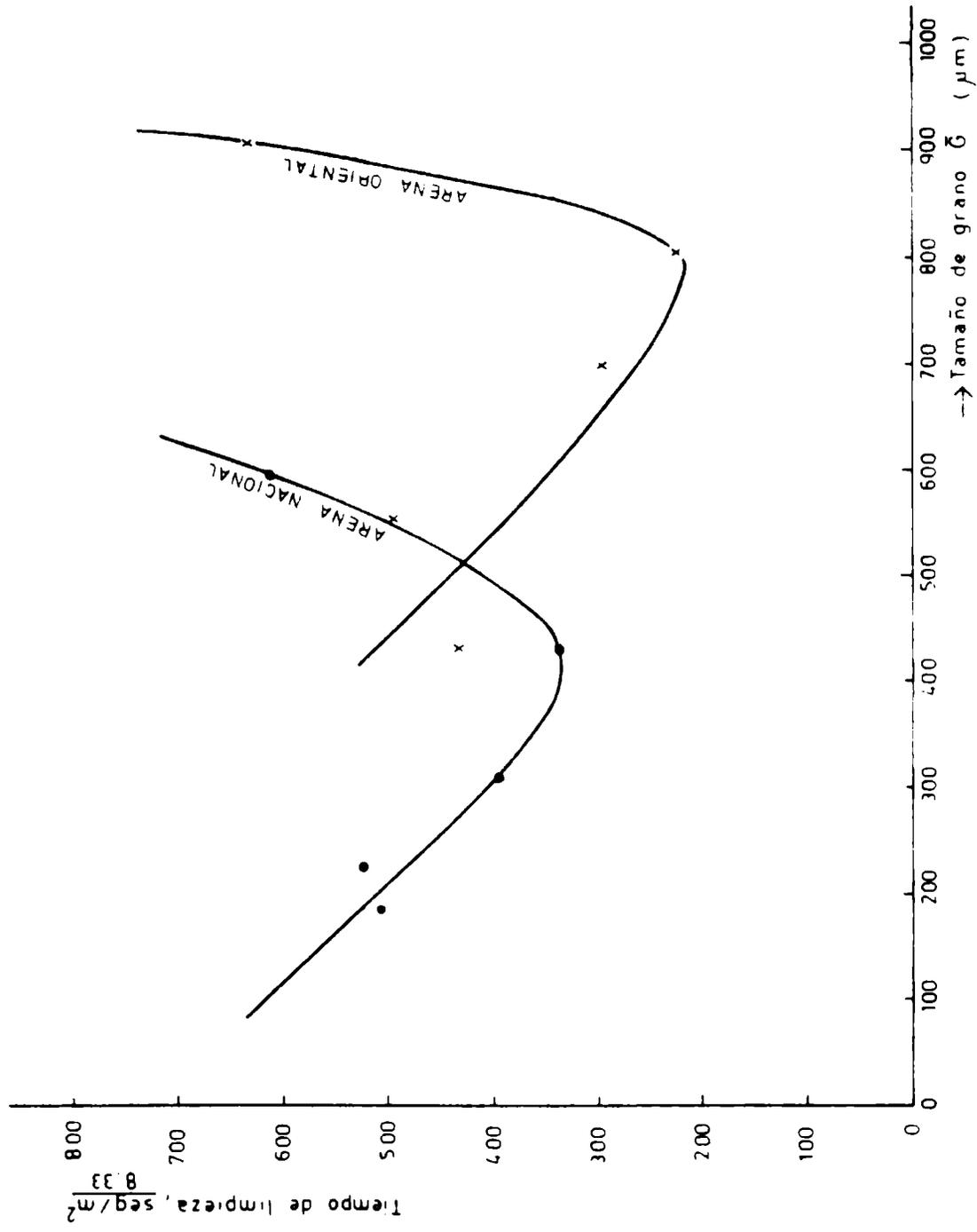


Gráfico 2.- Tiempo de limpieza en función del tamaño de grano promedio ponderado

Rugosidad conferida al acero

Para cada una de las mezclas operativas realizadas con los dos tipos de arena, se analizó la rugosidad obtenida al finalizar la operación en función del tamaño de grano promedio ponderado \bar{G} . Para ello se empleó un método de análisis por regresión lineal que se efectuó en primera instancia para cada una de las muestras por separado, observándose entre ellas sólo una pequeña diferencia en el término independiente de las ecuaciones de las rectas de correlación, por lo que se resolvió realizar el estudio de la regresión conjunta de ambas, llegándose a ecuaciones con alto grado de correlación para un 95 % de grado de confianza (Tabla VII).

No existe una gran influencia del tipo de arena que se use (argentina u oriental), sobre la rugosidad obtenida estando este parámetro solo regido por el tamaño de grano promedio ponderado, sin que haya una influencia cierta de la rotura que se produce en el grano de arena. Puede interpretarse este hecho como que el impacto del abrasivo sobre la superficie genera inicialmente una rugosidad, descargando en ese momento la mayor parte de la energía de la partícula, mientras que en el instante infinitesimal siguiente a dicho impacto se produce la rotura, liberando la energía residual.

Tamaño de grano y superficie específica

Además de los parámetros analizados en los puntos precedentes, es necesario considerar otros factores importantes como el incremento de la superficie específica, directamente ligado con el volumen a ser llenado por la pintura hasta cubrir el pico más alto. Como la medida directa de dicha superficie presenta dificultades se aplica un método indirecto como lo es la medición por medio de un curvímeter del perfil dibujado en el papel por el graficador del rugosímetro.

La base teórica de este método puede explicarse considerando que el área arenada, dividida en n tiras en una dirección del panel y m tiras en la dirección perpendicular a la anterior, forman pequeños rectángulos de área $m \times n$. Si las tiras se hacen lo suficientemente angostas, cada pequeño rectángulo $r_{i,j}$ se puede considerar una faceta plana, inclinada en un ángulo determinado respecto del plano general de la superficie [8]. El área expuesta del pequeño rectángulo será X_j , Y_j , mientras que el área total se expresa:

$$\sum_{j=1}^{n-m} x_j y_j$$

La longitud de medida en la dirección x será:

$$\sum_{j=1}^n x_j$$

y en la dirección perpendicular:

$$\sum_{j=1}^m y_j$$

pudiéndose asumir entonces que:

$$\sum_{i=1}^{n-m} x_i y_i = \sum_{j=1}^n x_j \cdot \sum_{i=1}^m y_i$$

a condición que los elementos n ó m sumados a lo largo de cualquier dirección sean seleccionados al azar de todos los bordes n m en la dirección apropiada. Se puede asumir que el área es el producto de dos direcciones cruzadas, en ángulo recto o, donde no hay otros efectos, el producto por si mismo de la medición en una sola dirección. Esto ha permitido realizar el cálculo de las superficies correspondientes y de otros parámetros de interés que ayudan a definir correctamente el nuevo estado superficial del acero (Tabla VIII).

El análisis estadístico que se realiza sobre estos valores demuestra que existe buena correlación entre cada una de las relaciones de longitud o de superficie y el tamaño de grano promedio ponderado \bar{G} , lo que se puede visualizar en la Tabla IX.

Si además se estudian comparativamente con los datos aportados por otros autores [8], los valores de aumento porcentual de superficie en función del tamaño de grano promedio ponderado, concuerdan en linealidad y tendencia de la curva, aún cuando se hayan empleado granallas de acero y otro tipo de equipo. Esto podría hacer suponer que hay una ley general de comportamiento que es independiente del tipo de equipo utilizado, pero que podría estar relacionada con las propiedades del material abrasivo. Por este motivo se justifica continuar con este estudio, para determinar los alcances de lo expresado precedentemente.

Si los valores mencionados en la Tabla VIII y los presentados en la Tabla X correspondientes al aumento porcentual de superficie que se verifica por efecto del material abrasivo se analizan estadísticamente, se obtienen dos rectas de correlación (Tabla XI) con coeficientes de correlación aceptables para 95 % de confianza. En ella puede observarse además que el porcentual de probabilidad de ocurrencia muestra menor dispersión en las granallas que en la arena, debido probablemente a una marcada incidencia de la homogeneidad del material sobre los resultados.

Rugosidad, longitud y superficie específica

Como puede observarse, durante el arenado aumenta la superficie

específica a medida que aumenta la rugosidad y, dado que dicha superficie está calculada a partir de un aumento de longitud, es deseable conocer qué grado de correlación existe entre estos tres parámetros. Un análisis de los resultados que se obtienen estadísticamente permite determinar que la superficie específica y la longitud están altamente correlacionadas por rectas de regresión con la rugosidad, como puede observarse en la Tabla XII.

Dado que en función del tamaño de grano se produce un aumento correlativo de rugosidad y por lo tanto de superficie específica, es útil un cuidadoso análisis de la distribución granulométrica del material abrasivo, ya que el mismo determina en última instancia la cantidad de pintura que se utilizará por unidad de superficie para lograr un adecuado espesor de película sobre los picos. Es decir que un exceso de rugosidad producirá un gasto excesivo de material sin que se produzca un mejoramiento tanto en las condiciones de adhesión como en el poder protector, incidiendo sobre los costos del revestimiento, que serán tanto mayores cuanto más sofisticado sea el sistema.

Un defecto de rugosidad puede afectar la adhesión y si bien no incide sobre la inversión inicial que se realice en pintura, puede conducir a un fracaso prematuro del esquema, haciendo necesaria una nueva inversión en gastos de mantenimiento. Queda demostrada así la importancia que tiene la correcta selección del abrasivo, la que no deberá basarse sólo en el contenido aparente de sílice, sino tener en cuenta todas las variables que influyen en la operación.

CONCLUSIONES

1. El **desgaste** que sufre la arena durante la operación está íntimamente relacionado con la composición mineralógica del material antes que con su composición química. A diferencias relativamente bajas (no mayores del 10 por ciento) en el contenido de sílice total, se puede confirmar que la arena argentina tiene menor pérdida de material por destrucción de sus granos debido al impacto. Esto se debe a que contiene una alta proporción de cuarzo, con partículas más estables y continuas que las observables en la arena oriental, constituida por granos de mayor tamaño, rica en feldespatos potásicos y de alta discontinuidad estructural.

2. El **tiempo de limpieza** es función del tamaño de grano promedio ponderado. Es mayor para aquellas granulometrías muy gruesas o extremadamente finas y óptimo para las granulometrías intermedias. Por ello es recomendable una primera selección por tamizado para acotar los límites de tamaño de grano óptimo a utilizar, sobre todo en aquellos casos como el de centrales nucleares, donde la exigencia de calidad de limpieza de la superficie es alta.

3. El **aumento de superficie** específica que se verifica durante la operación es función directa del tamaño de grano promedio ponderado, tal como lo demuestran los altos coeficientes de correlación obtenidos. Se ha demostrado también que es independiente de las características del material abrasivo y del tipo de equipo utilizado para realizar la operación.

4. La **distribución granulométrica** tiene gran influencia sobre el perfil de rugosidad obtenido y por lo tanto sobre el aumento de la superficie específica. Un adecuado balance de estos parámetros permite obtener un óptimo rendimiento en cantidad de pintura, compatible con una buena adhesión de la película al sustrato.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Dr. César Cortelezzi de la Sección Geología del LEMIT por su colaboración en el tratamiento de algunos aspectos geológicos del estudio; al Sr. Rodolfo R. Iasi del Area Absorción Atómica del CIDEPINT por los análisis químicos realizados; a la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas por la contribución económica que ha hecho posible la realización de este trabajo.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Slutzky, O., Caprari J.J., Pessi P.L. y Meda, J.- Estudio de la acción de granallas angulares sobre superficies de acero. **Rev. Iberoamericana de Corrosión y Protección**, Madrid, 18 (2-6): 193-201, EneroDic. 1987.
- [2] Skaggs, T.D.- Balanced Systems for more Efficient Sandblasting operations. **Materials Protection**, 2 (10): 71-80, Oct. 1963.
- [3] Lambert, W.R.- Blasting Sands. **Materials Protection**, 4 (5): 11-13, Mayo 1965.
- [4] Weaver, Paul E., **Industrial Maintenance Painting**. 4a. Edición, Houston, Texas, EE.UU., 1976, p. 23.
- [5] Weast, R.C., (Editor) **C.R.C. Handbook of Chemistry and Physics**. Edición N° 61, Boca Raton, Florida, EE.UU., 1980-81, pag. B 203-B 207.
- [6] ANSI-ASTM- Standard Specification for wire cloth sieves for testing purposes- N° E 11-70, 1977.
- [7] Gibbons Natrella Mary- **Experimental Statistics, Handbook 91**, 2a. Edición, United States Department of Commerce, N.B.S., 1963 pag T-31.
- [8] Bullet T.R. y Dasgurta D.- Characterization of Blast-Cleaned Surfaces and its relation to paint performance. **J.Oil Col. Chem. Assoc.**, 52 (12): 1099-1129, 1969.

TABLA I

RESULTADOS DEL ANALISIS MINERALOGICO DE LAS ARENAS ESTUDIADAS

Componente, %	Procedencia de la arena	
	Argentina	Oriental
Cuarzo (SiO ₂)	96,00	42,50
Calcedonia (cuarzo impuro o fibroso)	0,50	0,50
Feldespato potásico (ortoclasa, microclino), Si ₃ O ₈ Al.K	2,50	53,50
Oligoclasas con maclas de albita [(NaSi) _{0,7-0,9} (CaAl) _{0,2-0,1}] AlSi ₂ O ₈ + Si ₃ O ₈ Al Na	--	3,00
Magnetita (Fe ₃ O ₄) + Hematita (Fe ₂ O ₃)	1,00	0,50
Granulometría, μm	320-960	700-1400
Canto de los clastos	Redondeados	Sub-redondeados y angulosos

TABLA II

PROPIEDADES FISICAS DE LOS MINERALES COMPONENTES DE LAS ARENAS*

Mineral	Fórmula Química	Densidad g.cm ⁻³	Dureza (escala Mohs)
Cuarzo (sílice)	SiO ₂	2,65	7,0
Ortoclasa	Si ₃ O ₈ Al K	2,55-2,63	6,0-6,5
Microclino	Si ₃ O ₈ Al K	2,56-2,63	6,0-6,5
Oligoclasa	[(NaSi) _{0,7-0,9} (CaAl) _{0,2-0,1}] AlSi ₂ O ₈	2,63-2,65	6,0-6,5
Albita	Si ₃ O ₈ AlNa	2,63	6,0-6,5
Magnetita	Fe ₃ O ₄	5,175	5,5-6,5
Hematita	Fe ₂ O ₃	5,26	5,0-6,0

* [5] C.R.C. Pres Inc. Handbook of chemistry and Physics 61th edition, marzo 1980.

TABLA III
COMPOSICION GRANULOMETRICA ORIGINAL DE LAS ARENAS EMPLEADAS

Tamiz n°	Tamaño promedio retenido, μm	Retenido sobre tamiz, %	
		Argentina	Oriental
16	-	1,57	19,61
20	1036	1,23	25,10
30	715	2,51	24,34
40	508	9,68	15,05
50	361	27,64	10,88
60	273	29,13	3,44
70	230	11,69	1,01
80	193	9,98	0,41
120	151	4,86	0,13
Fondo	80	1,71	0,03

TABLA IV
COMPOSICION QUIMICA DE LAS ARENAS EMPLEADAS g/100 g

Compuesto	Tipo de arena	
	Argentina	Oriental
Sílice total (como SiO_2)	97,90	88,70
Hierro soluble en ácido clorhídrico (como Fe_2O_3)	0,51	0,40
Sales solubles en agua	0,004	0,015
Compuestos solubles en tolueno	0,0135	0,055
Hierro total (como Fe_2O_3)	1,30	1,18
Carbonato (como CO_3Ca)	No contiene	No contiene

TABLA V
COMPOSICION GRANULOMETRICA DE LAS MEZCLAS OPERATIVAS PREPARADAS CON ARENA ARGENTINA

Tamiz n°	Tamaño promedio µm	Mezcla tipo											
		1-A*		2-A		3-A		4-A		5-A			
		%	\bar{G}	%	\bar{G}	%	\bar{G}	%	\bar{G}	%	\bar{G}		
20	1036	1,24	12,84	2,99	30,97	9,08	94,06	-	-	-	-		
30	715	2,56	18,30	6,15	43,97	18,78	134,27	-	-	-	-		
40	508	9,84	49,98	23,53	119,53	72,14	366,47	-	-	-	-		
50	361	28,09	101,40	67,33	243,06	-	-	-	-	-	-		
60	273	29,59	80,78	-	-	-	-	50,79	138,45	-	-		
70	230	11,88	27,32	-	-	-	-	20,32	46,73	41,42	95,26		
80	193	10,14	19,57	-	-	-	-	17,42	33,62	35,36	68,24		
120	151	4,93	7,44	-	-	-	-	8,49	12,82	17,19	25,96		
Fondo	80	2,98	2,38	-	-	-	-	2,93	2,38	6,03	4,62		
		100	319,01	100	437,53	100	594,8	100	234,2	100	194,25		

*Muestra original sin tamizar.

TABLA VI
COMPOSICION GRANULOMETRICA DE LAS MEZCLAS OPERATIVAS PREPARADAS CON ARENA ORIENTAL

Tamiz N°	Tamaño promedio retenido µm	Mezcla tipo														
		1-0*			2-0			3-0			4-0			5-0		
		%	\bar{G}	%	\bar{G}	%	\bar{G}	%	\bar{G}	%	\bar{G}	%	\bar{G}	%	\bar{G}	
20	1036	31,22	323,43	59,81	619,63	46,82	485,05	-	-	-	-	-	-	-	-	
30	715	30,27	216,43	40,19	287,35	31,33	224,00	-	-	-	-	45,32	324,03	-	-	
40	508	18,72	95,10	-	-	13,77	69,95	59,60	302,76	28,02	142,34	-	-	-	-	
50	361	13,53	48,84	-	-	7,08	25,55	30,59	110,43	20,26	73,13	-	-	-	-	
60	273	4,28	11,68	-	-	-	-	7,28	19,87	6,40	17,47	-	-	-	-	
70	230	1,26	2,90	-	-	-	-	1,75	4,02	-	-	-	-	-	-	
80	193	0,51	0,98	-	-	-	-	0,60	1,16	-	-	-	-	-	-	
120	151	0,16	0,24	-	-	-	-	0,16	0,24	-	-	-	-	-	-	
Fondo	80	0,03	0,02	-	-	-	-	0,02	0,02	-	-	-	-	-	-	
		100	699,62	100	906,98	100	804,55	100	438,50	100	556,97					

*Muestra original sin tamizar.

TABLA VII

**RELACION ENTRE RUGOSIDAD DEL ACERO Y GRANULOMETRIA DE LA ARENA.
RECTAS Y COEFICIENTES DE CORRELACION**

X	Y	Ecuación de la recta de correlación	Coefficiente de correlación	Probabilidad de ocurrencia con 95 % de grado de confianza (7)
\bar{C}	R_m	$0,024 x + 7,263$	0,983	85 a 98 %
\bar{G}	R_z	$0,017 x + 7,162$	0,921	72 a 95 %
\bar{G}	R_a	$0,0034 x + 1,173$	0,905	67 a 91 %

TABLA VIII

**RELACIONES ENTRE LONGITUD Y SUPERFICIE PARA DISTINTOS
TAMAÑOS PROMEDIO PONDERADO DE ARENA**

\bar{C} (μm)	L_M (cm)	S_M $L_M \cdot L_M$ (cm ²)	S_R (cm ²) $S_M - (S_T - S_0)$	Δ $S_R - S_0$ (cm ²)	$\frac{S_M}{S_0}$	$\frac{\Delta}{S_T} \%$ $(S_M - S_T) 100$
0	82,0	6794,0 (S ₀)	0	-	-	-
0 _T	86,0	7396,0 (S _T)	6724,0	0	1,00	-
195	95,0	9025,0	8353,0	1629,0	1,24	22,03
234	98,0	9604,0	8932,0	2208,0	1,33	29,86
320	104,5	10920,25	10248,25	3524,25	1,52	47,65
437,5	111,0	12321,0	11649,0	4925,0	1,83	66,59
438,5	112,5	12656,25	11944,25	5260,25	1,78	71,12
595,0	112,0	12544,0	11872,0	5148,0	1,77	114,60
557,0	126,0	15876,0	15204,0	8480,0	2,36	75,70
700,0	114,0	12996,0	12324,0	5600,0	1,83	75,70
907,0	131,5	17295,0	16620,25	9896,25	2,47	133,80

Ref.: L_M = Longitud medida; S_M superficie a partir de L_M ; S_R = superficie real; S_T = superficie testigo; S_0 = superficie ideal a rugosidad = 0.

TABLA IX

**INTERRELACION ENTRE RUGOSIDAD, LONGITUD Y SUPERFICIE ESPECIFICA
RECTAS Y COEFICIENTES DE CORRELACION**

X	Y	Ecuación de la recta de correlación	Coefficiente de correlación	Probabilidad de ocurrencia con 95 % de grado de confianza (7)
\bar{C}	S_R	$9,921 x + 6681,31$	0,967	75 - 97 %
\bar{C}	Δ	$9,921 x - 42,996$	0,967	75 - 97 %
\bar{C}	S_{II}/S_0	$0,0014 x + 0,993$	0,967	75 - 97 %

TABLA X

**INCREMENTO PORCENTUAL DE LA SUPERFICIE EN FUNCION DEL
TAMAÑO DE GRANO PROMEDIO PONDERADO* [8]**

Tamaño de grano (μm)	Aumento de la superficie (%)
240	19,0
327	21,3
387	33,0
460	27,5
550	40,7
650	43,4
775	52,7
925	61,4
1000	60,7
1000	62,8

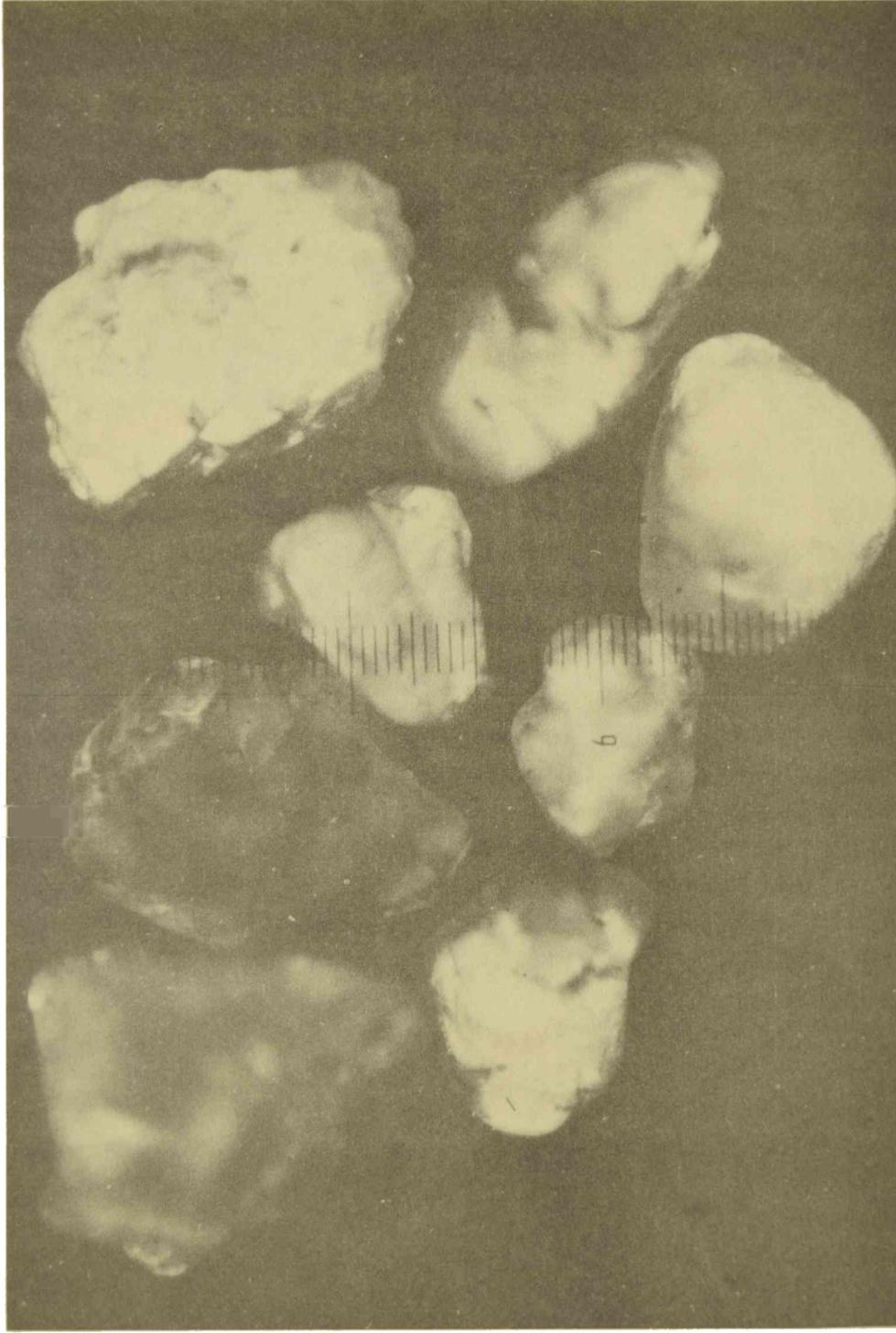
* Para panel de acero SAE 1010 y granallas de acero.

TABLA XI
INTERRELACION ENTRE INCREMENTO DE SUPERFICIE % Y GRANULOMETRIA
RECTAS Y COEFICIENTES DE CORRELACION

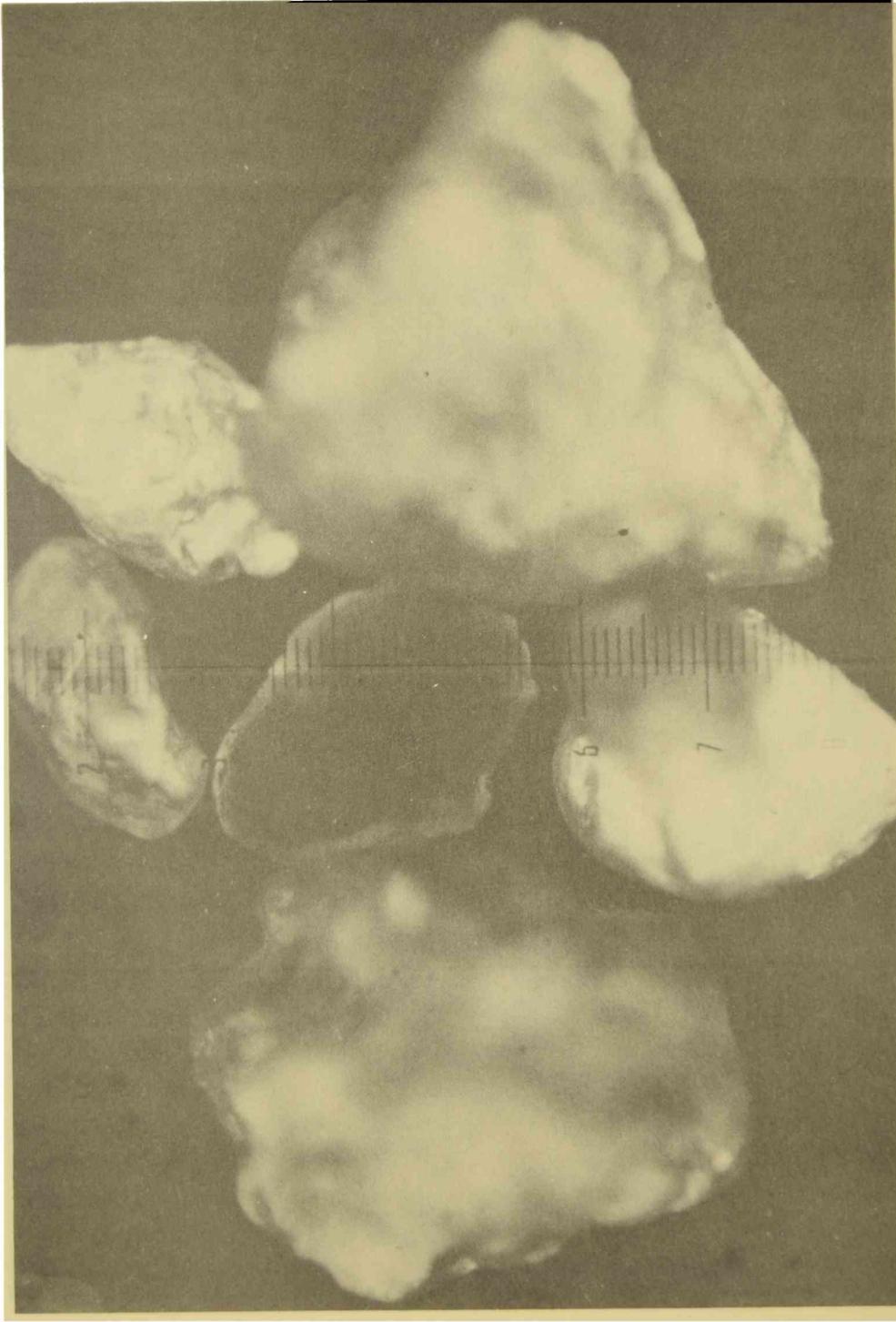
X	Y	Ecuación de la recta de correlación	Coefficiente de correlación	Probabilidad de ocurrencia con 95 % de grado de confianza (7)
\bar{G} arena	$\Delta_s\%$ arena	$0,146 x - 0,182$	0,920	64 a 97 %
\bar{G} granalla	$\Delta_s\%$ granalla	$0,058 x + 5,542$	0,983	89 a 96 %

TABLA XII
INTERRELACION RUGOSIDAD, LONGITUD Y SUPERFICIE ESPECIFICA.
RECTAS Y COEFICIENTES DE CORRELACION

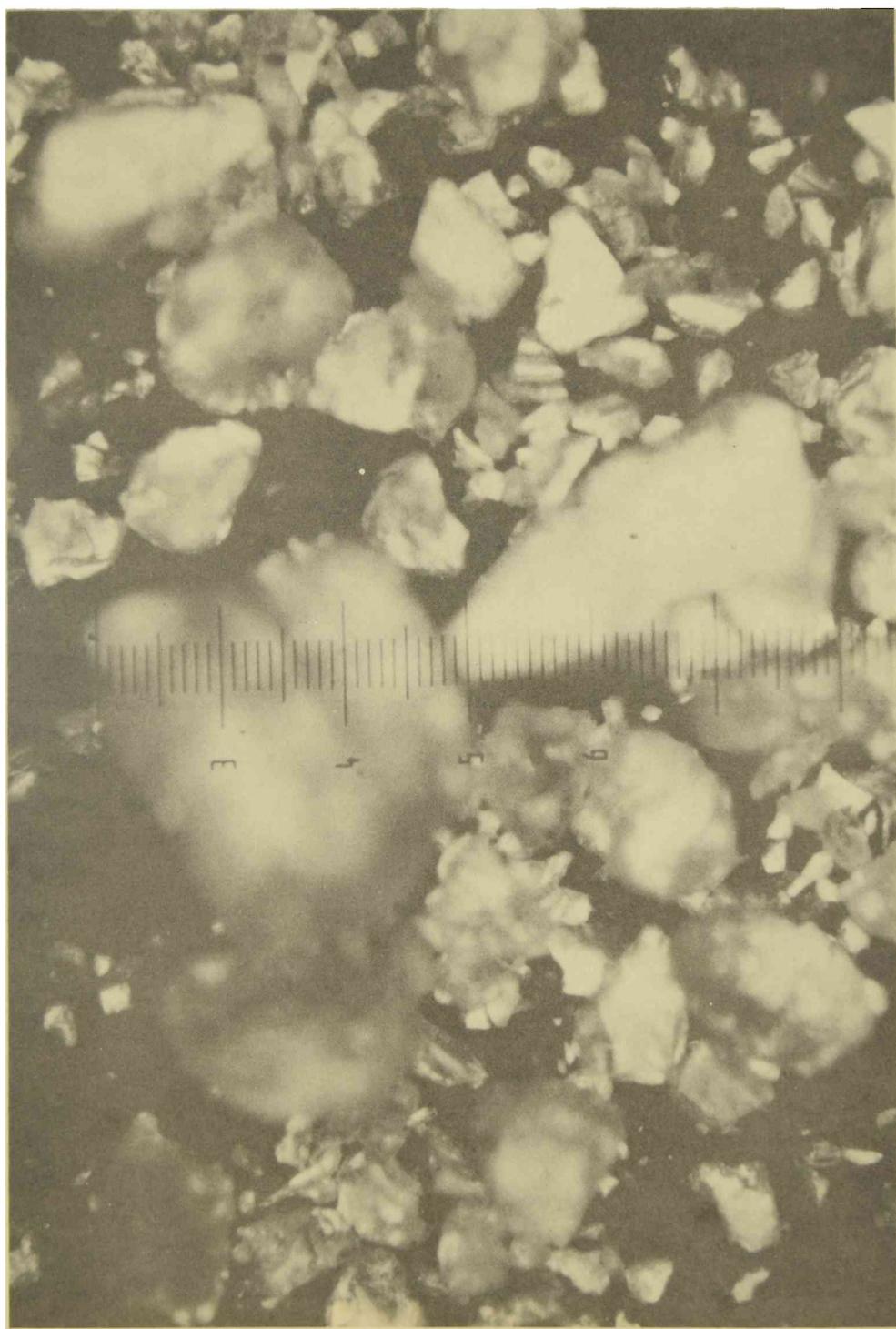
X	Y	Ecuación de la recta de correlación	Coefficiente de correlación	Probabilidad de ocurrencia con 95 % de grado de confianza (7)
R _Z	LM	$2,147 x + 77,16$	0,943	77 a 97 %
R _m	LM	$1,640 x + 78,41$	0,937	76 a 96 %
R _a	LM	$13,330 x + 77,00$	0,953	82 a 98 %
R _Z	SM	$449,235 x + 5121,25$	0,928	66 a 96 %
R _m	SM	$343,000 x + 5750,38$	0,921	64 a 97 %
R _a	SM	$2791,52 x + 5382,29$	0,938	76 a 96 %



**Figura 1.- Fotomicrografía de partículas de arena argentina (40 X)
en su estado original (antes de su empleo)**



**Figura 2.- Fotomicrografía de partículas de arena oriental (40 X)
en su estado original (antes de su empleo)**



**Figura 3.- Fotomicrografía (40 X) de partículas de arena oriental usada
(gran cantidad de roturas)**

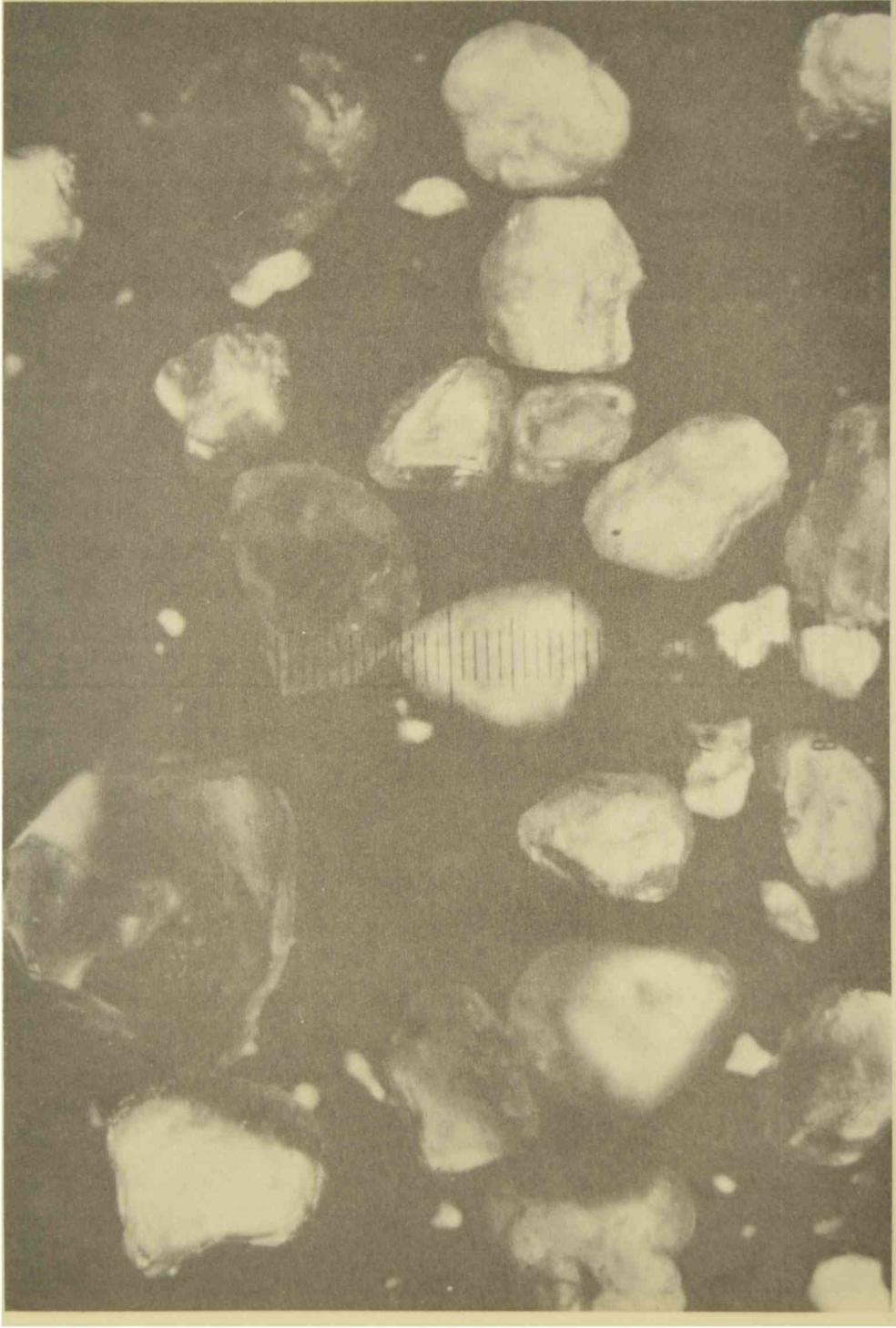
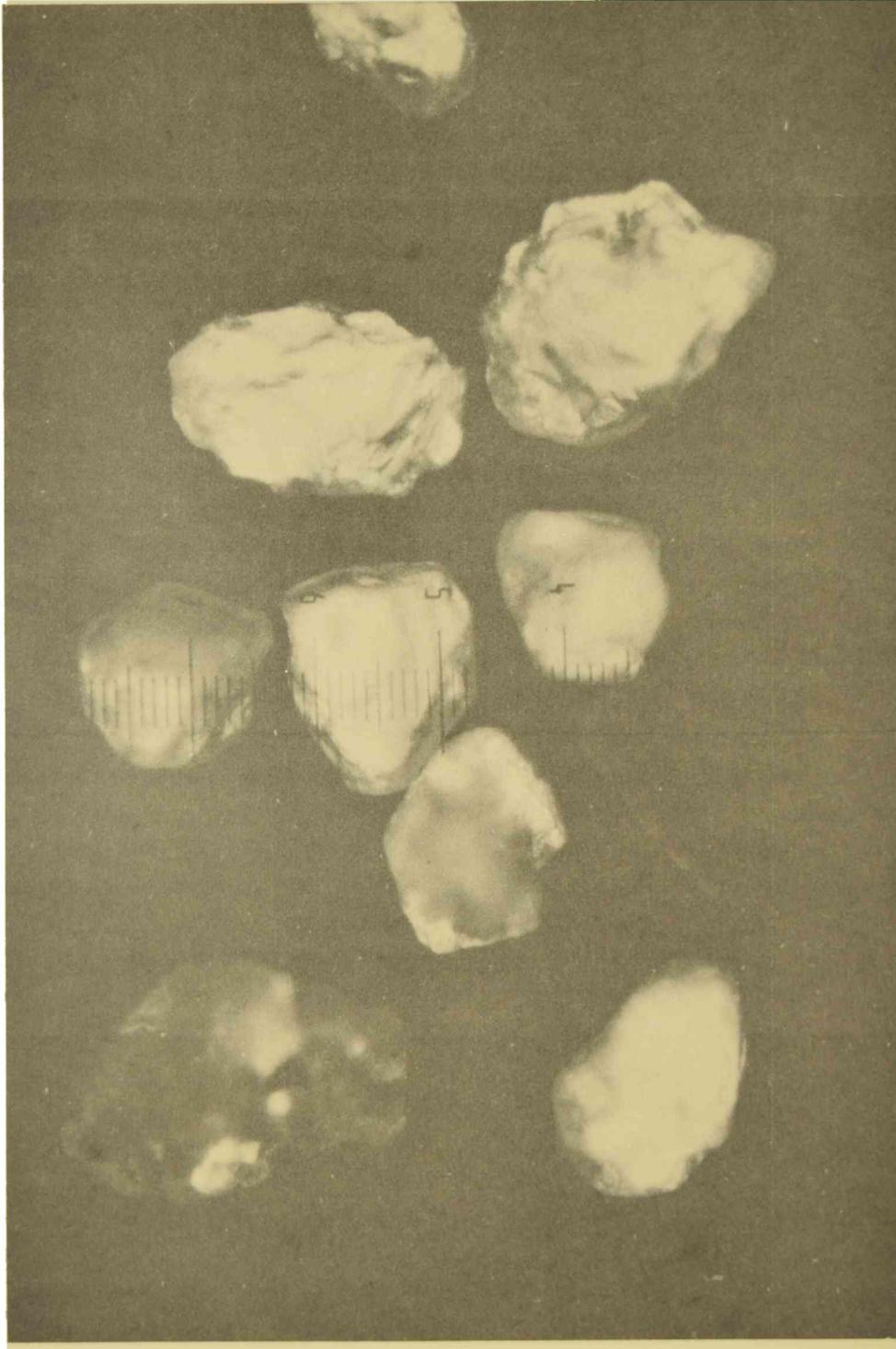


Figura 4.- Fotomicrografía (40 X) de partículas de arena nacional usada (pocas roturas)



**Figura 6.- Fotomicrografía (40 X) de partículas de arena oriental, malla 60
($G = 275 \mu m$) con alta probabilidad de fractura**

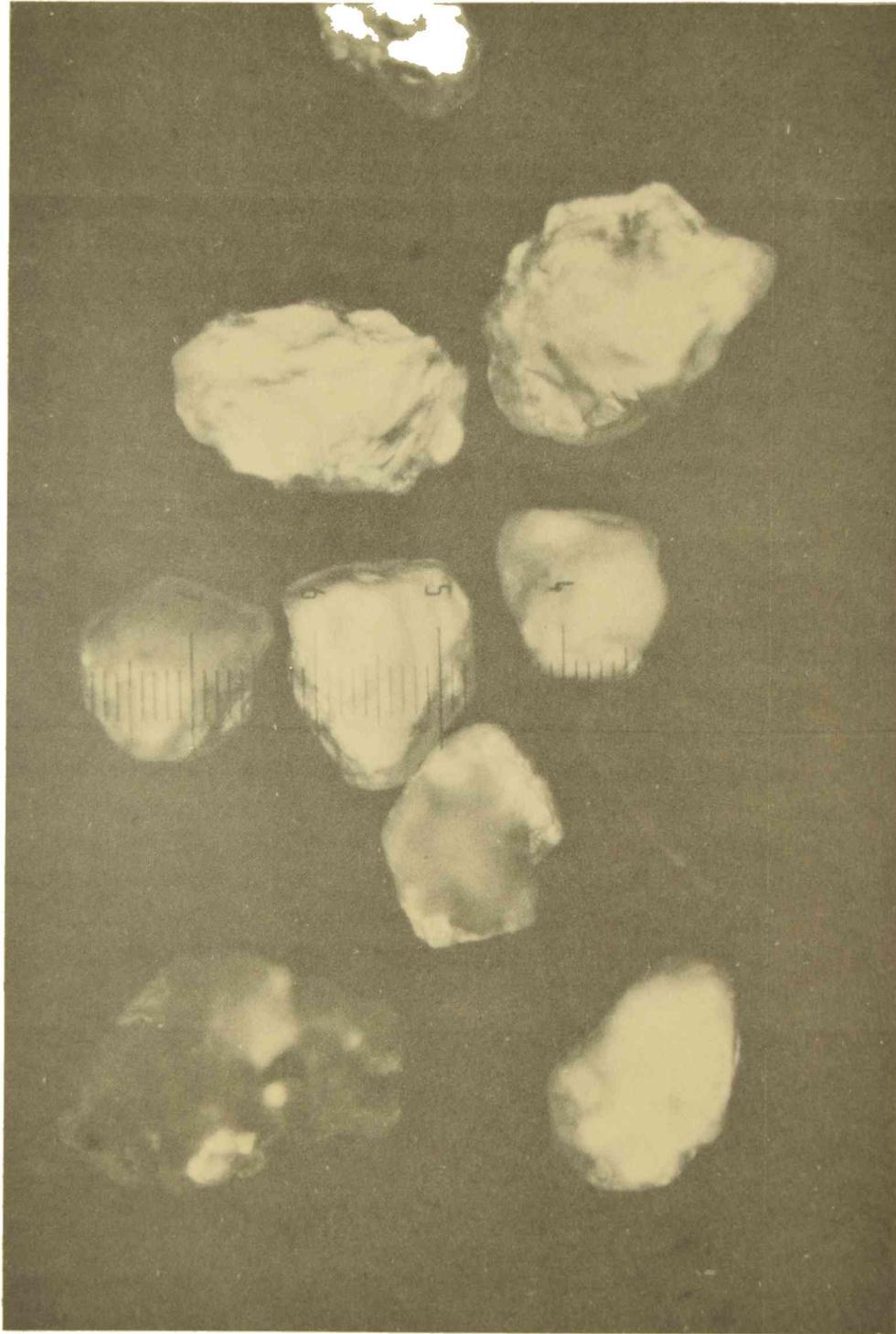


Figura 6.- Fotomicrografía (40 X) de partículas de arena oriental, malla 60 (G = 275 μ m) con alta probabilidad de fractura

**EXPERIENCIAS DE CRIA EN LABORATORIO
DE BALANUS AMPHITRITE**

M. Stupak* y M.C. Pérez**

***Responsable del Area Incrustaciones Biológicas del CIDEPINT.
Becaria de la CIC.

SUMMARY*

Fouling results from the growth of animals and plants on the objects submerged in the sea. In the case of ships hulls a consequence of fouling fixation is the appearance of corrosion processes, a reduction of speed, an increasing in the cost of fuel and losses in relation to the correction measures to be applied. The cost of drydocking, cleaning and painting of hull is very high and must be reduced to minimum levels.

Balanus amphitrite is one of the most aggressive organisms. Settlement of larval barnacles is influenced by the characteristics of the substratum (type, texture angularity), degree of illumination, pollution of sea water, temperature, salinity, etc.

The object of the present work is to investigate **B. amphitrite** larval survival under determined laboratory conditions.

* M. Stupak and M. Pérez.- Experiments on rearing the barnacle **Balanus amphitrite** in the laboratory. CIDEPINT-Anales, 105-118, 1990.

INTRODUCCION

Los problemas técnicos y económicos producidos por el fouling biológico son ampliamente conocidos [1-13] y han inducido a desarrollar planes de investigación tendientes a determinar los mecanismos más idóneos para reducir sus efectos perjudiciales [1, 2, 14]. Uno de los métodos de control más utilizados para evitar las incrustaciones biológicas es el uso de pinturas formuladas a base de sustancias tóxicas [10, 15-26].

Desde el punto de vista biológico es importante realizar estudios en laboratorio de los organismos incrustantes, fundamentalmente en el estadio en que se produce la fijación al sustrato, para comprobar cuáles son las dosis mínimas letales de tóxico a emplear en las pinturas antifouling, en función del diferente modo de acción de los distintos compuestos que pueden ser empleados.

Entre los organismos incrustantes más perjudiciales están los **cirripedios**, los cuales se fijan a la mayoría de los materiales sumergidos en el mar y bajo muy distintas condiciones ambientales. Darwin expresa en su monografía sobre cirripedios sésiles [27] que los mismos "se adhieren a todo tipo de objetos, flotantes y fijos, animales y vegetales, vivos y muertos, orgánicos e inorgánicos, siendo los moluscos vivos los sustratos más frecuentes de fijación". Visscher [28] menciona la fijación de cirripedios sobre madera, vidrio, goma, cera de abejas, más de 30 variedades de valvas, rocas de todo tipo, sogas, tela, cuero, metales de variadas clases incluyendo hierro, cobre, zinc, plomo, estaño, aluminio y aleaciones de acero y bronce. También aparecen fijados sobre tortugas, cangrejos, camarones, frondes de algas, bambú, zostera, esponjas, corales, briozoos, equinodermos, tunicados y distintas especies de cetáceos. Algunas especies de cirripedios se fijan a todos los sustratos citados, mientras que otras tienen un alto grado de especificidad.

La especie a la cual se hace referencia en el presente trabajo, **Balanus amphitrite**, es quizás actualmente la de mayor distribución a nivel mundial, encontrándose en todas las aguas templadas y cálidas; pertenece a la variedad citada por Darwin [27] como **Balanus amphitrite** var. **communis**; en una revisión posterior Harding [29] la denominó como la subespecie **Balanus amphitrite amphitrite**. Darwin [27] la menciona en el Mediterráneo, sur de Africa, Indias Occidentales, Archipiélago filipino y Nueva Gales del Sur.

Southward y Crisp [30] mencionan a **B. amphitrite** en el Mediterráneo, Mar Negro, en puertos de la costa Atlántica hasta 74° L Norte. En el norte de Francia, sur de Inglaterra y sur de Gales sólo la registraron en puertos con descargas de agua caliente provenientes de usinas termoeléctricas. También está citada en distintas zonas de la costa de Italia, sobre los mares Tirreno y Adriático [31-40]; en España [41-45]; en Francia [45,46]; en el canal de Suez [47-49]; en Africa del Sur, en el puerto de Madras [50]; en Japón [51, 52]; en Australia [53, 54]; en el Atlántico Norte, sobre la costa de Estados Unidos [55, 56] y Golfo de México [57]; en la costa Atlántica Sur, en Brasil [58, 59]; en la Argentina se lo encuentra en Mar del Plata, en Puerto Belgrano, puerto Quequén e Ingeniero White [60-68].

Los cirripedios son organismos considerados **altamente agresivos, por su alta resistencia a los tóxicos** [15, 69-76], **por contribuir a acelerar los procesos de corrosión** de los sustratos metálicos [13, 77-79] y **por ejercer una gran fuerza de adhesión** sobre el sustrato al cual se fijan.

Ya en el momento de asentarse por medio de sus antenas, las cypriis soportan corrientes de agua de 3,6 nudos ($186,4 \text{ cm}\cdot\text{seg}^{-1}$), ejerciendo una fuerza de adhesión de 7,5 dinas [14,80]. Walker [81] menciona que las cypriis durante su fijación temporaria (mientras seleccionan el sector definitivo), tienen una tenacidad superior a $4 \text{ kg}\cdot\text{cm}^{-2}$; Yule y Crisp [82] mostraron que la magnitud de la fuerza máxima de adhesión está en el orden de 2 a 3 atm ($2-3\cdot 10^5 \text{ N}\cdot\text{m}^{-2}$). Según Carderelli et al [83] la tenacidad de cirripedios adheridos a un metal es de $2-4 \text{ kg}\cdot\text{cm}^{-2}$. A su vez Despain et al [84] determinaron la energía adhesiva del cemento de adultos sobre distintas superficies entre $1,75-122 \text{ erg}\cdot\text{cm}^{-2}$. Lindner et al [85] estimaron que el líquido adhesivo tiene una tensión superficial de aproximadamente $12 \text{ dinas}\cdot\text{cm}^{-1}$.

En el presente trabajo se evalúa la supervivencia de los juveniles de **Balanus amphitrite**, la preferencia por la textura en el momento de fijarse, la influencia de la angularidad e iluminación del sustrato y la incidencia del tipo de agua utilizada.

MATERIALES Y METODOS

Muestras de fito y zooplancton fueron extraídas de la zona costera del puerto de Mar del Plata, con redes de 25 y $60 \mu\text{m}$ de tamaño de poro respectivamente. Se trasladaron hasta La Plata en frascos plásticos dentro de un recipiente térmico con hielo que las mantuvo a una temperatura de $2-3^\circ\text{C}$.

En el laboratorio se procedió a la selección y separación de las larvas bajo microscopio estereoscópico, aislándose las naupliis de **Balanus amphitrite**. Los estadios I al IV fueron colocados en vasos de precipitado de 1000 ml con agua de mar filtrada y aireadores para acuario. Las naupliis del estadio VI se colocaron en cápsulas de Petri donde se transformaron en cypriis.

Como alimento se utilizó **Skelotonema costatum** cultivada en agua de mar artificial enriquecida con medio nutritivo de Foyn-Erdschreiber modificado (por cada 1000 ml de agua de mar, 50 ml de extracto de tierra más 0,2 g de NO_3Na y 0,003 g de $\text{PO}_4\text{HNa}_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$). La concentración de células fue determinada por medio de una cámara de recuento de Neubauer. Los recipientes de cultivo fueron mantenidos a 20°C dentro de una cámara de cultivo con un fotoperíodo de 14 horas de luz y 10 de oscuridad.

Se usó agua de mar natural filtrada con papel de filtro Whatman N° 42 y agua de mar artificial preparada según la norma ASTM Designation D 1141-75 [86], sin el agregado de la solución de referencia N° 3 con metales pesados; el pH de 8,2 se obtuvo por medio de aireación durante las primeras 48 horas.

Las experiencias fueron llevadas a cabo en frascos de vidrio de 1500 ml

de capacidad con la siguiente distribución:

a) 1000 ml de agua de mar natural filtrada, 30 cipris, un portaobjetos esmerilado con rugosidad promedio de 14,9 μm , colocado en posición horizontal en la base del recipiente.

b) 1000 ml de agua de mar artificial, 30 cipris, un portaobjetos esmerilado con rugosidad promedio de 14,9 μm , colocado en posición horizontal en la base del recipiente.

c) 1000 ml de agua de mar artificial, 30 cipris, dos trozos de plástico surcado (profundidad de los surcos finos, 60 μm ; profundidad de los surcos gruesos, 200 μm), uno ubicado en posición horizontal y el otro oblicuo (a 45°) con respecto a la superficie del agua.

Los frascos de cría fueron colocados sobre una mesada, iluminados con luz natural proveniente de una ventana orientada al noroeste.

El crecimiento de los juveniles se controló mediante mediciones periódicas, oportunidad en que se renovó el agua y agregó un cultivo de la diatomea *Skeletonema costatum*, con una densidad que osciló entre 200.000 y 400.000 cels.ml⁻¹.

Cada uno de los individuos fijados fue medido periódicamente a fin de corroborar su crecimiento; en algunos casos los datos fueron aproximados debido a la imposibilidad de observación exacta por la forma de los recipientes utilizados.

La rugosidad de los portaobjetos se obtuvo con pasta de carburundum y fue medida con un rugosímetro Hommel Tester P-3 M-Z.

RESULTADOS

Frasco 1

En este frasco, con 1000 ml de agua de mar natural filtrada y 30 cipris, se adhirieron los primeros seis individuos en el límite aire/agua a los cuatro días de iniciada la experiencia, observándose un total de 26 individuos fijados (86,66 % de fijación).

En el fondo de este recipiente se había colocado un portaobjetos esmerilado sobre el que no se produjo ninguna fijación; las cipris manifestaron preferencia por el vidrio liso y se asentaron dentro del frasco como se especifica en la Tabla I.

El porcentaje de supervivencia post-fijación alcanzó 69,25 %, registrándose ocho juveniles muertos.

Frasco 2

En este frasco con 30 cipris y 1000 ml de agua de mar artificial, al octavo día de iniciado el ensayo se registró la fijación de ocho individuos en la base del recipiente, dos de los cuales se asentaron sobre un

TABLA I

Ubicación de los juveniles dentro de cada recipiente

	Frasco 1		Frasco 2		Frasco 3	
	Nº de Indiv.	%	Nº de Indiv.	%	Nº de Indiv.	%
Límite aire/agua	10	38,46	2	9,09	-	-
Angulo inferior (90°)	12	46,15	10	45,45	5	27,7
Pared vertical	4	15,38	-	-	-	-
Base del recipiente	-	-	10	45,45*	5	27,7
Plástico horizontal**	-	-	-	-	2	11,1
Plástico a 45°**	-	-	-	-	6	33,3

* Este porcentaje incluye los dos individuos adheridos al portaobjetos esmerilado.

** Sólo se incorporaron trozos de plástico en el frasco 3.

portaobjetos esmerilado.

El porcentaje de asentamiento alcanzó 73,33 % (22 individuos). La predilección por la ubicación se detalla en la Tabla I.

La supervivencia post-fijación resultó elevada, alcanzando 81,8 %; se registró la muerte de sólo cuatro individuos.

Frasco 3

En este recipiente con un volumen de 1000 ml de agua de mar artificial, 30 cipris y dos trozos de plástico surcado (uno en posición horizontal y el otro en un ángulo de 45° respecto a la superficie del agua), las primeras fijaciones ocurrieron al cuarto día cuando se registró el asentamiento de tres individuos en la faz inferior del trozo plástico a 45°.

Del total de cipris colocados se asentaron 18, lo que representa un 60 %; la preferencia por el sustrato se detalla en la Tabla I.

En lo que se refiere a la fijación sobre plástico surcado se observó una notoria preferencia por el trozo ubicado a 45° y más aún por la cara no iluminada del mismo, puesto que, de los seis individuos asentados en ella, cinco lo hicieron sobre el lado que no recibía luz directa y sólo uno lo hizo sobre la cara expuesta a la luminosidad. A su vez se observó mayor asentamiento sobre los surcos delgados (60 µm) que sobre los surcos gruesos (200 µm). Del total de ocho individuos fijados sobre plástico, seis lo hicieron sobre el surcado fino y dos sobre el surcado grueso.

La supervivencia post-fijación para este recipiente alcanzó 83,4 % durante los tres primeros meses.

CONSIDERACIONES FINALES

Los porcentajes de fijación de cipris de *Balanus amphitrite* logrados durante la presente experiencia oscilaron entre 60 % y 86,66 %. Los porcentajes de supervivencia durante tres meses fueron entre 60 % y 83 %. Lacombe [58] obtuvo para esta misma especie 50 % de fijación y 40 % de supervivencia también para el mismo período.

Respecto a la preferencia en la ubicación, se observó una mayor predilección por la base, fundamentalmente hacia la zona del ángulo recto formado con la pared, es decir, la zona más protegida del mismo.

En cuanto a la inclinación del sustrato, se manifestó una tendencia hacia el asentamiento sobre superficies a 45° y más aún sobre su faz oscura. Estos resultados son coincidentes con las observaciones realizadas por Gherardi et al [32] para *B. amphitrite* y *B. eburneus*. Este hecho podría asimilarse a lo que ocurre en zonas cercanas a la quilla de la embarcación, donde las condiciones de luminosidad y angularidad del sustrato son distintas a las del resto del casco.

El **ritmo de crecimiento** de los juveniles criados en el laboratorio fue lento, alcanzando una talla de 3-5 mm a los tres meses. En general, los datos que aparecen en la bibliografía superan a los obtenidos en esta experiencia, pero los mismos están referidos a los valores de tamaño máximo correspondientes a ambientes naturales en los meses de máxima temperatura [48, 49, 62, 63].

En relación con la **naturaleza del sustrato** se pudo observar una mayor fijación sobre superficies de vidrio respecto de las de plástico, lo que concuerda con las experiencias realizadas por Rittschof et al [87] para **B. amphitrite**. Las superficies lisas fueron las de mayor colonización; esta tendencia no debería considerarse como una generalización, dado que requiere para su comprobación nuevos estudios experimentales, con mayor diversidad de tipo y textura de sustratos. Los organismos asentados sobre texturas rugosas (plásticos surcados) lo hicieron preferentemente sobre los surcados finos más que sobre los gruesos.

En lo concerniente al **tipo de agua utilizada** (agua de mar natural y agua de mar artificial), los resultados obtenidos en agua natural (86,66 % de fijación) superan a los del agua artificial (60 % y 73,33 %). Sin embargo, estos últimos son lo suficientemente altos como para considerarlos satisfactorios.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Barnes, H.- **Proc. 3rd International Congress on Marine Corrosion and Fouling**, National Bureau of Standards, Gaithersburg, EE.UU.,: 648-651, 1972.
- [2] Bastida, R.- **CIDEPINT-Anales**, Argentina: 77-90, 1979.
- [3] Callame, B.- **Peintures-Pigments-Vernis**, Francia, **41** (10): 614-618, 1965.
- [4] Crisp, D.J.- **5th Symposium of the British Ecological Society**, Oxford, Gran Bretaña: 99-117, 1965.
- [5] de la Court, F.L., de Vries, H.J.- **Progress in Organic Coatings**, Suiza, **1**: 375-404, 1973.
- [6] Freeman, J.H.- **Offshore Research and Development**, Department of Energy, EE.UU., 1977.
- [7] Houghton, D.R.- **Ocean Management**, Gran Bretaña, **4**: 347-352, 1978.
- [8] Pischky, H.- **Antifouling-Symposium**, CIBA-GEIGY, Marienberg, Alemania, (I): 1-7, 1971.
- [9] Rascio, V.- **Navitecnia**, Argentina, **XXI** (2): 1-8, 1967.
- [10] Rascio, V.- **LEMIT, Serie III, Manuales Científicos**, Argentina, **1**: 265-318, 1977.
- [11] Towsin, R.L.- **Marine Fouling**, Gran Bretaña, OYEZ International Business Communications, 11 pp, 1979.

- [12] Towsin, R.L., Byrne, D., Milne, A., Svensen, T.- **The Royal Institution of Naval Architects**, Gran Bretaña, 459-484, 1980.
- [13] Woods Hole Oceanographic Institution.- **Marine Fouling and its Prevention**, U.S. Naval Inst., Annapolis, Maryland, EE.UU., 388 pp, 1952.
- [14] Saroyan, J.R.- **J. Paint Technol.**, EE.UU., **41**, 531: 285-303, 1969.
- [15] Harris, M.A.- **J. Iron and Steel Inst.**, Gran Bretaña, **154**: 297-334, 1946.
- [16] Bastida, R., Caprari, J., Rascio, V.- **LEMIT-Anales**, Argentina: 427-456, 1969.
- [17] de Wolf, P., van Londen, A.M.- **Nature**, Gran Bretaña, **209** (5020): 272-274, 1966.
- [18] Gage, S.A.- **ACS Div. of ORPL Papers**, EE.UU., **139**: 386-391, 1978.
- [19] Lorenz, J.- **Antifouling Symposium**, CIBA-GEIGY, Marienberg, Alemania, (V): 1-12, 1971.
- [20] Nielsen, E.B.- **Proc. 6th International Congress on Marine Corrosion and Fouling**, Marine Biology, Athens, Greece: 307-324, 1984.
- [21] Rascio, V.- **Navitecnia**, Argentina: 57-67, 1968.
- [22] Rascio, V.- **CIDEPINT-Anales**, Argentina, serie II, **366**: 1-28, 1978.
- [23] Rascio, V.- **Reunión de Trabajo Argentino-Estadounidense sobre Biodeterioro de Materiales (CONICET-NSF)**, (AQUATEC Química S.A. ed., San Pablo, Brasil), INIFTA, La Plata, Argentina: 267-286, 1985.
- [24] Rascio, V., Caprari, J.J.- **Industria y Química**, Argentina, **26** (3): 1-12, 1968.
- [25] Sghibartz, C.M.- **Proc. 6th International Congress on Marine Corrosion and Fouling**, Marine Biology, Athens, Greece: 399-413, 1984.
- [26] Rascio, V.- **Manual OEA**, Argentina: 119-141, 1988.
- [27] Darwin, Ch.- **The Ray Society**, London, Gran Bretaña, 684 pp, 1854.
- [28] Visscher, J.P.- **Biol. Bull. Mar. Biol. Lab.**, Woods Hole, EE.UU., **54** (4): 327-335, 1928.
- [29] Harding, J.P.- **Bull. British Museum** (Natural History), Zoological Series, Gran Bretaña, **9** (7): 273-296, 1962.
- [30] Southward, A.J., Crisp, D.J.- **OECD Catalogue of Main Marine Fouling Organisms. Vol. 1**, Barnacles, Suiza: 46 pp, 1963.
- [31] Geraci, S., Romainore, V., Picone, P.- **Proc. 6th International Congress on Marine Corrosion and Fouling**, Marine Biology, Athens, Greece: 181-194, 1984.
- [32] Gherardi, M., Lepore, E., Sciscioli, M.- **Mem. Biol. Mar. e Oceanogr.**, Italia, **XI**, fasc. II: 47-71, 1981.
- [33] Relini, G., Bianchi, C.N., Pisano, E.- **V Congreso Internacional de Corrosión Marina e Incrustaciones**, Biología Marina, Barcelona, España:

279-292, 1980.

- [34] Relini, G., Fasciana, C.- *Oebalia*, XI (3), N.S., Italia: 771-774, 1985.
- [35] Riggio, S.- *Quad. Lab. Tecnol. Pesca*, 2 (4), Italia: 207-253, 1979.
- [36] Riggio, S., Mazzola, A.- *Archo Oceanogr. Limnol.*, 18 suppl., Italia, 3: 141-151, 1976.
- [37] Riggio, S., Mazzola, A.- *Boll. Pesca Piscic. Idrobiol.*, Italia, 31 (1-2): 267-281, 1976.
- [38] Riggio, S., Di Pisa, G.- *XI Congr. Soc. Ital. Biol. Mar.*, Orbetello, Italia: 258-262, 1979.
- [39] Chieppa, M., Barbaro, A., Francescon, A., Relini, G., Tursi, A.- *Annali dell'Istituto di Statistica*, Univ. Bari, Italia, XXXVIII: 1-25, 1979.
- [40] Ardizzone, G.D., Mazzola, A., Riggio, S.- *Atti IX Congr. Soc. It. Biol. Mar.*, Lacco Ameno, Italia: 151-159, 1977.
- [41] Arias, E., Morales, E.- *Inv. Pesq.*, España, 24: 139-163, 1963.
- [42] Arias, E., Morales, E.- *Inv. Pesq.*, España, 33 (1): 179-200, 1969.
- [43] Arias, E.- *Corrosión y Protección*, España, 11 (5): 7-11, 1980.
- [44] Morales, E., Arias, E.- *Inv. Pesq.*, España, 28: 49-79, 1964.
- [45] Barnes, H., Barnes, M.- *J. Animal Ecology*, Gran Bretaña, 34: 391-402, 1965.
- [46] Walton Smith, F.G.- *Biol. Bull. Mar. Biol. Lab.*, Woods Hole, EE.UU., 90 (1): 51-70, 1946.
- [47] Ghobashy, A.F., El-Komi, M.M., Ramadan, S.E.- *V Congreso Internacional de Corrosión Marina e Incrustaciones*, Biología Marina, Barcelona, España: 75-92, 1980.
- [48] Ghobashy, A.F., Hamade, S.F.- *Proc. 6th International Congress on Marine Corrosion and Fouling*, Marine Biology, Athens, Greece: 53-63, 1984.
- [49] Ghanem, N.A.- *XV FATIPEC Congress*, Amsterdam, Holanda: 212-242, 1980.
- [50] Paul, M.D.- *Proc. Indian Acad. Sci. B.*, India, 15: 1-42, 1942.
- [51] Kajihara, T., Hirano, R., Chiba, K.- *The Veliger*, EE.UU., 18 (4): 361-366, 1976.
- [52] Kawahara, T.- *Report of Faculty of Fisheries*, Prefectural University of Mie, Japón, 5 (2): 319-364, 1965.
- [53] Pope, E.C.- *Rec. Australian Mus.*, Australia, 21 (6): 351-372, 1945.
- [54] Lewis, J.A.- *Report MRL-R-809*, Department of Defence, Melbourne, Australia: 1-34, 1981.
- [55] Moore, H.B., Frue, A.C.- *Bull. of Mar. Sc. of the Gulf and Caribbean*, EE.UU., 9 (4): 421-440, 1959.
- [56] Visscher, J.P., Luce, R.C.- *Biol. Bull. Mar. Biol. Lab.*, Woods Hole,

- EE.UU., **54** (4): 336-350, 1928.
- [57] Gittings, S.R.- **Gulf Research Reports**, EE.UU., **8** (1): 35-41, 1985.
- [58] Lacombe, D.- **Trab. V Congr. Latinoam. Zool.**, Montevideo, Uruguay, 1: 168174, 1973.
- [59] Lacombe, D.- **Atlantica**, Brasil, **5** (2): 70, 1982.
- [60] Bastida, R.- **LEMIT**, Argentina: 1-68, 1968.
- [61] Bastida, R., Adabbo, H.E.- **LEMIT-Anales**(3), Argentina, Serie II, **293**: 1-39, 1975.
- [62] Bastida, R., Trivi de Mandri, M., Lichtschein de Bastida, V., Stupak, M.- **V Congreso Internacional de Corrosión Marina e Incrustaciones**, Biología Marina, Barcelona, España: 299-320, 1980.
- [63] Spivak, E., Bastida, R., L'Hoste, S., Adabbo, H.- **LEMIT-Anales** (3), Argentina, Serie II, **294**: 41-123, 1975.
- [64] Stupak, M.E.- **Reunión de Trabajo Argentino-Estadounidense sobre Biodeterioro de Materiales**, (CONICET-NSF), (AQUATEC Química S.A., ed., San Pablo, Brasil), INIFTA, La Plata, Argentina: 245-265, 1985.
- [65] Bastida, R., Brankevich, G.- **V Congreso Internacional de Corrosión Marina e Incrustaciones**, Biología Marina, Barcelona, España: 113-138, 1980.
- [66] Bastida, R., L'Hoste, S., Spivak, E., Adabbo, H.- **Corrosión y Protección**, España, **8** (8-9): 1-23, 1977.
- [67] Brankevich, G., Bastida, R., Martinez, D.- **Proc. 6th International Congress on Marine Corrosion and Fouling, Marine Biology**, Athens, Greece: 567-583, 1984.
- [68] Martinez, D., Bastida, R., Brankevich, G.- **Proc. 6th International Congress on Marine Corrosion and Fouling, Marine Biology**, Athens, Greece: 521-537, 1984.
- [69] Clarke, G.L.- **Biol. Bull.**, EE. UU., **92** (1): 73-91, 1947.
- [70] Weiss, C.M.- **Biol. Bull.**, EE.UU., **93** (1): 56-63, 1947.
- [71] Pyefinch, K.A., Mott, J.C.- **J. Exp. Biol.**, Gran Bretaña, **25** (3): 276-298, 1948.
- [72] Pyefinch, K.A.- **J. Iron and Steel Inst.**, Gran Bretaña: 214-220, 1950.
- [73] Cologer, C.P., Freiburger, A.- **Naval Engineers J.**, EE.UU.: 107-117, 1967.
- [74] Freiburger, A.- **Naval Engineers J.**, EE.UU.: 58-64, 1970.
- [75] Bastida, R.- **LEMIT**, Argentina: 1-45, 1969.
- [76] Rascio, V.- **Navitecnia**, Argentina, (5): 145-150, 1968.
- [77] Hodgkiss, T.- **Proc. Royal Soc. Edinburgh**, Gran Bretaña, **76** (B): 95-114, 1978.

- [78] LaQue, F.L.- **Proc. 3rd International Congress on Marine Corrosion and Fouling**, National Bureau of Standards, Gaithersburg, EE.UU.: 2-13, 1972.
- [79] Muraoka, J.S.- **Machine Design**, EE.UU., January 18: 184-187, 1968.
- [80] Saroyan, J.R., Lindner, E., Dooley, C.A.- **2nd International Congress on Marine Corrosion and Fouling**, Athens, Greece: 495-512, 1968.
- [81] Walker, G.- **J. Adhesion**, EE.UU., 12: 51-58, 1981.
- [82] Yule, A.B., Crisp, D.J.- **J. Mar. Biol. Ass.**, Gran Bretaña, 63 (2): 261-271, 1983.
- [83] Carderelli, N.F., King, I., Walker, K.E.- **Chem. Soc. of Washington Symp.**, EE.UU., Dec. 12th, 1968.
- [84] Despain, R., de Vries, K.L., Luntz, R.D., Williams, M.L.- **J. Dent. Res.**, EE.UU., 52: 674, 1973.
- [85] Lindner, E., Dooley, C.A., Doeff, M.- **7º Congreso Internacional de Corrosión e Incrustaciones. Sección II. Biología Marina**, España: 1-16, 1988.
- [86] ASTM.- **Designation D 1141-75**, EE.UU., Part 31: 1044-1045, 1975.
- [87] Rittschof, D., Sanford Branscomb, E., Costlow, J.D.- **J. Exp. Mar. Biol. Ecol.**, Holanda, 82 (2-3): 131-146, 1984.

SUMMARY*

The application of atomic absorption spectrometry in chemical analysis had recently increased, due to the necessity of establishing small quantities of metallic elements, in order to study the important changes that those elements yield in the physical and chemical properties of different materials.

Atomic absorption is a physical process of absorbability, by free atoms of an element, of light at a specific wavelength.

In the present review, fundamental concepts, characteristics of methods and equipment employed, practical quantitative analysis, light sources, burner system and sensitivity and detection limits were considered related to atomic absorption.

In particular, the problem of settling mercury traces by cold vapor system and the determination of metals forming volatile hydrides was discussed.

In this paper twenty two references were included.

* Iasi, R.R.- Atomic absorption spectrometry; concepts, instrumentation and techniques. CIDEPINT-Anales, 119-156 (1990).

INTRODUCCION

Dentro de los métodos instrumentales de análisis la espectrofotometría de absorción atómica ha constituido y constituye un campo de trabajo dentro de la investigación analítica y del análisis químico en general.

La introducción de la absorción atómica como un método instrumental microanalítico se ha intensificado en los últimos años a causa de la necesidad de determinar pequeñas cantidades de elementos metálicos con el objeto de estudiar los cambios profundos que ellos producen en las propiedades físicas, químicas y bioquímicas de los distintos materiales.

Esta técnica ha encontrado amplios usos en muchos campos de la industria, la tecnología y en especialidades, como medicina, toxicología, industrias agroquímicas, siderurgia, geoquímica, petroquímica, alimentos, textiles, etc.

ASPECTOS HISTORICOS DE LA ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCION ATOMICA

Es posible que el nacimiento de la espectroscopía comience con los trabajos de Newton sobre la luz dispersada por un prisma dando base a la prueba fundamental de que la luz blanca es una mezcla de rayos de diferentes colores desde el rojo al violeta, con todos los matices intermedios. Esto constituyó la base del primer espectroscopio y la primera prueba de que la luz blanca está compuesta por rayos de diferentes colores.

La espectroscopía de absorción atómica tiene su comienzo desde el momento en que Wollaston, en 1803, observa las líneas oscuras del espectro solar. Fraunhofer, en el año 1814, estudió las rayas oscuras del espectro solar observadas en 1803 y denominadas posteriormente "rayas de Fraunhofer", que se originan a causa de la absorción de la luz de ciertas longitudes de onda por los átomos presentes en la atmósfera solar, explicación que fue dada mucho tiempo después. Fraunhofer observó una línea prominente a la que llamó línea D en el espectro solar, que ocupaba la misma posición en el espectro de una llama de sodio, otorgándole poca importancia a esta observación. Fue Kirchhoff quien demostró la identidad de ambas líneas al observar que se intensificaba la línea D del espectro solar cuando se interponía una llama de sodio entre la fuente de luz y la ventana del espectrómetro por él construido, afirmando con ésta observación la presencia de sodio en la atmósfera solar. Este investigador no solo estableció los principios fundamentales del análisis espectral sino que además construyó el primer espectrómetro de llama en 1859, del cual una parte esencial era el mechero de Bunsen. Posteriormente Kirchhoff enuncia su ley de emisión y absorción que establece que para rayos de la misma longitud de onda a la misma temperatura, la relación del poder emisor al absorbivo es el mismo para todos los cuerpos. Esta ley aparentemente simple fue la base del desarrollo de la teoría cuántica de la radiación de Planck y la explicación sobre el origen de los espectros atómicos por Bohr.

La era moderna de la espectrofotometría de llama se desarrolla a partir de 1929 con la incorporación por Lundegardh de un nebulizador neumático de premezclado para la atomización de las muestras y que es la base del quemador nebulizador que actualmente se utiliza en los equipos de absorción atómica. En esa época eran ya conocidas las lámparas de cátodo hueco, que fueron construídas por Paschen en 1923 para estudiar el espectro del mercurio.

En la primera mitad del año 1940, aparecen los fotomultiplicadores para la detección de las radiaciones electromagnéticas, transformándose en una de las piezas vitales que contribuyeron al desarrollo de equipos con sistemas de amplificación de corriente alterna.

En 1955 Walsh introduce la nueva técnica en la metodología del análisis cuantitativo lo cual se asoció con el avance que significó el desarrollo de la física del estado sólido, con la incorporación de microprocesadores, las lámparas correctoras de fondo y también el diseño de nuevos mecheros de premezclados. La obtención de llamas más calientes empleadas en la absorción atómica, formadas por la combustión de óxido nitroso y acetileno, introducidas por Amos y Willis, permitieron la determinación de elementos refractarios, entendiéndose por tales aquellos que se encuentran poco disociados.

En el año 1961 L'vov pone en práctica un sistema de atomización sin llama haciendo uso de un tubo de grafito calentado eléctricamente, con el que lograba una mayor sensibilidad en la determinación de elementos metálicos respecto de la atomización mediante la llama.

En 1968 Massmann introduce una modificación al diseño de L'vov que condujo a una versión más pequeña que se conoce como atomizador de varilla de grafito u horno mini-Massmann denominado actualmente como horno de grafito.

A partir de los trabajos de Holak en 1969 se introdujo una nueva técnica de determinación de metales formadores de hidruros volátiles (de arsénico, selenio y germanio) que eran de difícil determinación mediante el empleo de la llama. La determinación de elementos formadores de hidruros abrió el camino al diseño de nuevas lámparas de descarga sin electrodos mediante la excitación por radiofrecuencia.

LA CONFIGURACION ELECTRONICA DE LOS ATOMOS

Los electrones de los átomos se ubican en orbitales de menor energía constituyendo una configuración estable denominada "estado fundamental". Los electrones externos de los átomos pueden absorber energía en forma de radiación de una determinada longitud de onda y ser promovidos a niveles cuantificados de mayor energía, dando lugar a una configuración inestable y transitoria. De este estado transitorio el electrón regresa al estado fundamental de menor energía espontáneamente, entregando la energía absorbida en la transición. A cada transición producida le corresponde una radiación de onda característica, perfectamente definida de acuerdo con la relación que Bohr postulara para explicar el espectro del átomo de hidrógeno:

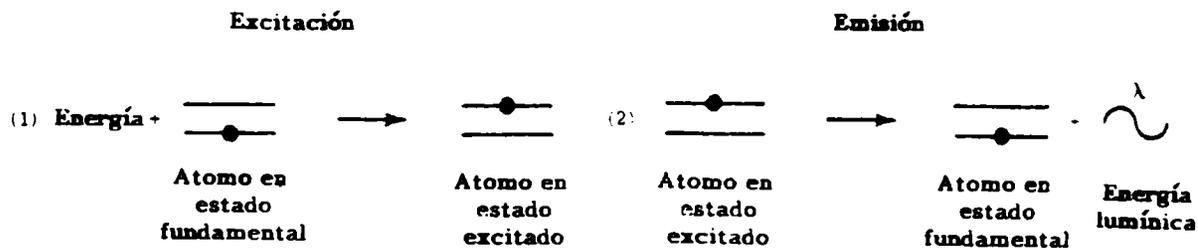


Figura 1.- Proceso de absorción y emisión de energía

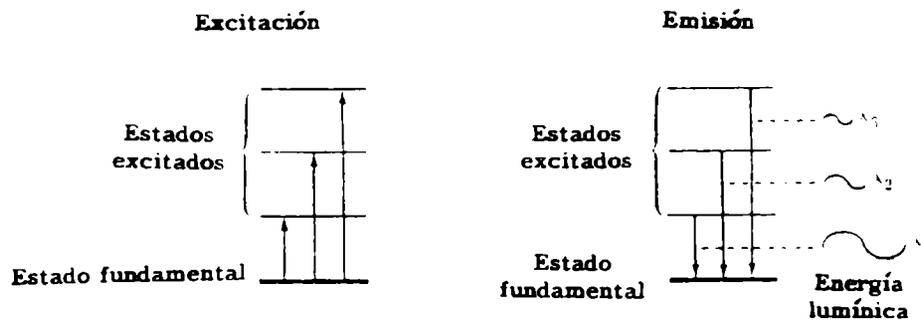


Figura 2.- Configuración orbital para transiciones múltiples

$$E_2 - E_1 = h \nu$$

La energía de la radiación emitida está directamente relacionada con la transición ocurrida. Todos los elementos poseen una única estructura electrónica y la longitud de onda de la radiación emitida es una propiedad individual de cada uno. Como la configuración electrónica de algunos elementos es muy compleja, las transiciones electrónicas que pueden originarse son muchas, obteniéndose como resultado la emisión de muchas longitudes de onda características.

Los procesos simultáneos de absorción y emisión de luz están relacionados con la absorción atómica.

El proceso de absorción y emisión de energía se ilustra en la Fig. 1 y en la Fig. 2 la configuración orbital para transiciones múltiples.

El proceso de excitación y caída del electrón al estado fundamental se relaciona con los tres campos de la Espectroscopía atómica.

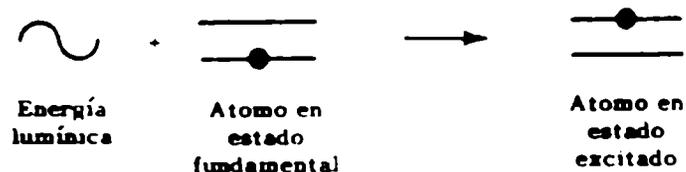


Figura 3.- Proceso de absorción atómica

La **emisión** de una muestra está sujeta a la entrega de alta energía para producir átomos en estado excitado capaces de emitir luz. La energía entregada puede ser eléctrica, por arco, por llama y actualmente por plasma. El espectro de emisión de un elemento consiste en gran número de longitudes de onda, emitido en forma de líneas. El espectro de emisión es una característica única y específica para la identificación cualitativa del elemento.

Las técnicas de emisión son empleadas para la determinación de muy pocos elementos, especialmente los alcalinos.

En el análisis cuantitativo la intensidad de la longitud de la onda emitida por el elemento a determinar es utilizada para su medida. La intensidad de luz de emisión de la longitud de onda característica es grande cuando el número de átomos de un elemento se encuentra en alta concentración.

La práctica de la espectrofotometría de llama es aplicada a la emisión atómica. La luz de una determinada longitud de onda choca con átomos libres que se encuentran en estado fundamental, los que absorben luz pasando al estado excitado. La cantidad de luz absorbida es directamente proporcional a la cantidad de átomos que se encuentran en el camino de la radiación. Este proceso determina una **absorción atómica**, lo que se ilustra en la Fig. 3.

En **absorción atómica** interesa la medida de la cantidad de luz de longitud de onda de resonancia que se absorbe cuando ésta pasa a través de una población de átomos en estado fundamental. Cuando el número de átomos se incrementa en el camino de la luz la intensidad de la luz decrece en esa trayectoria. En función de la cantidad de luz absorbida puede determinarse la concentración del elemento presente.

El uso de una longitud de onda de resonancia seleccionada se emplea para la determinación de un elemento en particular en presencia de otros.

La nube de átomos necesaria para una medida por absorción atómica se produce por disociación química completa en átomos libres mediante energía térmica, aspirando la solución dentro de una llama que se encuentra alineada en el camino óptico diseñado para tal propósito.

Una de las condiciones que debe reunir la llama es suministrar la energía suficiente para la producción de un número grande de átomos en estado fundamental.

Actualmente la espectroscopía de absorción atómica constituye un método práctico muy difundido para la determinación de pequeñas cantidades de constituyentes metálicos por su facilidad de manejo, rapidez y precisión de los resultados.

El tercer campo de la espectroscopía atómica es la **fluorescencia atómica**. En esta técnica también se incorporan aspectos de la absorción y emisión atómica. La semejanza con la absorción atómica es la producción de átomos en estado fundamental, con la diferencia que se emplea una llama cilíndrica la que se irradia con radiación de resonancia procedente de una fuente espectral potente de una lámpara de xenon. La fluorescencia que se produce en la llama se mide en dirección perpendicular al haz de radiación incidente para reducir a un mínimo la contaminación de la señal de fluorescencia con la luz de la fuente de excitación. La radiación reemitida posee la misma longitud de onda que la luz incidente.

Los tres procesos señalados, emisión, absorción y fluorescencia atómica se ilustran en la Fig. 4 y 5.

ANALISIS CUANTITATIVO POR ABSORCION ATOMICA

En el proceso de absorción atómica, la luz de resonancia I_0 es focalizada en la llama que produce átomos en estado fundamental. La intensidad de la luz inicial decrece debido a la absorción por parte de los átomos que están absorbiendo esta radiación; la intensidad de la luz reducida I es dirigida y medida por un detector electrónico. La cantidad de luz absorbida está determinada por la relación entre I e I_0 de acuerdo con la ley de Lambert-Beer.

La **transmitancia T** está dada por la relación entre I e I_0 :

$$T = I/I_0$$

La **transmisión porcentual** es:

$$\%T = (I/I_0) 100$$

y la **absorbancia A**

$$A = \log I_0/I$$

CONCEPTOS TEORICOS Y DEFINICIONES

El porcentaje de absorción es el complemento del porcentaje de transmisión constituyendo la diferencia entre el porcentaje de la intensidad de

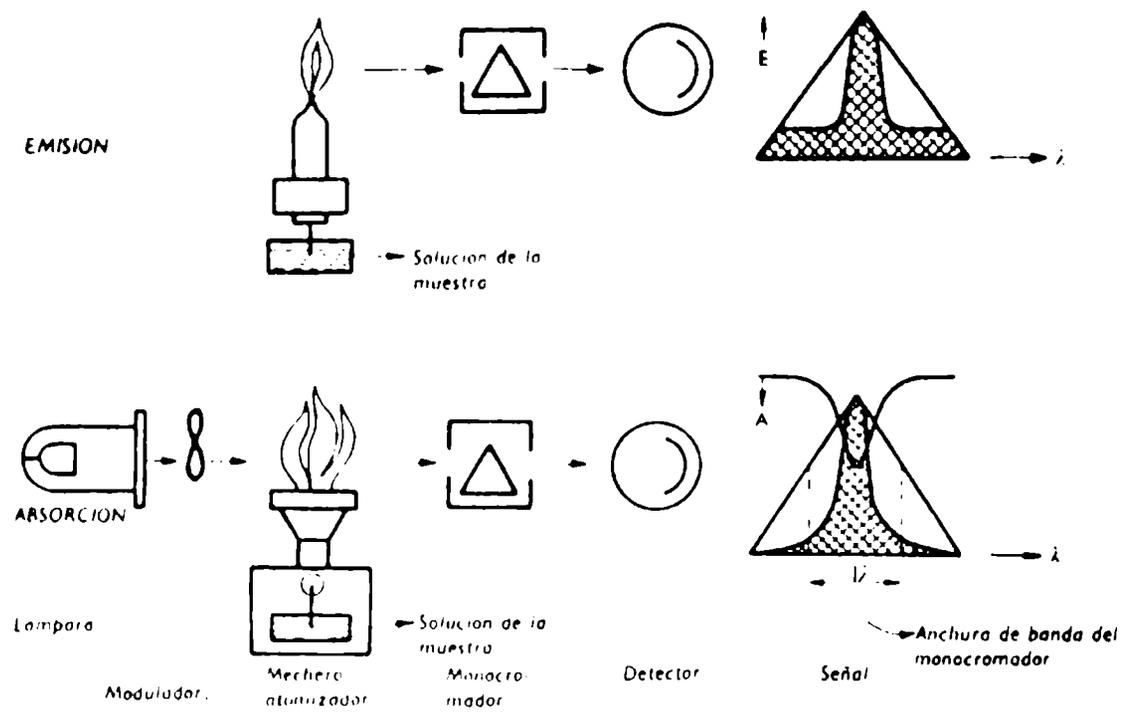


Figura 4
Esquema de los sistemas de emisión y absorción atómica

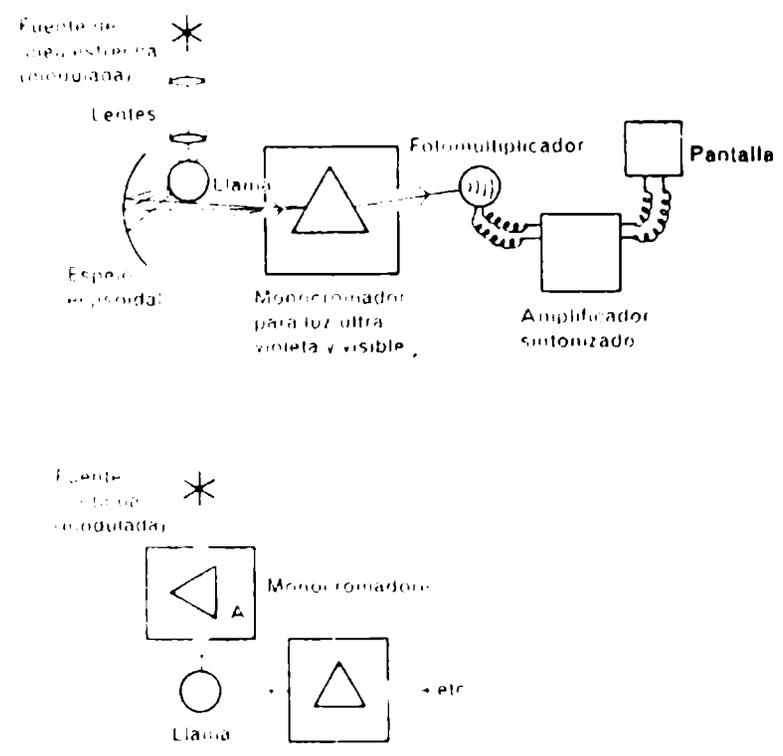


Figura 5
Esquema de fluorescencia atómica
En la mayoría de los casos se omite el monocromador A

la luz inicial y la absorbida en la llama por los átomos en estado fundamental.

$$\%A = 100 - \% T$$

El término **absorbancia** es un valor matemático y está definido por:

$$A = \log I_0/I$$

Es el término característico de la luz más utilizado en espectrofotometría de absorción y esta cantidad está relacionada directamente por la ley de Lambert-Beer con la concentración de la especie analizada:

$$A = a b c$$

donde **A** es la absorbancia ($A = \log I_0/I$); **a** es el coeficiente de absorción, constante que depende de las características de la especie absorbente; **b** es el camino óptico o espesor de la celda de absorción, que para nuestro caso es la longitud de la llama; y **c** es la concentración de la especie analizada.

Se observa en absorción atómica **proporcionalidad directa entre la absorbancia y la concentración**, datos que permiten construir una curva de calibración.

En muchas circunstancias puede observarse en la curva de calibración que por encima de ciertos valores se aparta de la condición de un recta, no cumpliendo con la ley de Lambert-Beer, es decir que la concentración y la absorbancia se incrementan en forma no lineal durante el proceso de absorción, causando una desviación de la línea recta de calibración y errores en la determinación. La instrumentación moderna permite un ajuste directo de la concentración de trabajo mediante un microprocesador se puede efectuar una calibración automática por encima de la región no lineal.

CARACTERISTICAS ANALITICAS DE LOS METODOS DE ABSORCION Y EMISION

Los términos comúnmente utilizados en absorción atómica son **límite de detección y sensibilidad**; cada uno de estos términos presenta un significado especial. Se entiende por **límite de detección** la concentración de metal, expresada en microgramos/mililitro, que da una señal doble que la señal de fondo.

La **sensibilidad** se define como la concentración de metal que produce una absorción del 1 % y se expresa en ppm/1 %.

La sensibilidad se determina aplicando la siguiente expresión:

$$\text{sensibilidad} = \frac{\text{Concentración del estándar (ppm)} \times 0,0044}{\text{medida de la absorbancia (A)}}$$

Un estudio comparativo realizado por Pickertt y Koirtyohann con equipos de iguales características y condiciones de trabajo, en el que se incluía la determinación de 62 elementos por absorción atómica y emisión atómica, permitió establecer que para 24 elementos los límites de detección por emisión eran muy bajos, para 21 elementos eran más bajos por absorción atómica y que para 17 elementos se tenían límites de detección iguales. Esta experiencia permitió hacer la siguiente generalización: la absorción atómica tiene un límite de detección más bajo para los elementos que tienen sus mejores líneas de absorción y emisión para longitudes de onda por debajo de 300 nm, con llamas inferiores a 3000°C.

Estrechamente ligado con el límite de detección está la precisión. A menor límite de detección pueden encontrarse desviaciones estándar entre 0,5 y 1,0 % relativo.

En los métodos de emisión la señal surge como una consecuencia de los átomos excitados, mientras que en la absorción atómica la señal depende del número de átomos que se encuentran en el estado fundamental en la llama.

La ley de Boltzman muestra que a temperaturas ordinarias la población de átomos en niveles energéticos excitados es mucho más pequeña que aquélla que se encuentra en estado fundamental. Es por ello que, teóricamente, la absorción atómica debe ser mucho más sensible que la espectrofotometría de emisión. Sin embargo, para líneas de longitudes de onda más largas, los métodos de emisión parecen ser los más apropiados.

La eficiencia con que en la llama se producen átomos libres del elemento problema es de gran importancia, tanto en la emisión como en la absorción atómica, pues los átomos neutros son capaces de excitarse al absorber radiación y con ello es posible medir su concentración.

Las llamas actualmente producen temperatura suficientemente elevadas como para producir átomos libres, por lo que solamente debiera esperarse un significado avance aumentando el tiempo de residencia de los átomos en la llama. El tiempo estimado en la mayoría de las llamas es de 10^{-4} segundos. La velocidad de propagación de la llama varía entre 10 y 100 cm.seg⁻¹ existiendo velocidades mayores, pero por lo general las llamas más calientes tienen velocidades de propagación muy altas y tiempos de residencia más cortos.

La llama de óxido nitroso-acetileno es una excepción, porque combina una alta temperatura con una velocidad de propagación no muy grande.

A la temperatura de la llama de óxido nitroso-acetileno muchos elementos se ionizan; este efecto puede anularse mediante el agregado de sustancias supresoras de ionización, tales como sales de potasio y cesio en cantidades que varían de 100 a 1000 microgramos por mililitro cuando se emplean llamas calientes en la determinación de aquellos elementos que poseen potenciales de ionización superiores a 7,5 eV, evitando de esta manera el empleo de llamas más frías, que presentan interferencias más serias.

La intensidad de las líneas de emisión y la magnitud del proceso de absorción son proporcionales a la magnitud de la llama. Es posible aumentar ambas magnitudes mediante el empleo de llamas múltiples y sistemas ópti-

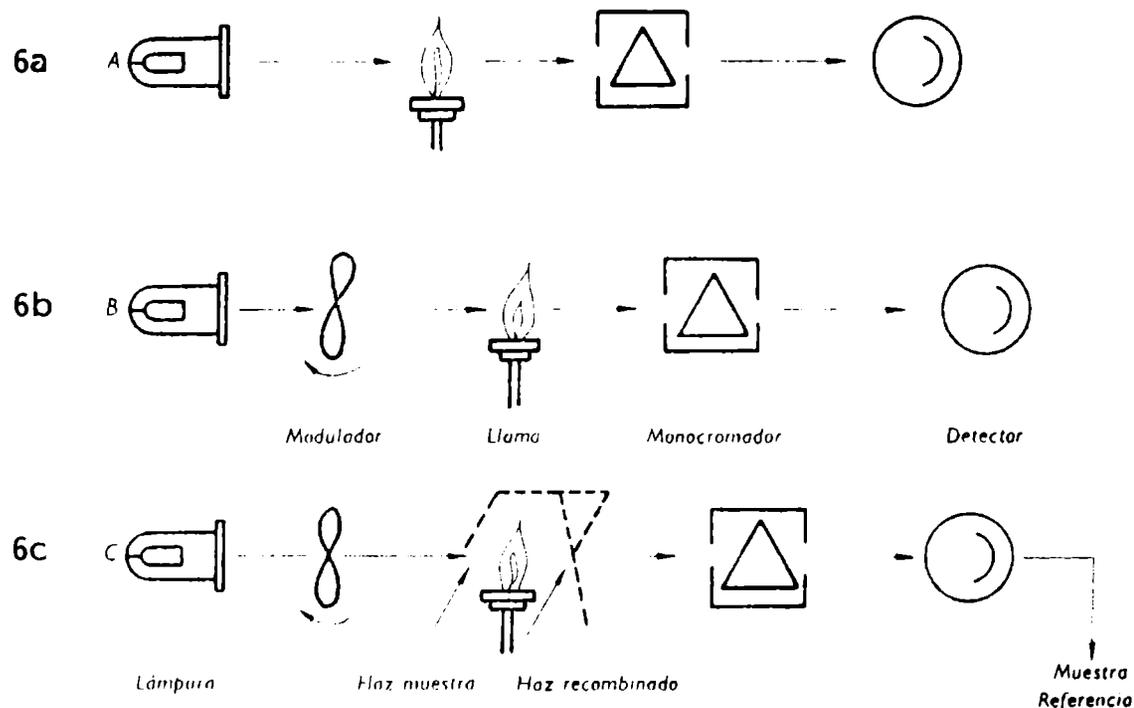


Figura 6.- Sistemas de absorción atómica

cos multipasos. Aumentar la intensidad de las líneas de emisión presenta poco interés práctico cuando se está en presencia de una fuerte intensidad de fondo de llama. Sin embargo cuando se usan intensidades de líneas más grandes obtenidas con mecheros especiales que permiten el empleo de un ancho de rendija menor, se mejora la relación línea/fondo.

SISTEMAS DE ABSORCION ATOMICA

Sistema de simple haz de corriente continua

El sistema más simple consiste en la propagación de un haz de radiación procedente de una lámpara de cátodo hueco que atraviesa una llama, siendo luego dirigida a un monocromador en el que se selecciona una longitud de onda correspondiente a la radiación de resonancia del elemento que se está analizando; ésta incide en un detector y pasa a un sistema de registro electrónico. En este sistema la radiación proveniente de la lámpara de cátodo hueco está sin modular; por lo tanto produce en el detector una corriente continua (Fig. 6a).

Sistema de simple haz de corriente alterna

En este sistema la radiación de la fuente se modula mecánica o electrónicamente produciendo una corriente alterna en el detector. En este caso el sistema electrónico está diseñado para amplificar sólo corrientes

alternas, ignorando la radiación de la llama. Para modular la radiación de la fuente puede emplearse un modulador mecánico rotatorio o suministrarle a la lámpara de cátodo hueco corriente ya modulada (Fig. 6b).

Sistema de doble haz de corriente alterna

El sistema de doble haz de corriente alterna empleado en absorción atómica (Fig. 6c) consta de un modulador rotatorio que produce corriente alterna. En este sistema el modulador es un espejo de sector rotatorio que permite pasar alternativamente la radiación de la fuente a través de la llama y por fuera de la misma, actuando esta última como haz de referencia. Ambos haces de luz se recombinan antes de ingresar al detector y el haz combinado es amplificado electrónicamente.

En este sistema en realidad no se trata de un doble haz en el sentido espectrofotométrico, ya que para ello el segundo haz debiera pasar por una segunda llama en la que se quemaría el blanco. Por tal motivo no se compensan los cambios que puedan producirse durante la práctica, tales como por ejemplo el cambio en el ritmo de aspiración, las condiciones de quemado de la muestra y los ruidos electrónicos en el sistema de amplificación y medida. Esto hace a este sistema escasamente ventajoso respecto del sistema de simple haz.

INSTRUMENTACION

Los componentes de un espectrofotómetro de absorción atómica son los mismos que los empleados para medir la absorción de radiación de distintas zonas del espectro electromagnético. Consta de las partes siguientes:

- a) Una **fente de radiación**: una lámpara de cátodo hueco y un sistema de modulación.
- b) Una **celda de absorción**: la llama de un mechero.
- c) Un **sistema de selección de longitud de onda**: un prisma o una red de difracción.
- d) Un **sistema de detección, amplificación y registro** de la señal electromagnética.

Un número importante de equipos de absorción atómica, convenientemente adaptados, son empleados tanto para emisión como absorción atómica.

Fuentes de radiación

Muchas de las ventajas de la absorción atómica se basan en el hecho de que los átomos de un elemento metálico a analizar absorben luz de

longitudes de onda de un ancho medio de banda de 0,01 nm; por lo tanto la fuente de radiación deberá emitir un haz de luz muy estrecho.

Las lámparas de cátodo hueco son apropiadas para casi todos los elementos excepto los metales alcalinos y quizás el mercurio.

La lámpara de cátodo hueco consta de dos electrodos, siendo uno de ellos el cátodo, que tiene la forma de una copa y está construido con el elemento metálico a analizar en la llama o una aleación de dicho elemento o recubierto con el mismo; tiene aproximadamente 1 cm de profundidad y sección. La lámpara posee en su cara frontal una ventana construida de vidrio o de cuarzo de acuerdo con las longitudes de onda que deba transmitir y está llena de un gas inerte (neón o argón) a presión reducida. Entre los electrodos se aplica una diferencia de potencial que oscila entre 100 y 400 V. Con esta diferencia de potencial el gas inerte se ioniza y los iones formados son acelerados hacia el cátodo, chocando con la superficie metálica y dando lugar a la vaporización del metal. Los átomos en estado de vapor son excitados por colisiones y sus electrones promovidos a niveles de energía superior. Cuando el electrón retorna a su estado fundamental deja en libertad el exceso de energía absorbida en forma de cuanto de luz, radiación que es dirigida hacia la ventana de la lámpara de cátodo hueco. Además de emitir el espectro de línea del metal aparece también el espectro del gas de relleno. De todas las líneas emitidas por la lámpara de cátodo hueco solamente son absorbidas por el vapor atómico en la llama aquellas que corresponden a transiciones desde el estado fundamental a ciertos estados excitados. Las líneas de emisión originadas en aquellas transiciones en las que interviene el nivel energético fundamental de un átomo hueco multielemento están construidas con una aleación que contiene varios elementos metálicos o bien formados por segmentos de diversos elementos puros o mezcla de polvo sinterizado de dichos elementos. Los espectros de emisión de las lámparas de cátodo hueco multielemento son más complejos y se hace difícil seleccionar las líneas de resonancia de cada elemento. Además los metales que constituyen el cátodo no se vaporizan por igual y con el tiempo el metal más volátil recubre a los demás metales reduciendo la energía lumínica y los límites de detección, en relación con las lámparas de un sólo elemento.

Como la intensidad de emisión de las lámparas de cátodo hueco depende de una pequeña fracción de átomos metálicos que se vaporizan, es posible aumentar la intensidad de la emisión aumentando el número de átomos vaporizados. Esto se logra mediante las lámparas de alto brillo o de alta intensidad. En este tipo de lámparas se dispone transversalmente y enfrentando al cátodo un par de electrodos auxiliares a través de los cuales fluye una corriente continua de varios cientos de miliamperes y de bajo voltaje; así una corriente de átomos de gas que colisionan se producen los átomos metálicos proyectados por el cátodo, aumentando de 10 a 100 veces la intensidad de la radiación. Estas lámparas se utilizan especialmente para elementos con espectros de emisión complejos como el titanio y el vanadio, que además requieren llamas brillantes.

Proceso de emisión en las lámparas de cátodo hueco

Cuando se aplica un potencial eléctrico entre el ánodo y el cátodo el

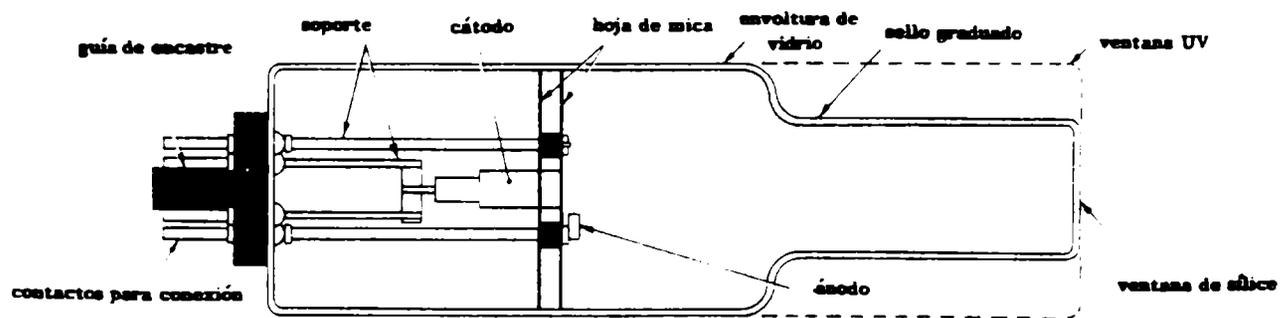


Figura 7.- Diagrama sistemático de lámpara de cátodo hueco

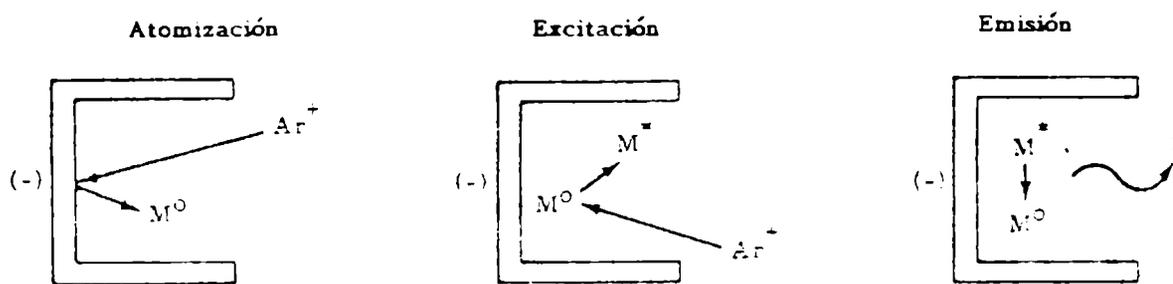


Figura 8.- Proceso de lámpara de cátodo hueco

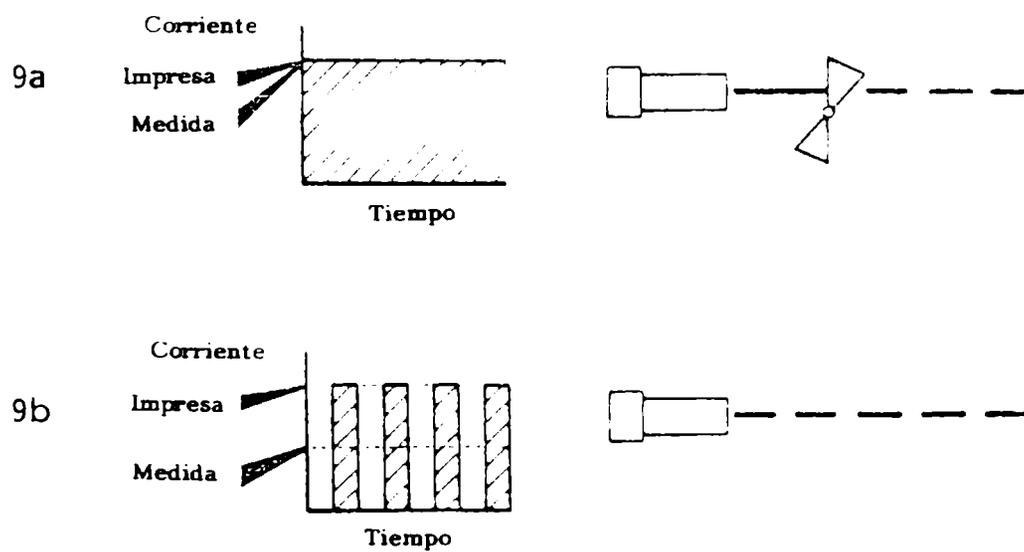


Figura 9.- Modulación mecánica y electrónica

gas soporte se ioniza y los iones positivos se aceleran y chocan contra la superficie del cátodo, arrancando átomos del metal. Este proceso se denomina **sputtering**, es decir la expulsión de átomos del metal, que se excitan, produciendo emisión por impacto con los iones del gas inerte (Fig. 7 y 8).

La luz que fluye de la lámpara de cátodo hueco puede modularse de dos formas.

- a) Mediante modulación mecánica (Fig. 9a).
- b) Mediante modulación electrónica (Fig. 9b).

En las figuras citadas se observan claramente las diferencias entre los mecanismos de modulación. En la modulación mecánica circula a través de la lámpara una corriente constante produciendo luz continua que atraviesa el modulador mecánico ("chopper") transformándola en pulsos. En la modulación electrónica la corriente que fluye a través de la lámpara entra con una determinada frecuencia (50 ciclos) produciendo luz modulada.

Monocromadores

Estos componentes varían desde simples filtros de vidrio o de interferencia a diversas combinaciones de prismas, redes de difracción y rendijas.

Los diseños de monocromadores más empleados en absorción atómica son el **Littrow** y el **Ebert-Faste**.

Las características más deseables de un equipo moderno son:

- a) Una red de difracción que asegure un ancho de banda de 0,5 nm o menor para las líneas de primer orden.
- b) Que posea rendijas ajustables para lograr una mayor intensidad en los casos en que no se requiera alta resolución.
- c) Un motor de barrido para corrección de fondo y una carta de registro con una velocidad de menos de un segundo.

Los fotodetectores usados incluyen fotocélulas, fototubos y fotomultiplicadores sensibles. Dentro de los fotomultiplicadores se destacan los de cátodo Bi-O-Ag ó los de Cs-Sb.

Los fotomultiplicadores de Bi-O-Ag son ventajosos para trabajar en el ultravioleta, en especial en la determinación de arsénico y selenio y en el rojo para la determinación de potasio, rubidio y cesio.

El esquema de un monocromador típico es el que se ilustra en la Fig. 10.

Sistemas de atomización

El atomizador en la espectroscopía de absorción atómica y en cualquiera de los métodos analíticos donde la muestra es una solución

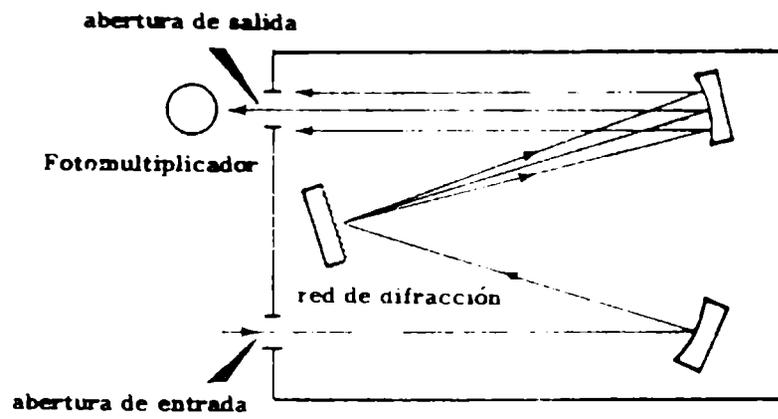


Figura 10.- Monocromador

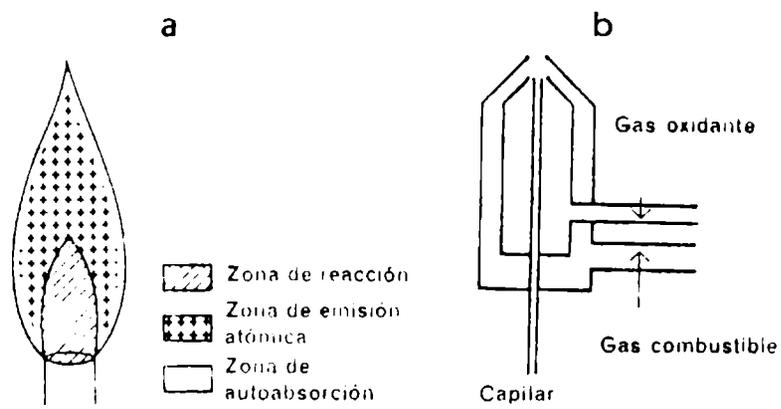


Figura 11

- a) Regiones de emisión térmica y de autoabsorción de radiación atómica en la EEL
- b) Mechero de consumo total

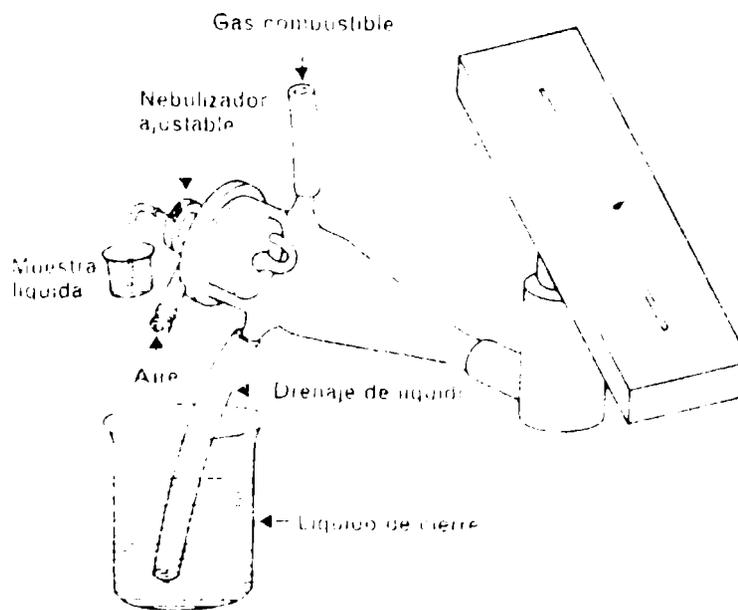


Figura 12.- Ordenación característica de nebulizador, cámara de pulverización y quemador

acuosa, requiere un nebulizador automático que opere por el principio del Venturi; éste es el método corriente para transformar la solución en una niebla. Mediante el nebulizador se conduce la solución a través del pulverizador a medida que pasa el flujo gaseoso. La velocidad de flujo de la solución y el tamaño de partícula de la niebla quedará determinado por la velocidad de flujo de la mezcla de gases en el nebulizador. La velocidad de flujo puede modificarse a voluntad empleando capilares de dimensiones variables o variando la velocidad de inyección de los gases.

Existen dos sistemas de aspiración más común. Uno de ellos es de **consumo total** donde la totalidad de la muestra es aspirada hacia el interior de la llama, acompañada por una turbulencia en el mezclado (Fig. 11). En este sistema hay un amplio rango de tamaños de partículas; el diámetro medio es de aproximadamente 15 y 20 nm. En el otro sistema **la muestra es aspirada** dentro de una cámara mezcladora en la que se condensan las gotas más grandes y se introduce la porción restante de la muestra dentro de la llama la que es arrastrada por la mezcla de gases, permitiendo el ingreso de partículas de tamaño homogéneo y más pequeñas que en el caso anterior (Fig. 12). En la cabeza del nebulizador de premezclado existe una larga y estrecha rendija que produce una llama laminar. La trayectoria del haz de luz en la llama es mayor que en el mechero de consumo total, diseño que permite lograr una gran estabilidad de la señal y muy poco ruido electrónico.

Combustible

Por lo general cuando se trata de metales alcalinos se recomienda el uso de llamas de baja temperatura (por ejemplo mezcla de propano-aire o hidrógeno-aire). Para elementos que forman compuestos más estables en la llama se requieren llamas más calientes y en ese caso pueden emplearse mezclas de hidrógeno y oxígeno o preferentemente de acetileno y aire. Para aquellos elementos que tienden a formar en la llama compuestos altamente estables (óxidos refractarios) tales como el titanio, vanadio, columbio, molibdeno tungsteno, aluminio etc., deben emplearse llamas reductoras muy calientes, es decir pobres en oxígeno tales como mezclas de acetileno-óxido nitroso, que alcanzan temperaturas suficientemente altas con una velocidad de ascenso de los gases no muy grande, determinando así una permanencia de los átomos suficientemente prolongada en el seno de la llama como para efectuar la medida.

Generalmente la llama más empleada es la producida por la mezcla de acetileno-aire, con la que se pueden determinar alrededor de unos 30 elementos; un mismo número de elementos puede medirse con llamas de óxido nitroso-acetileno.

A continuación se presenta un listado de los elementos que pueden ser determinados por absorción atómica y las respectivas llamas empleadas para ello.

Aire-propano o Aire-acetileno	Aire-acetileno	Aire-acetileno u Oxido nitroso-acetileno	Oxido nitroso y Acetileno
Arsénico	Antimonio	Bario	Aluminio
Bismuto	Cromo	Calcio	Berilio
Cadmio	Cobalto	Molibdeno	Boro
Cobre	Galio	Estroncio	Disproso
Oro	Indio	Estaño	Erbio
Plomo	Hierro		Europio
Manganeso	Litio		Gadolinio
Mercurio	Níquel		Germanio
Paladio	Magnesio		Hafnio
Potasio	Platino		Holmio
Sodio	Rutenio		Iridio
Rubidio	Teluro		Lantano
Selenio	Talio		Titanio
Plata			Tungsteno
Sodio			Vanadio
Cinc			Zirconio
			Niobio
			Renio
			Iterbio

Temperatura de la llama

La mayor fuente de incertidumbre en espectrofotometría de absorción atómica está dada por el comportamiento de la llama y sus variables características, lo que afecta la determinación de los elementos metálicos.

La llama (Fig. 13) debe cumplir con ciertos requisitos mínimos, que son los siguientes:

- a) Proveer la **temperatura adecuada** para producir la disociación en átomos libres.
- b) Que la **temperatura sea constante**.
- c) Que el **espectro de la llama** no interfiera en la determinación analítica.
- d) Que la **velocidad de flujo** de la llama permita un tiempo de residencia de los átomos lo suficientemente grande como para efectuar la medición.

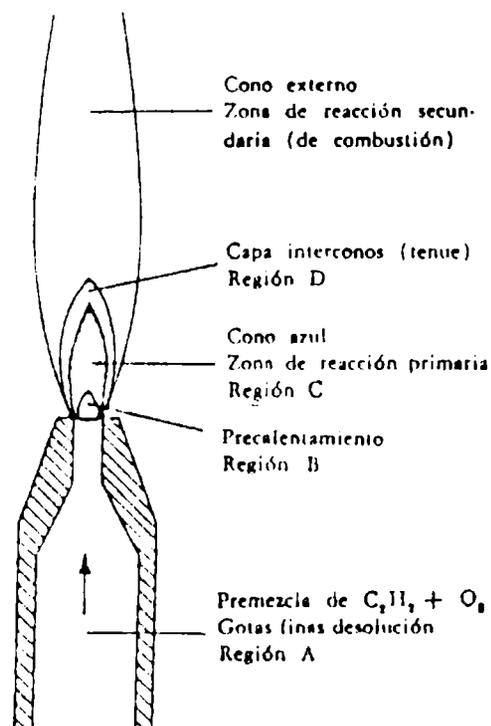


Figura 13.- Diagrama esquemático de llama de acetileno-oxígeno

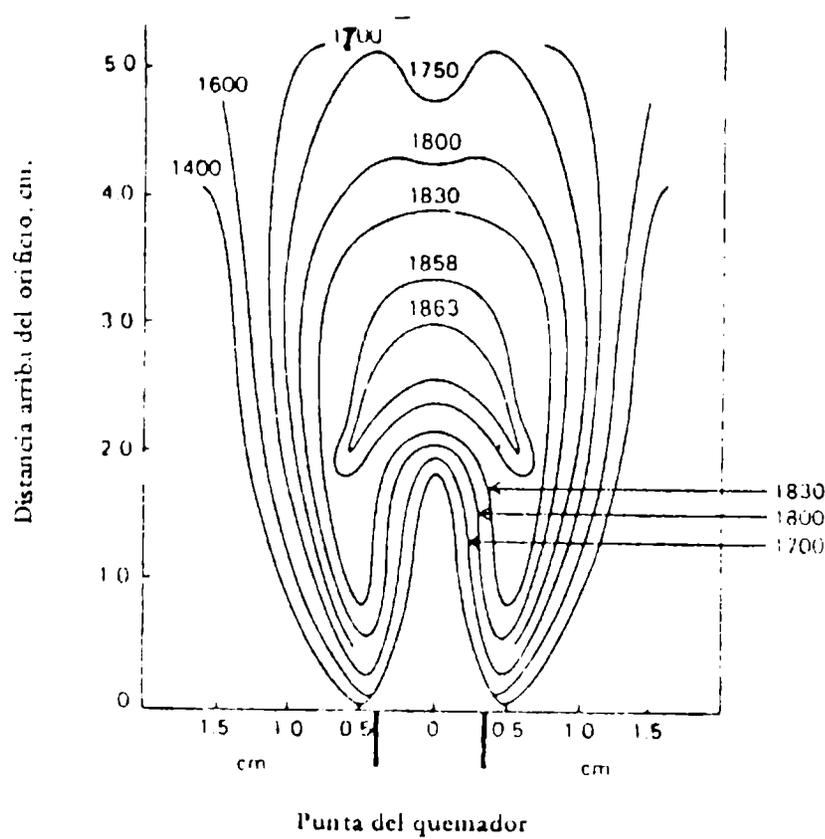


Figura 14.- Perfiles de temperaturas (en grados C) para una llama de gas natural y aire

e) Que la **velocidad de combustión** sea inferior a la velocidad de flujo de los gases, para evitar explosiones en la precámara de mezclado.

Perfil de la llama

En la Fig. 14 se muestran los perfiles de temperatura para una llama de gas propano/butano-aire. La temperatura máxima está localizada por encima del cono intermedio; es importante que el enfoque de la radiación de resonancia del elemento a analizar se proyecte siempre en la misma zona donde se encuentran los átomos libres para producir la absorción atómica, a los efectos de permitir una reproductibilidad de la absorción de la señal de medida.

En la tabla siguiente se muestran las composiciones de las llamas y las temperaturas respectivas.

Llama	Temperatura (°C)
Propano/butano-aire	1925
Acetileno-aire	2300
Acetileno-óxido nitroso	2955
Propano-óxido nitroso	2600
Cianógeno-oxígeno	4500

Otros combustibles que podrían ser empleados son mezclas de hidrógeno-oxígeno, diborano-oxígeno y ozono-flúor. Estas mezclas dan origen a llamas cuyas temperaturas alcanzan hasta los 6000° C.

Una de las llamas más calientes y violentas es la producida por el hidrógeno y el flúor; la misma se produce por el solo contacto de ambos gases, sin necesidad de ignición o catalizador.

Según Searcy en la química de las altas temperaturas existen dos leyes fundamentales a tener en cuenta:

- a) A elevadas temperaturas, todo reacciona con todo.
- b) Cuanto más alta es la temperatura más rápidamente ocurren las reacciones.

Procesos originados en la llama

La absorción atómica es una técnica de análisis muy específica con pocas interferencias. Estas dependen fundamentalmente de la naturaleza de la muestra, y pueden ser eliminadas o compensadas.

Nebulización	M^+	+	A^-	(Solución)
Evaporación del solvente	M^+	+	A^-	(Niebla)
Formación de partículas secas				(Sólido)
Atomización				(Líquido)
Atomización	M^0	+	A^0	(Gas)
Excitación	M^*			(Gas)
Ionización	M^+	+	e^-	(Gas)

Las interferencias en absorción atómica son bien definidas entre los muchos tipos existentes. Las interferencias que se producen se pueden conocer al examinar el proceso de absorción atómica en la llama. Para lograr dicho proceso es necesario producir átomos individuales en la llama. El esquema del proceso es el que se detalla a continuación.

El **proceso en la llama** involucra las etapas citadas en la tabla precedente.

El proceso de nebulización se realiza aspirando la muestra hacia la cabeza del mechero, mezclada con diminutas gotitas de los gases combustibles y oxidantes. En este punto la muestra se separa de la solución formando una niebla de partículas sólidas que alcanza la zona caliente de la llama, en la que se produce la fusión y vaporización. En este lugar el metal a analizar, denominado analito, está unido al anión, formando una molécula que no tiene las condiciones exigidas para una absorción atómica. Cuando el analito alcanza una zona de mayor temperatura que la anterior, la energía calórica provoca la transformación en especies absorbentes; por lo tanto la temperatura constituye el parámetro más importante que gobierna el proceso de absorción atómica.

Las llamas frías están sujetas a interferencias puesto que es insuficiente la energía suministrada para producir la atomización. La llama de aire-acetileno es la más satisfactoria para la determinación de la mayoría de los metales por absorción atómica. La llama más caliente está constituida por acetileno-óxido nítrico y permite la determinación de elementos que forman compuestos muy poco disociados.

El número de átomos en el estado fundamental determina la cantidad de luz absorbida en tanto que la concentración de la muestra es determinada por comparación de la absorbancia de la muestra problema con respecto de la absorbancia de las muestras patrón.

La relación entre el número de átomos en la llama y la concentración del analito en la solución es gobernada por el proceso dentro de la llama. Solamente los otros constituyentes de la muestra alteran una o más etapas en el proceso de acuerdo con el comportamiento observado entre los patrones y las interferencias que pudieran ocurrir; esto se traduce en errores en la medida de la concentración cuando la interferencia es desconocida.

LAS INTERFERENCIAS EN ABSORCIÓN ATÓMICA

Cuando se usa como fuente de excitación la llama las interferencias pueden clasificarse en forma general en tres tipos, en relación con la causa que produce resultados analíticos por exceso o por defecto.

Las interferencias más comunes son las que provocan valores inferiores en el resultado: se deben considerar interferencias químicas, de ionización y de matrices.

Como la perturbación es debida a fenómenos anómalos que causan errores experimentales, la interferencia es un fenómeno producido particularmente por los otros componentes de la solución del analito o por su comportamiento en el proceso de absorción o bien por otro fenómeno que se produzca en la llama. Estas interferencias se clasifican por las perturbaciones que producen.

Varios autores han presentado diferentes clasificaciones relacionadas con las interferencias.

La **clasificación de Allan** establece:

a) **Interferencias de radiación.** Son eliminadas por el empleo de luz modulada. De cualquier manera y en cualquier sistema las perturbaciones provocadas por la llama se producen especialmente a longitudes de onda de alrededor de 320 nm.

b) **Interferencias físicas.** Incluyen la ganancia o la pérdida de excitación por colisiones entre átomos o moléculas. Este tipo de interferencia no tiene gran importancia en el proceso de absorción.

c) **Interferencias químicas.** Se producen cuando la concentración atómica cambia a raíz de una reacción química. Esta interferencia afecta al proceso de emisión y de absorción.

En la **clasificación de Gilbert** se consideran las siguientes interferencias:

a) **Interferencias espectroscópicas.** Son debidas al tipo de instrumental.

b) **Interferencias químicas.** Se deben a la interferencia específica del elemento como una característica del analito por acción provocada en la fase vapor o en la fase condensada.

c) **Interferencias físicas.** Son consideradas como no específicas y son generales para los diferentes analitos que puedan determinarse por absorción atómica.

Koirttyohann y Pickett realizaron una revisión de las distintas causas de interferencias y las clasificaron de acuerdo con el siguiente criterio:

- a) **Emisión de llama** considerando sistema de corriente continua y alternada.
- b) **Absorción de fondo** y/o luz no absorbida de la fuente.
- c) **Absorción por la llama y el solvente.**
- d) **Absorción espectral** por la matriz de la muestra o debida a elementos químicos supresores o exaltadores.

Los factores limitantes son varios según la clasificación pero en general tres son los componentes activos en la **clasificación de las interferencias** en el proceso analítico: **instrumental, operación y muestra.** Existen además otras causas naturales que de acuerdo a cada caso provocan modificaciones anómalas en la precisión y exactitud de la medida. En general y prescindiendo de los sistemas y equipos existentes las interferencias que ocurren en absorción atómica se clasifican principalmente en:

- Interferencias químicas
- Interferencias de ionización
- Interferencia de matrices
- Interferencias por absorción no específicas
- Interferencias de emisión
- Interferencias espectrales

Los errores químicos y físicos resultan de la combinación de llama, mechero y nebulizador.

Los errores que surgen del elemento a analizar dependen de la matriz, la muestra, de la composición de la llama y del tipo de mechero.

Se consideran a continuación los diferentes tipos de interferencias.

Interferencias químicas

Son las más comunes en absorción atómica, causadas por la presencia de materiales que inhiben o reprimen la formación de átomos libres. Producen resultados por defecto en relación al verdadero debido a que la disposición de átomos en estado fundamental decrece durante el proceso de absorción. La presencia de elementos como el aluminio, silicio, fósforo, azufre, titanio, vanadio, etc., que acompañan en las soluciones preparadas para la determinación de calcio, magnesio, estroncio y bario deprimen la señal de medida analítica. La mayoría de las interferencias químicas tienen importancia cuando el interferente está presente en concentración varias veces mayor respecto del elemento analizado. Existen tres métodos para compensar las interferencias químicas:

- a) Complejar el anión interferente. Por ejemplo el agregado de lantano cuando hay fosfato presente.
- b) Emplear llamas más calientes para disociar el compuesto refractario formado en la llama, pero teniendo en cuenta que este hecho puede producir interferencias de ionización.
- c) Complejar el catión interferido para protegerlo del interferente.

Por ej. agregando EDTA u otro complejante.

El efecto de los fosfatos sobre el calcio se muestra en la figura siguiente. El fosfato de calcio no es totalmente disociado en una llama de acetileno aire y en consecuencia al aumentar la concentración de fosfato decrece la absorbancia de los átomos de calcio. Para eliminar esta interferencia provocada por la presencia de fosfatos se agrega a la solución otro elemento que forme en la llama un compuesto más estable que el fosfato de calcio. Las sales de lantano cumplen con lo expuesto anteriormente.

Interferencias de ionización

Este tipo de interferencias se presentan cuando se emplean llamas muy calientes, dando lugar a que parte de los átomos en estado fundamental sean transformados en iones. Por consiguiente se observa una disminución en la absorbancia por parte de los átomos del elemento que se está determinando, como consecuencia de la disminución de los átomos libres que puedan absorber su radiación de resonancia (Fig. 16).

La interferencia de ionización puede compensarse en varias formas: empleando una llama más fría o agregando a la muestra problema y soluciones patrón cantidades iguales de una sal fácilmente ionizable para reprimir la ionización del analito. Este efecto se observa cuando se emplea una llama de acetileno-óxido nitroso en la determinación de bario. El agregado de potasio reprime la ionización del bario.

Interferencias de matrices

Las interferencias de matrices pueden causar una disminución o un aumento en el resultado analítico. Son provocadas por la presencia en la solución de la muestra de sustancias que disminuyen o aumentan el caudal de solución que ingresa a la cabeza del mechero, cambiando las características de quemado de la solución muestra respecto de las soluciones; ocurre por ejemplo, cuando la viscosidad de las muestras y de los patrones no son iguales.

Los métodos comúnmente empleados para corregir las interferencias de matrices son las siguientes: construir soluciones patrón con la misma matriz de la muestra, separar el analito por complejamiento y extracción con solventes y emplear el método de adiciones estándar.

El método de las adiciones estándar no corrige cualquiera de las interferencias mencionadas anteriormente; sólo permite compensarlas. Consiste en dividir la solución de la muestra en tres alícuotas iguales; diluir una de ellas hasta el volumen final propuesto con el solvente puro; agregar a la segunda alícuota una cantidad del elemento a analizar diluyendo al volumen propuesto con el solvente puro; agregar a la tercera alícuota una cantidad doble del elemento a analizar y diluir al volumen propuesto con

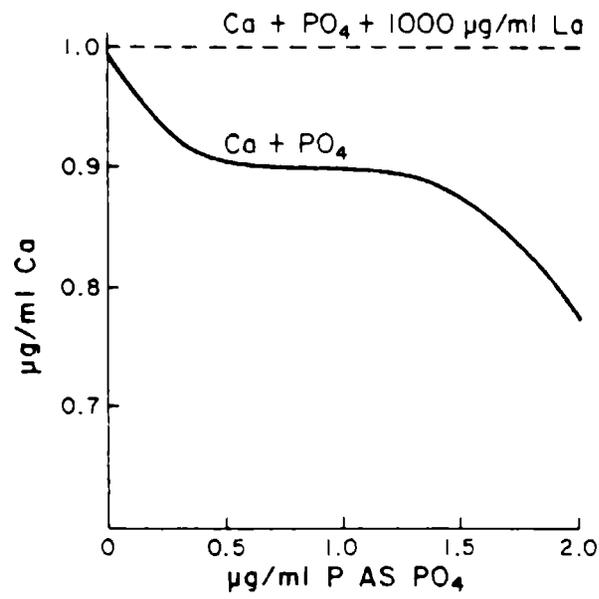


Figura 15.- Interferencia de fosfato en la determinación de calcio

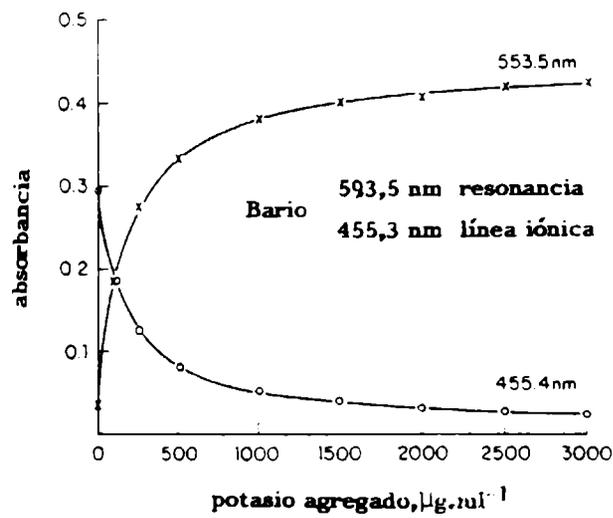


Figura 16.- Interferencia de ionización: efecto de la adición de potasio

solvente puro y, finalmente, realizar las medidas de las absorbancias de las tres soluciones.

Con los valores obtenidos se deberá construir el gráfico de calibración y extrapolar. El punto de intersección en el eje de las concentraciones determinará la concentración del elemento buscado.

Para que este método sea aplicable la curva de trabajo deberá ser lineal. En el gráfico de la Fig. 17 siguiente se muestra la aplicabilidad del método.

Interferencias de absorción no específicas

Las interferencias de absorción no específicas pueden darse en cualquiera de los siguientes casos: cuando la línea de absorción de resonancia está por debajo de los 300 nm; cuando la cantidad de material disuelto es mayor que el 0,5 % P/V; y cuando la concentración del elemento a determinar es menor que 1 ppm.

Para compensar, disminuir o eliminar las interferencias no específicas pueden emplearse los siguientes métodos: empleo de equipos de absorción atómica de doble haz; separación del elemento que se va a determinar por extracción con solventes adecuados; empleo de un accesorio corrector de fondo, tal como una lámpara de deuterio; empleo como blanco el material puro constituyente de la matriz; o empleo simultáneo de una lámpara de deuterio como corrector de la señal de fondo y de un microprocesador.

MICROANÁLISIS POR ABSORCIÓN ATÓMICA

Cuando el metal que interesa analizar se encuentra en muy baja concentración y el volumen del líquido es relativamente grande, es posible concentrarlo en muy poco volumen por extracción mediante un agente quelante y un disolvente orgánico adecuado.

En particular el agente quelante no necesita ser específico para este propósito; el más empleado es la sal amónica del **pirrolidínditio-carbamato**, que forma complejos con alrededor de unos 30 metales, a valores de pH entre 6 y 7. El disolvente orgánico empleado en la extracción del complejo metálico es la metil-isobutilcetona (MIK). Este disolvente tiene la ventaja de producir un aumento de la absorción de dos a cinco veces respecto de la observada en medio acuoso.

La técnica de extracción **mediante un disolvente** es muy empleada en la determinación de plomo en orina, en la que puede alcanzarse un factor de concentración de 50 a 100 veces respecto de la determinación en medio acuoso, lográndose medir concentraciones del orden de 0,02 mg/litro con una desviación de aproximadamente 10 %.

Para la mayoría de las determinaciones de metales en materiales biológicos, el uso de las llamas es insuficiente puesto que solamente el 10 %

de la solución aspirada alcanza la zona caliente y aunque esta fracción se atomice totalmente, la permanencia en el camino de la luz es de alrededor de 10^{-3} o 10^{-4} segundos, a causa de la alta velocidad de los gases de combustión. Por esta circunstancia un grupo de investigadores trato de aumentar el tiempo de permanencia de los átomos en el camino óptico de la luz de resonancia de medida, ideando diversos sistemas de atomización. De todos los estudiados, el mas interesante resultó el método de atomización sin llama desarrollado por L'vov en Rusia, experimentando con un crisol de grafito calentado por arco como alternativa para la atomización por la llama. El mayor inconveniente que presentó este dispositivo radicaba en un lento intercambio de muestra para el análisis.

Posteriormente se desarrollaron otros dispositivos similares, en los cuales las muestras se atomizaban por calentamiento mediante un filamento de carbón o metálico en atmósfera de gas inerte, tal como el **horno diseñado por Massmann**, que consiste en un tubo de grafito cilíndrico de 50 mm de largo y 9 mm de diámetro, apoyado en dos soportes adecuados y mantenido en una atmósfera de nitrógeno. El tubo es calentado por el paso de una corriente eléctrica y el análisis se realiza introduciendo en el centro del tubo, donde se encuentra una ventana de entrada de muestra, microcantidades de solución muestra. A continuación se aumenta el pasaje de la corriente eléctrica hasta alcanzar una temperatura entre 500 y 1100°C, lo que permite la descomposición de las sustancias orgánicas transformándolas en cenizas y permite la volatilización de algunas sales tales como el cloruro de sodio, que se eliminan parcialmente. Finalmente se eleva la temperatura hasta 1800-2400°C para que los elementos metálicos se transformen en átomos en estado fundamental dispuestos a absorber la radiación de resonancia característica emitida por la lámpara de cátodo hueco. La señal de medida se amplifica y se registra gráficamente, midiéndose el pico de absorción durante la atomización. El tiempo de permanencia de los átomos en el camino de la luz mientras difunden por el tubo de grafito depende del tiempo empleado para alcanzar la temperatura de atomización; en general dicho lapso es de 2 a 3 segundos. El máximo consumo de potencia del horno de Massmann es de aproximadamente 5 kw.

El **horno de grafito**, una versión más pequeña que el horno de Massmann, se conoce como atomizador de varilla, horno mini-Massmann u horno de grafito. El horno propiamente dicho es un tubo de grafito de 9 mm de largo y de 3 mm de diámetro, interiormente recubierto por una película de pirografito que reduce la porosidad de la varilla.

El horno de grafito está construido enteramente con grafito de alta densidad y recubierto interiormente por una fina capa de grafito pirolítico. Con éste dispositivo se incrementa la sensibilidad en la determinación de elementos metálicos, en especial de aquéllos que forman compuestos poco disociados en la llama. Un esquema simple de este horno es el que se presenta en la Fig. 18.

Para el empleo del horno de grafito existe una secuencia programática de temperatura y tiempo, que se logra controlando la potencia entregada al horno en un orden establecido.

Primeramente las soluciones acuosas deben secarse aproximadamente a 100°C, evaporando el disolvente; obtenida la sal seca se aumenta la

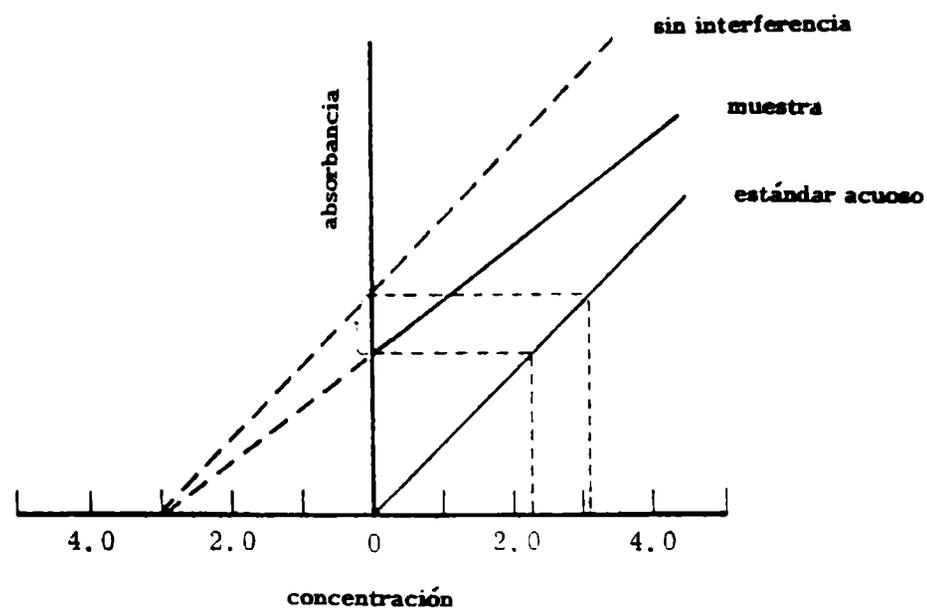


Figura 17.- Método de adiciones estándar

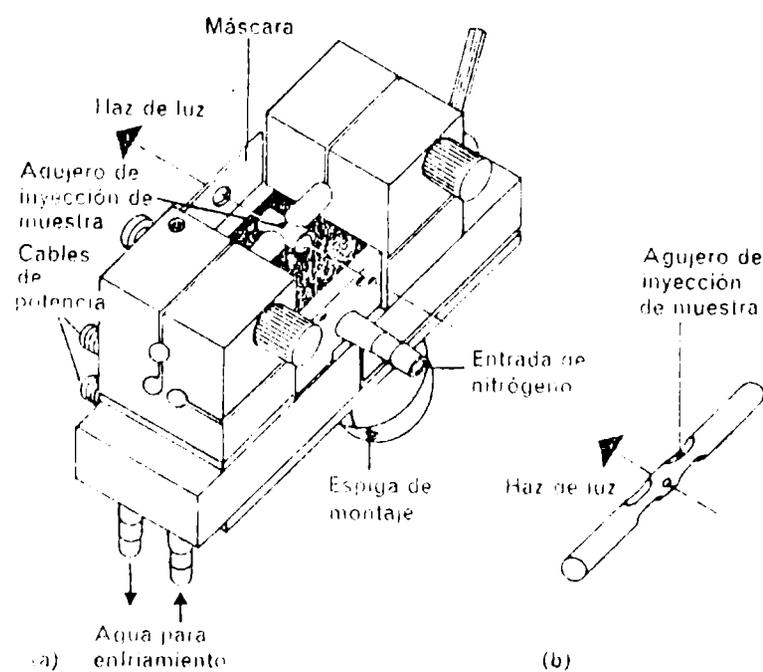


Figura 18.- Atomizador de varilla de carbón: a) versión actual y b) forma primera

temperatura para eliminar la mayor parte de los componentes volátiles de la matriz. Esta preatomización debe realizarse cuidadosamente controlando el tiempo y la temperatura de manera de evitar la atomización del analito. Finalmente se eleva la temperatura para provocar la atomización del elemento que se está determinando.

Los controles que deben realizarse durante el aumento de la temperatura para los tres procesos básicos son el secado, la carbonización y la atomización, en un programa común de calentamiento en horno de grafito.

El aumento de temperatura a aplicar deberá ser convenientemente determinado en forma previa y deberá realizarse lentamente para poder controlar los procesos que tienen lugar. La temperatura óptima programada dependerá fundamentalmente de las características químicas del elemento y de la matriz de la muestra. Resulta ventajoso emplear períodos largos de calentamiento para el secado y un rápido proceso de carbonización aumentando en tiempos justos la temperatura de atomización.

Los períodos y los tiempos de calentamiento se pueden observar en la figura 19.

El tiempo de calentamiento es particularmente un factor de importancia en el proceso de atomización para obtener buenos resultados. Una entrega rápida de energía durante un corto tiempo en la atomización provoca un aumento en la sensibilidad de la detección.

La entrega de energía de atomización durante largo tiempo permite la determinación de muchos elementos refractarios, advirtiéndose que se logra un buen pico cuando el tiempo de atomización es de 5 a 6 segundos.

Con un mismo tubo de grafito puede realizarse un número grande de determinaciones y es posible además determinar elementos que son volátiles a temperaturas inferiores al punto de volatilización de la matriz. Los equipos modernos están equipados con un sensor de temperatura acoplado a un sistema de calentamiento mediante un alambre de tungsteno y un sistema de realimentación de potencia. A medida que la temperatura del tubo aumenta se eleva la temperatura del alambre de tungsteno; por lo tanto la resistencia aumenta y cambiará la corriente en el circuito puente del que forma parte. El circuito puente forma parte del amplificador de realimentación, el que durante la etapa de atomización permite un pasaje máximo de corriente hasta alcanzar la temperatura de trabajo deseada; en ese momento el circuito de realimentación corta la corriente a un nivel lo suficientemente justo como para mantener la temperatura de atomización elegida.

Cuando la temperatura de atomización para un elemento dado es muy baja, la sensibilidad se reduce; sin embargo una vez que se llega al umbral de la temperatura de atomización la elevación de la temperatura no incide sobre los resultados analíticos. Todos los elementos proporcionan un gráfico de la absorbancia en función de la temperatura (Fig. 20), que presenta una extensa porción horizontal; por lo tanto los resultados analíticos que se obtienen son aproximadamente similares, por encima de la temperatura de atomización.

A causa de la muy rápida elevación de la temperatura, las

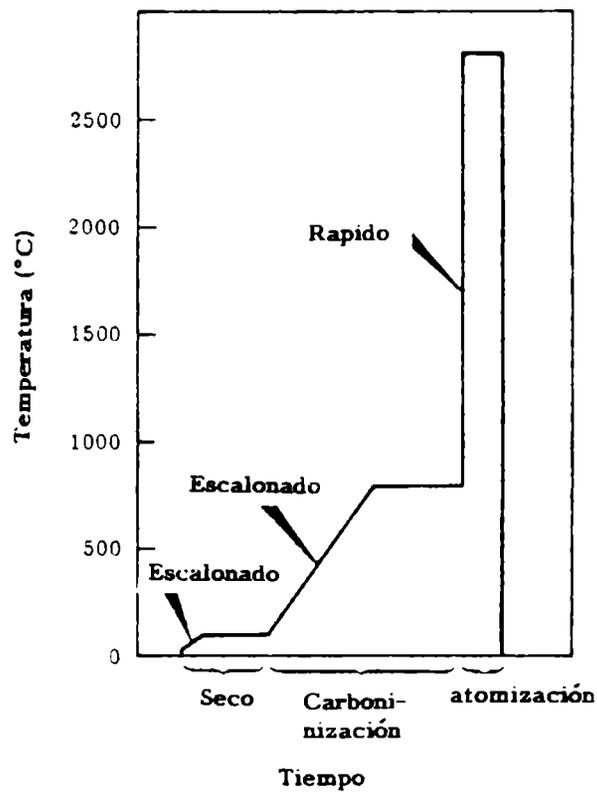


Figura 19.- Programa de horno de grafito

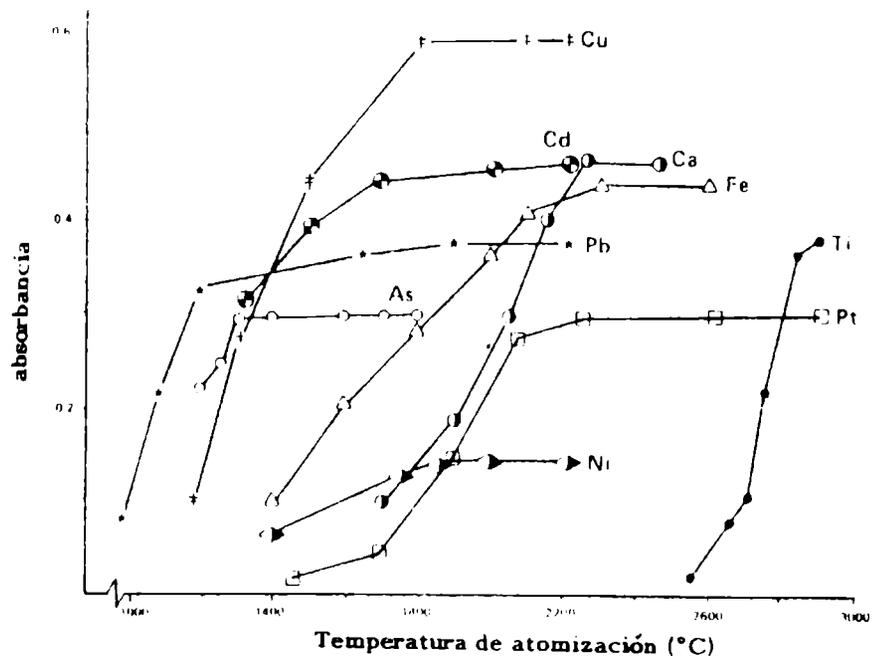


Figura 20.- Curvas de absorbanza en función en función de la temperatura de atomización para algunos elementos

temperaturas de atomización a las que se alcanzan sensibilidades óptimas son mucho menores que las que se necesitaban en los hornos de diseños antiguos. El níquel por ejemplo está totalmente atomizado a 2000°C y aún un elemento semirefractario como el platino no requiere más de 2300°C. El titanio, que a menudo es reconocido como el elemento más refractario, puede ser determinado fácilmente a 2900°C. Tanto el hierro como el arsénico pueden determinarse simultáneamente fijando la temperatura de atomización en 2200°C.

SISTEMA DE DETERMINACION DE MERCURIO POR VAPOR FRIO

El problema de la **determinación de mercurio en niveles de trazas** ha tomado una importancia creciente desde el punto de vista de los problemas de la contaminación del medio. Para ello el uso de la absorción atómica convencional está limitado por el bajo límite de detección y sensibilidad. La aplicación del método de determinación de mercurio por vapor frío permite detectar y determinar cuantitativamente hasta un nanogramo (10^{-9} g).

La aplicación de la técnica de reducción del mercurio asociada a la espectrofotometría de absorción atómica para obtener átomos en estado fundamental fue descrita por primera vez por Poluektov y colaboradores, pero esta reacción ya había sido aplicada por otros investigadores para separar el mercurio de materiales orgánicos e inorgánicos con el objeto de concentrarlo y determinarlo cuantitativamente por métodos convencionales de análisis.

El **fundamento** del método de determinación de mercurio se basa en la reducción de soluciones del metal al estado elemental por medio de cloruro estannoso. La alta tensión de vapor del mercurio produce una atmósfera gaseosa que es forzada a pasar a través de una celda situada en el camino de la luz de resonancia proveniente de la lámpara de cátodo hueco y dirigida al espectrómetro para su medida.

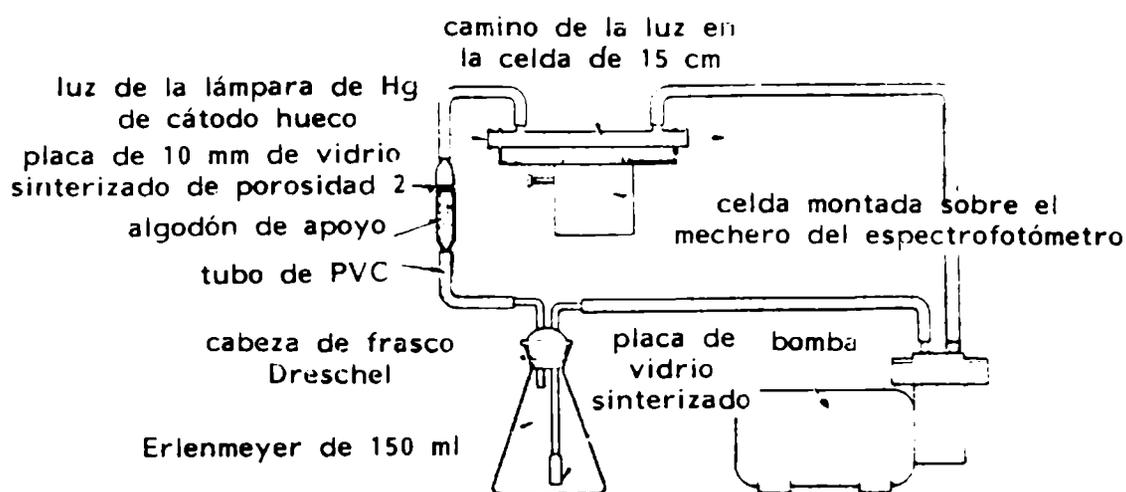


Figura 21.- Sistema para la determinación de mercurio por vapor frío

Las celdas en el sistema de producción de vapor frío son de dos tipos: de rama abierta con expulsión al aire de los vapores, y un sistema cerrado con circulación forzada. En el primer caso los vapores de mercurio se escapan al aire luego de la medida de la señal de absorción; en el segundo caso la medida se realiza cuando la lectura de la señal de absorción se hace constante, momento en el cual la concentración de mercurio en el flujo gaseoso es máxima. Este último sistema es un método de baja sensibilidad, donde la precisión puede ser afectada por dilución del mercurio en el flujo gaseoso.

En la Fig. 21 se muestra un esquema del sistema cerrado de determinación de mercurio por el método del vapor frío.

En forma general, en el procedimiento para determinación de pequeñas cantidades de mercurio que se encuentran en matrices orgánicas, se procede mineralizando la materia orgánica con ácido sulfúrico concentrado caliente. El producto de la digestión ácida es trasladado a un frasco Dreschel donde se reduce a mercurio elemental por agregado de cloruro estannoso. Inmediatamente se conecta el recipiente al sistema cerrado y el vapor de mercurio producido se recircula por medio de una bomba hacia la celda de absorción, midiendo la señal gráficamente. La operación se repite en las mismas condiciones con patrones y blanco de reactivos.

SISTEMA GENERADOR DE HIDRUROS

En la espectrofotometría de absorción atómica convencional la solución de la muestra es introducida en la llama en forma de niebla, mediante un nebulizador. Este tiene alrededor de 5 % de eficiencia en la formación de pequeñas gotitas, apropiadas para la atomización. La señal correspondiente a la absorción de los átomos que se encuentran en el camino de la luz es pobre. La misma puede mejorarse aumentando en algunos casos el límite de detección aprovechando la propiedad que presentan algunos elementos de formar hidruros volátiles a la temperatura ambiente, permitiendo determinar microcantidades de elementos tales como el arsénico.

El sistema generador de hidruros combina un número de ventajas respecto del método convencional, que se reflejan en la exactitud y especificidad en la determinación de dichos elementos en niveles de trazas.

Dentro de las ventajas que presenta este método se destaca el hecho que permite aislar al elemento de la matriz bajo la forma de hidruro volátil, con lo que se logra una mayor exactitud en la medida de pequeñas concentraciones de metales.

Uno de los elementos frecuentemente analizado por este método es el arsénico. En razón que se necesitan altas temperaturas para mantener el arsénico en estado de vapor y como generalmente se requiere determinar pequeñas cantidades, se hace necesario mejorar el límite de detección de 0,5 ppm. Holak aprovecha la formación del hidruro condensándolo a bajas temperaturas en una trampa sumergida en nitrógeno líquido. Posteriormente en un frasco Dewar el gas que se encuentra licuado se vaporiza haciéndolo

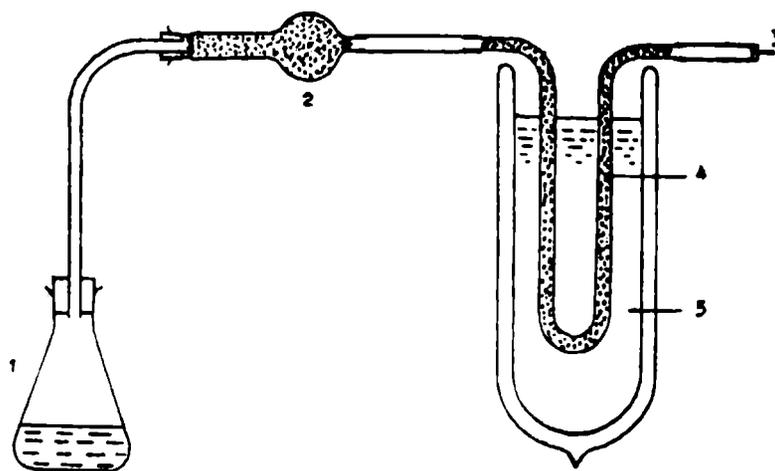


Figura 22.- Aparato generador de AsH_3 y trampa de nitrógeno líquido:

- (1) generador de AsH_3
- (2) cloruro de calcio
- (3) aguja
- (4) lecho de vidrio
- (5) nitrógeno líquido

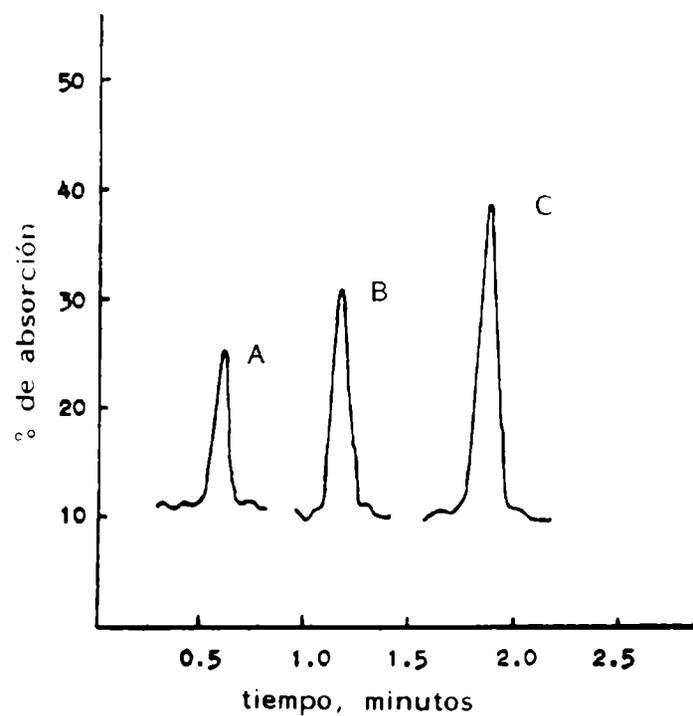


Figura 23.- Señales producidas por: (A) $0,5 \mu\text{g}$, (B) $1,0 \mu\text{g}$ y (C) $1,5 \mu\text{g}$ de arsénico

pasar hacia el mechero del espectrofotómetro de absorción atómica, registrando la señal gráficamente en función del tiempo. En las Fig. 22 y 23 se muestra el dispositivo empleado por Holak y las absorbancias registradas en función de la concentración de arsénico determinado por este método.

Los reductores que provocan la formación de hidruros son varios; los más empleados son cinc metálico, magnesio, cloruro estannoso, cloruro de titanio (III) etc. En la actualidad ha tenido amplia difusión el empleo de borhidruro de sodio por ser éste un reductor enérgico de acción inmediata dando como producto de reacción gas hidrógeno y un borano. Este se hidroliza rápidamente dando ácido bórico.

Otros elementos que pueden determinarse por el método generador de hidruros, además del arsénico, son selenio, antimonio, telurio, bismuto germanio y estaño.

Por lo general, en el sistema de producción de hidruros, después de obtenidos los productos gaseosos, los compuestos volátiles son arrastrados con hidrógeno o argón hacia la llama o hacia una celda de cuarzo calentada a la llama. Cuando el vapor de la muestra se atomiza la señal producida es registrada gráficamente y la altura del pico es proporcional a la concentración del metal en la muestra.

En la tabla siguiente se muestran los límites de detección de algunos elementos determinados por el sistema de generación de hidruros:

Elemento	Límite de detección absoluta (μg)	Detección límite en solución* ($\mu\text{g/l}^{-1}$)
As	0,003	0,15
Bi	0,005	0,25
Ge	0,200	10,00
Sb	0,005	0,25
Se	0,003	0,15
Sn	0,004	0,20
Te	0,005	0,25

* Basado en una solución muestra de 20 ml.

En la Fig. 24 se muestra un dispositivo generador de hidruros.

La determinación de muy bajas concentraciones de elementos por este método es resultado de la alta eficiencia en la producción de átomos en estado fundamental en un volumen grande de muestra en un corto tiempo.

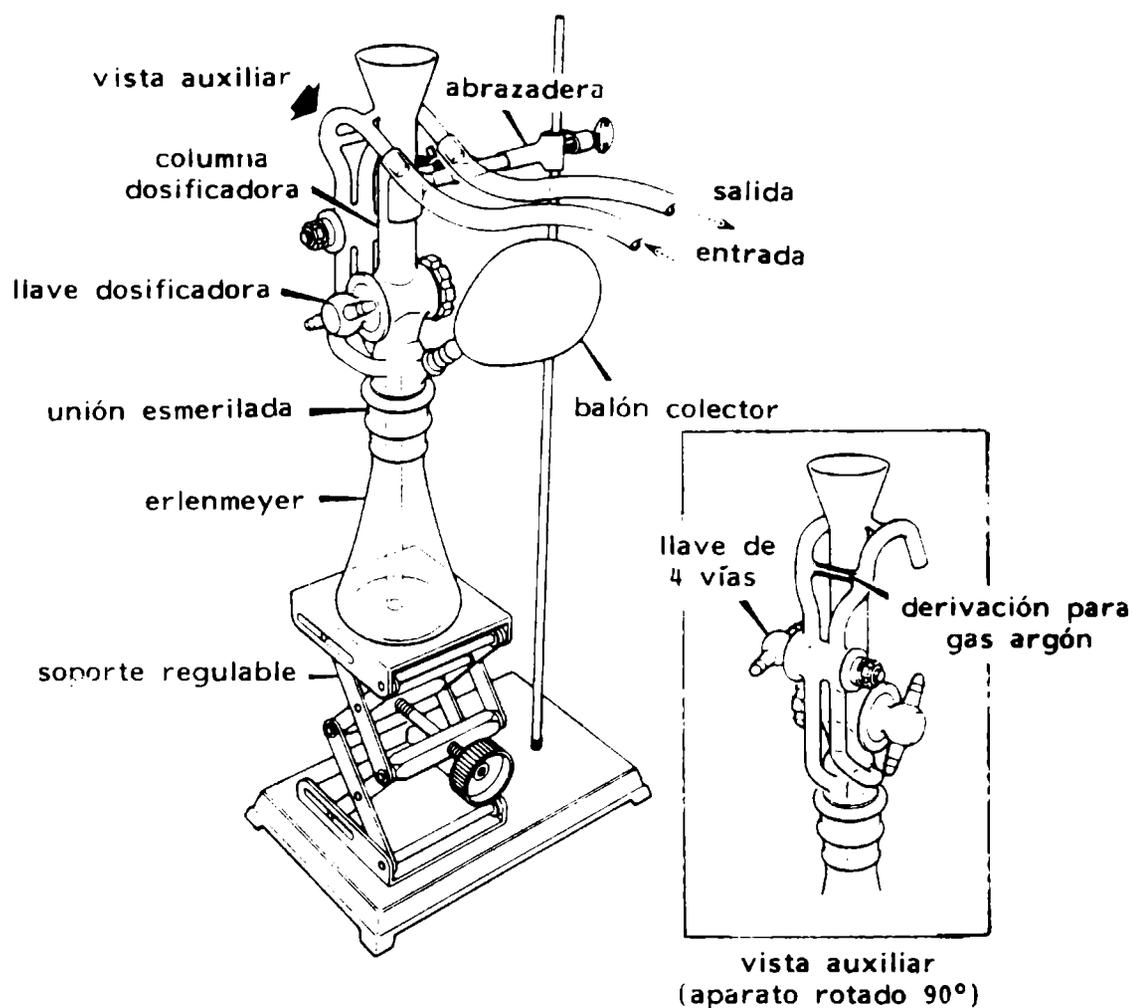


Figura 24.- Sistema cerrado para generación de AsH_3 con la finalidad de determinar arsénico por absorción atómica

La mayoría de los elementos determinados por este método en niveles de trazas tiene una gran importancia en prospecciones geológicas, en toxicología y estudios de contaminación del medio.

BIBLIOGRAFIA

- Beatty, R.D.- **Concepts, instrumentation and techniques in atomic absorption spectrophotometry.** Perkin-Elmer Corp. EE.UU., 1978.
- Cooke, P.- **Atomic absorption spectroscopy.** Pye Unicam Ltd., Gran Bretaña, 1969.
- Dean, J.A.- **Flame photometry.** McGraw Hill Book Co. Inc., EE.UU., 1960.
- Elwell, W.T., Gidley, J.A.F.- **Atomic absorption spectrometry.** The Mac

Millan Co, EE.UU., 1962.

Fernández, F.J.- Atomic absorption determination of gaseous hydrides utilizing sodium borohydride reduction. **Atomic Absorption Newsletter**, **12** (4): 93-97, 1973.

Fuwa, J., Valle B.L.- Cyanogen Flame emission and long pathlength atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta**, 35B: 657-661, 1980.

Headridge, J.B.- Determination of traces elements in metals by atomic absorption spectrometry with introduction of solid sample into furnaces: an appraisal. **Spectrochimica Acta**, 35B: 785-793, 1980.

Holak, W.- Gas-sampling technique for arsenic determination by atomic absorption spectrophotometry. **Anal. Chem.**, **41** (12): 1712-1713, 1969.

Kortyohann, S.R.- A history of atomic absorption spectroscopy. **Spectrochimica Acta**, 35B: 663-670, 1980.

Manning, D.C.- Non-flame methods for mercury determination by atomic absorption, a review. **Atomic Absorption Newsletter**, **9** (5): 97-99, 1970.

Manning, D.C.- A high sensitivity arsenic-selenium sampling system for atomic absorption spectroscopy. **Atomic Absorption Newsletter**, **10** (6): 123-124, 1971.

Pérez, A.M.- **Métodos fisicoquímicos de análisis**. URMO S.A., México, 1968.

Ramírez Muñoz, J.- **Atomic absorption spectroscopy and analysis by atomic absorption flame photometry**. Elsevier Publ. Co., Gran Bretaña, 1968.

Reynolds, R.J., Aldous, K.- **Atomic absorption spectroscopy; a practical guide**, Gran Bretaña, 1978.

Slavin, W.- **Atomic absorption spectroscopy**. The Perkin Elmer Co., Interscience Publishers, EE.UU., 1968.

Walsh, A.- **Atomic absorption spectroscopy, some personal recollections and specularions**. **Spectrochimica Acta**, 35B: 663-670, 1980.

Walsh, A.- **Atomic absorption spectroscopy, Stagnant or pregnant?**. **Spectrochimica Acta**, 35B: 643-652, 1980.

Walton, H., Reyes, J.- **Análisis Químico e instrumental moderno**. Ed. Reverté, España, 1978.

West, T.S.- **Endeavour**, **97**: 44-49, 1967.

Whiteside, P.J.- **An introduction to atomic absorption spectrophotometry**. Pye Unicam Ltd., Gran Bretaña, 1979.

Willis, J.B.- **Endeavour**, **117**: 106-111, 1973.

Zemansky, M.- **Temperaturas muy bajas y muy altas**. Ed. Reverté Mexicana, México, 1968.

**FORMULACION Y ELABORACION DE PINTURAS VINILICAS
PIGMENTADAS CON OXIDO DE HIERRO MICACEO**

C. A. Giúdice*

*** Carrera del Investigador del CONICET y Responsable del Area Planta Piloto del CIDEPINT.**

SUMMARY*

The objective of this paper was to establish the influence of both pigmentation level and average particle size of micaceous iron oxide on film permeability; two dry film thickness were considered.

Experimental paints were based on VYHD vinyl resin properly plasticized with 42 % chlorinated paraffin; micaceous iron oxide, micronized talc and high leafing aluminium were used as pigments.

Paint manufacture was made in a 3.3 liter jar ball mill whose operating conditions were previously optimized. Solids content in all cases was 50 % by weight.

Results show that the incorporation of micaceous iron oxide at low pigmentation level decreased slightly the film permeability; however, at high pigment volume concentrations (higher than critical pigment volume concentration) when micaceous iron oxide was added the film permeability increased significantly.

On the other hand, a higher dispersion time of the micaceous iron oxide (lower particle size) led to a diminution of the film permeability up to reach an optimum value; then the film permeability increased slightly.

Finally, it was demonstrated that both the average particle size of micaceous iron oxide and the dry film thickness influence the critical pigment volume concentration. A higher dry film thickness allows to formulate and elaborate paints with higher pigment volume concentrations and with greater particle size.

* Giúdice, C.A.- Formulation and elaboration of vinyl sealers pigmented with micaceous iron oxide. CIDEPINT-Anales, 157-173, 1990.

INTRODUCCION

El óxido de hierro micáceo es un mineral compuesto principalmente por óxido férrico que al estado de polvo fino presenta un color gris metálico característico [1]. Una observación microscópica permite visualizar la forma laminar de sus partículas, similar a la que exhibe la mica; este aspecto indujo al empleo del término "micáceo" [2, 3].

Las propiedades de las pinturas formuladas con este pigmento están vinculadas fundamentalmente con la especial forma de la partícula y con la inercia química. Cuando una pintura conteniendo óxido de hierro micáceo como pigmento se aplica sobre una superficie, las partículas se disponen en un plano paralelo al sustrato [4]. El pigmento ejerce así una acción protectora por efecto barrera (disminuye la permeabilidad al vapor de agua y a iones agresivos) y contribuye a proteger al ligante del efecto degradante de la radiación solar [5].

En este trabajo se estudia la influencia que tienen el nivel de pigmentación y el tamaño medio de partícula del óxido de hierro micáceo sobre la permeabilidad al vapor de agua, considerando dos espesores de película.

VARIABLES ESTUDIADAS

En servicio, una superficie pintada puede estar sometida a diferentes condiciones de exposición, tales como inmersión continua, humectación/secado alternados, acción de agentes contaminantes y de la luz, etc. [6].

En una primera etapa se debe seleccionar el ligante más adecuado al medio ambiente en el que estará expuesto el material y el pigmento más conveniente según el tipo de pintura a formular (anticorrosiva, intermedia o de terminación). Luego se debe establecer la relación pigmento/ligante óptima [7], dada la significativa influencia que esta variable ejerce sobre las propiedades de la pintura, y finalmente se debe determinar la tecnología de elaboración.

Para este estudio se seleccionó la resina vinílica VYHD (copolímero de cloruro de vinilo, 86 % y acetato de vinilo, 14 %) como material formador de película y óxido de hierro micáceo como pigmento fundamental de la formulación, a fin de obtener una pintura intermedia (sealer) apta para ser aplicada sobre el fondo anticorrosivo en un esquema destinado a proteger una superficie metálica en inmersión continua.

Las variables estudiadas fueron:

a) **Formulación.** Se seleccionaron seis concentraciones de pigmento en volumen (PVC): 30, 35, 40, 45, 50 y 55 %.

TABLA I

COMPOSICION DE LAS PINTURAS EXPERIMENTALES, g/100 g

Muestra.....	1	2	3	4	5	6
Oxido de hierro micáceo	42,7	46,8	50,6	53,8	56,8	59,5
Talco micronizado	10,6	11,7	12,6	13,5	14,2	14,9
Aluminio de alto "leafing"	2,1	2,3	2,5	2,7	2,9	3,0
Resina vinílica VYHD	34,7	30,3	26,4	23,0	19,8	17,0
Parafina clorada 42 %	8,5	7,5	6,5	5,6	4,9	4,2
Bentone 27	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Aditivos	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
PVC, %	30,0	35,0	40,0	45,0	50,0	55,0

b) Elaboración. En una primera etapa se emplearon ocho tiempos de dispersión (15 minutos y 1, 2, 3, 5, 8, 10 y 12 horas) con el objetivo de evaluar el diámetro medio de las partículas del óxido de hierro micáceo. Posteriormente, y con los resultados obtenidos en la etapa anterior, se seleccionó el tiempo de dispersión para cada formulación conducente a diámetros medios pre-establecidos (25, 28, 31, 34, 42 y 50 μm).

c) Aplicación. Se consideraron dos espesores de película seca: 50-60 y 100-110 μm .

COMPOSICION Y ELABORACION DE LAS PINTURAS

Las formulaciones incluidas en esta experiencia se presentan en la Tabla I. Algunas características del óxido de hierro micáceo se muestran en la Tabla II.

Se empleó una mezcla solvente constituida por 14,8 % de metil isobutil cetona, 17,6 % de acetato de Cellosolve, 17,6 % de acetato de n-butilo y 50,0 % de xileno. Las muestras tenían un contenido de sólidos de 50 % en peso.

La preparación se realizó elaborando en una primera etapa el vehículo e incorporando luego los aditivos, el agente espesante, el talco micronizado y el aluminio. La dispersión de los citados pigmentos se llevó a cabo en un molino de bolas de características operativas definidas en un trabajo previo [8]. El tiempo de dispersión de este premezclado fue establecido de modo de alcanzar un tamaño medio de partícula (determinado por fotomicroscopía) que no disminuyó sensiblemente cuando esta operación se extendió por un lapso mayor; este tiempo de dispersión osciló entre 15 horas (premezclado con menor concentración de pigmento en volumen) y 17 horas (muestras con mayor nivel de pigmentación).

Luego, se adicionó en la correspondiente jarra del molino el óxido de hierro micáceo y se extrajeron alícuotas a los tiempos de dispersión necesarios para alcanzar un diámetro medio de partícula de 25, 28, 31, 34, 42 y 50 μm .

ENSAYOS REALIZADOS

Determinación del diámetro medio de partícula. Para evaluar el grado de dispersión del óxido de hierro micáceo, se empleó la técnica de microscopía óptica [9]. Se calculó el diámetro medio para cada tiempo de dispersión mediante la expresión $D = \sum NiDi / \sum Ni$, donde Ni es el número de partículas de diámetro Di presentes en el sistema.

Evaluación de la permeabilidad de la película. El ensayo se llevó a cabo sobre películas libres usando el método Gardner [10]. Se determinó gravimétricamente la cantidad de agua que, a velocidad constante, permeó a través de la película a 25°C; finalmente esa cantidad de agua, se expresó por unidad de área y de tiempo.

TABLA II
CARACTERISTICAS DEL OXIDO DE HIERRO MICACEO

Propiedades físicas	Densidad	4,82 g.cm ⁻³
	Indice de absorción de aceite	20,3 g/100 g
Composición química	Oxido férrico	87,2 %
	Sílice	5,1 %
	Oxido de aluminio	3,1 %
	Oxido de magnesio	1,7 %
	Oxido de calcio	0,9 %

RESULTADOS

El análisis fotomicroscópico permitió determinar la distribución de tamaño de partícula del óxido de hierro micáceo en cada una de las muestras elaboradas y calcular posteriormente el valor del diámetro medio.

En general un diámetro medio más reducido estuvo asociado a un rango más amplio de distribución de tamaño lo que favorece la densidad de empaquetamiento de las partículas de pigmento en la película de pintura.

Con los valores correspondientes al diámetro medio de partícula del óxido de hierro micáceo, para cada concentración de pigmento en volumen y tiempo de dispersión considerados, se obtuvo el gráfico de la Fig. 1. En el mismo se observa una disminución rápida del tamaño de partícula en las primeras horas de dispersión y una reducción más atenuada en las horas subsiguientes. Un análisis más exhaustivo indica que tiempos de dispersión más altos que los considerados en este trabajo (superiores a las 12 horas) no afectarían sensiblemente el tamaño de partícula. Se observa además que para obtener un determinado diámetro medio de partícula se requiere un tiempo de dispersión mayor a medida que se incrementa la concentración de pigmento en la composición. Una excepción la constituye la pintura formulada con PVC 55 %, que requiere un tiempo más reducido que aquella con PVC 50 %. Esto último podría atribuirse a la menor viscosidad aparente que presenta una pintura cuando está formulada con PVC superior a la concentración crítica de pigmento en volumen (CPVC) y que por lo tanto conduce a un mayor grado de dispersión [11].

La permeabilidad de la película al vapor de agua en función del tiempo de dispersión (diámetro medio de partícula) del óxido de hierro micáceo, para cada uno de los valores de PVC considerados, se representa en las Fig. 2 y 3 (50-60 y 100-110 μm de espesor de película seca, respectivamente). También en dichas figuras se observa que la pintura formulada con PVC 55 % requiere menor tiempo de dispersión que aquella con PVC 50 % para alcanzar un similar diámetro medio de partícula, aunque presenta una permeabilidad significativamente más alta que esta última para igual espesor de película seca.

La permeabilidad de la película fue representada gráficamente en función de la concentración de pigmento en volumen para cada diámetro medio de partícula considerado (Fig. 4 y 5, 50-60 y 100-110 μm de espesor, respectivamente).

En la Fig. 6 se muestra la influencia del diámetro medio de partícula sobre la concentración crítica de pigmento en volumen, para cada uno de los espesores de película estudiados.

El análisis de los resultados permite inferir que para una pintura intermedia (en la que se requiere reducida permeabilidad al vapor de agua) formulada y elaborada con las materias primas empleadas, es conveniente para un espesor de película de 50-60 μm seleccionar una concentración de pigmento en volumen de 40-42 % y un diámetro medio de partícula de 31 μm (CPVC aproximadamente 48,3 %); para un espesor de 100-110 μm resultan más adecuados valores de PVC de 45-47 % y un tamaño medio de partícula

de 34 μm (CPVC aproximadamente 49,3 %). Corresponde señalar que entre las dos alternativas estudiadas, la menor permeabilidad por unidad de espesor de película se observa para el espesor 100-110 μm .

La influencia del espesor de película sobre la concentración crítica de pigmento en volumen resulta atribuible al efecto limitante que para alcanzar una elevada densidad de empaquetamiento presenta la superficie libre de pintura; este efecto limitante es más significativo en aquellas películas de espesor más reducido y tamaño de partícula más grande.

CONCLUSIONES

1. En general se observa una ligera reducción de permeabilidad cuando se incrementan los valores de PVC a bajos niveles de pigmentación, es decir que la incorporación de óxido de hierro micáceo disminuye la permeabilidad de la película. Para valores altos de PVC, superiores en la concentración crítica de pigmento en volumen, la permeabilidad se incrementa significativamente.

2. Con un tiempo de dispersión mayor (tamaño de partícula más reducido) disminuye la permeabilidad de la película, hasta alcanzar un valor óptimo; luego la permeabilidad se incrementa ligeramente.

3. El diámetro medio de la partícula de pigmento y el espesor de película seca influyen sobre el valor de la concentración crítica de pigmento en volumen de una pintura. Un espesor mayor permite formular y elaborar productos con PVC más altos y con tamaño de partícula más elevado.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Carter, E.V.- A new synthetic process for the manufacture of lamellar iron oxide pigment for use in anticorrosive coatings. J. Oil Col. Chem. Assoc., Wembley, Gran Bretaña, **71** (5): 132-133, 1988.
- [2] Bishop, D.M., Zobel, F.G.R.- Micaceous iron oxide paints. J. Oil Col. Chem. Assoc., Wembley, Gran Bretaña, **66** (3): 67-85, 1983.
- [3] Kishop, D.M.- Micaceous iron oxide pigments. J. Oil Col. Chem. Assoc., Wembley, Gran Bretaña, **64** (2): 57-74, 1981.
- [4] Cerutti, F.- Ossido di ferro micaceo. Una soluzione atossica contro la corrosione. Pitture e Vernice, Milano, Italia, **64** (1): 47-55, 1988.
- [5] Wiktorek, S., John, J.- Micaceous iron oxide in protective coatings. J. Oil Col. Chem. Assoc., Wembley, Gran Bretaña, **66** (6): 164-170, 1983.
- [6] Carter, E.- Prevenzione dalla corrosione con p.v. base ossido di ferro micaceo. Pitture e Vernice, Milano, Italia, **63** (7): 19-24, 1987.
- [7] Patton, T.C.- Paint Flow and Pigment Dispersion, 2nd Ed., Wiley and

- Sons, EE.UU., 184-202, 1966.
- [8] del Amo, B., Giúdice, C., Rascio, V.- Influence of binder dissolution rate on the bioactivity of antifouling paints. *J. Coatings Technology*, Philadelphia, EE.UU., **56** (719): 63-69, 1984.
 - [9] Patton, T.C.- *Pigment Handbook*, Wiley and Sons, EE.UU., vol. III, pág. 63-69, 1973.
 - [10] Gardner, H.A., Sward, G.G.- *Paint Testing Manual*, ASTM STP 500, Chapter 6.1, 1972.
 - [11] Shareef, K.M.A., Yaseen, M.- Rheological parameters of red iron oxide/alkyd paints: their dependence of pigment content and on solubility parameters of solvent. *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, Wembley, Gran Bretaña, **68** (6): 138-146, 1985.

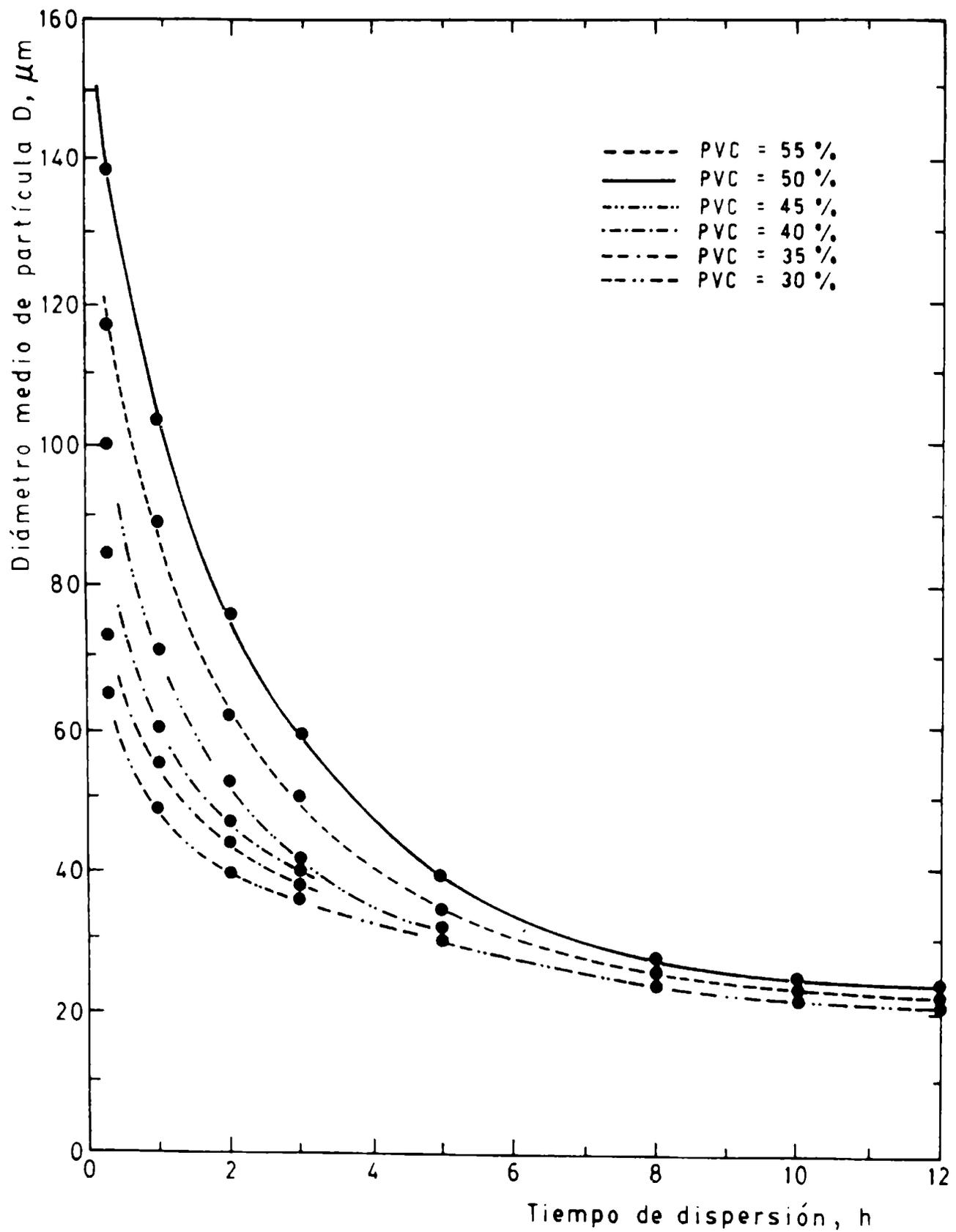


Fig. 1.- Diámetro medio de la partícula de óxido de hierro micáceo según el tiempo de dispersión.

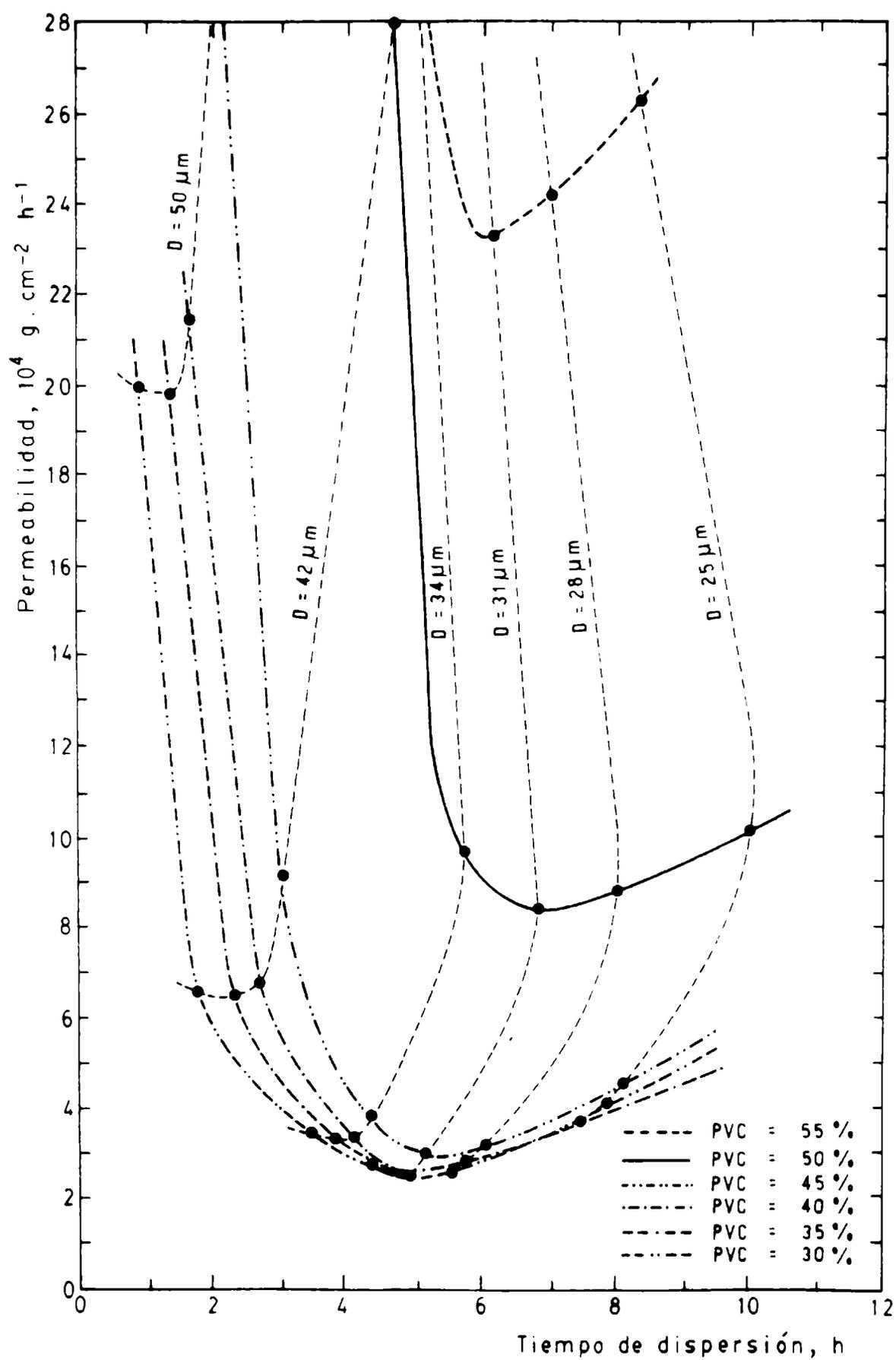


Fig. 2.- Permeabilidad de la película seca (50-60 μm de espesor) en función del tiempo de dispersión.

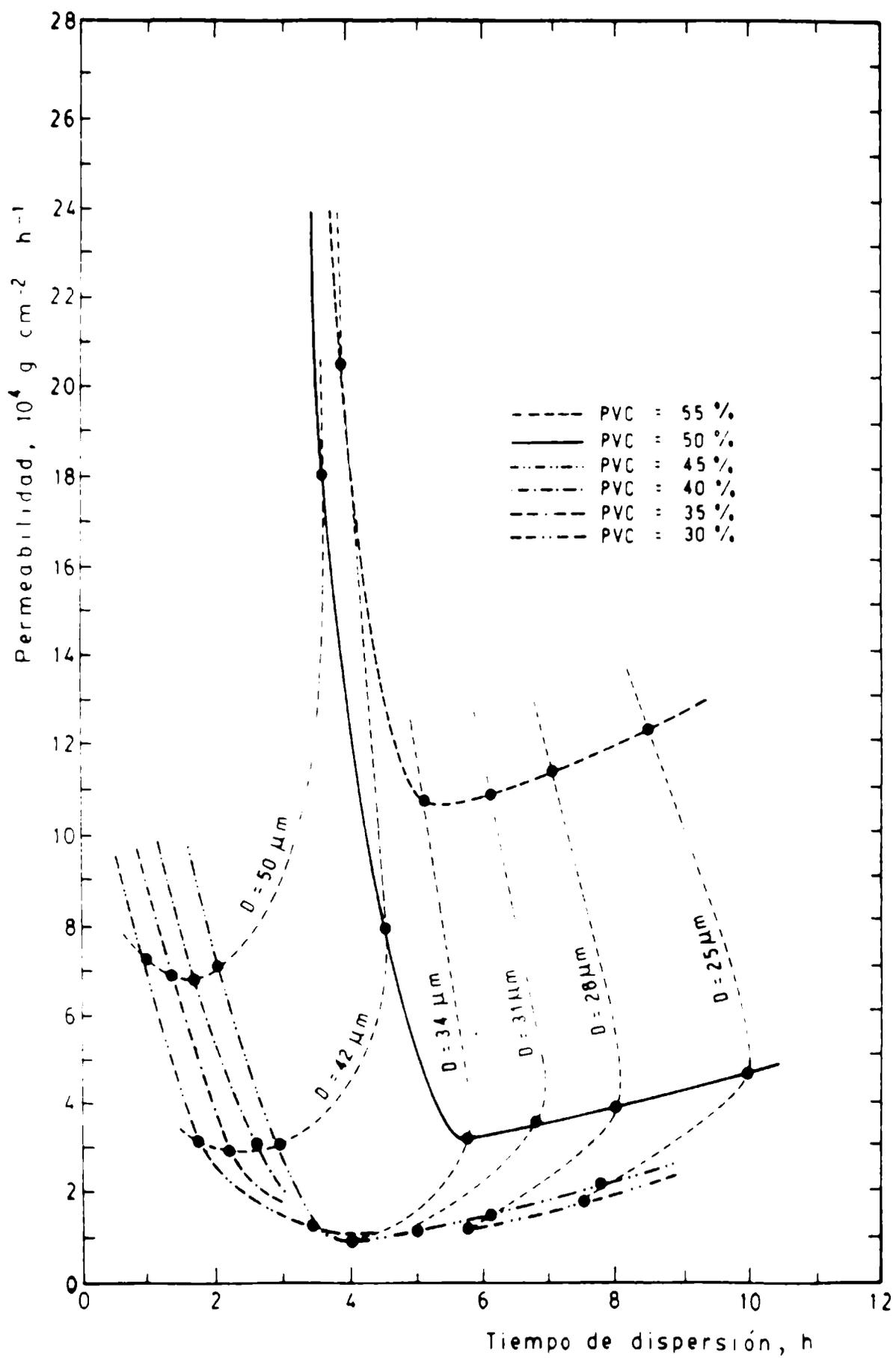


Fig. 3.- Permeabilidad de la película seca (100-110 μm de espesor) en función del tiempo de dispersión.

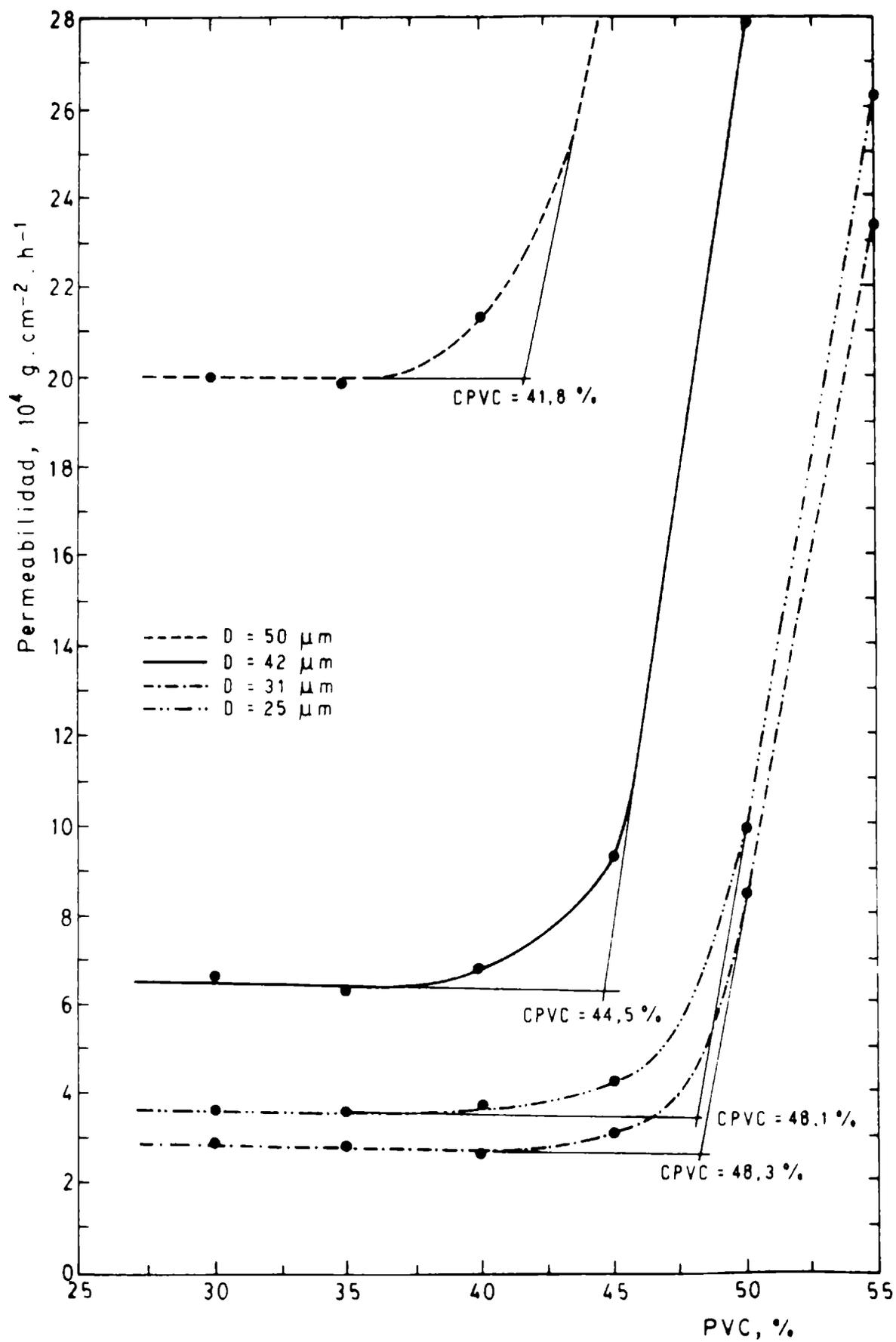


Fig. 4.-Permeabilidad de la película seca (50-60 μm de espesor) en función de la concentración de pigmento en volumen.

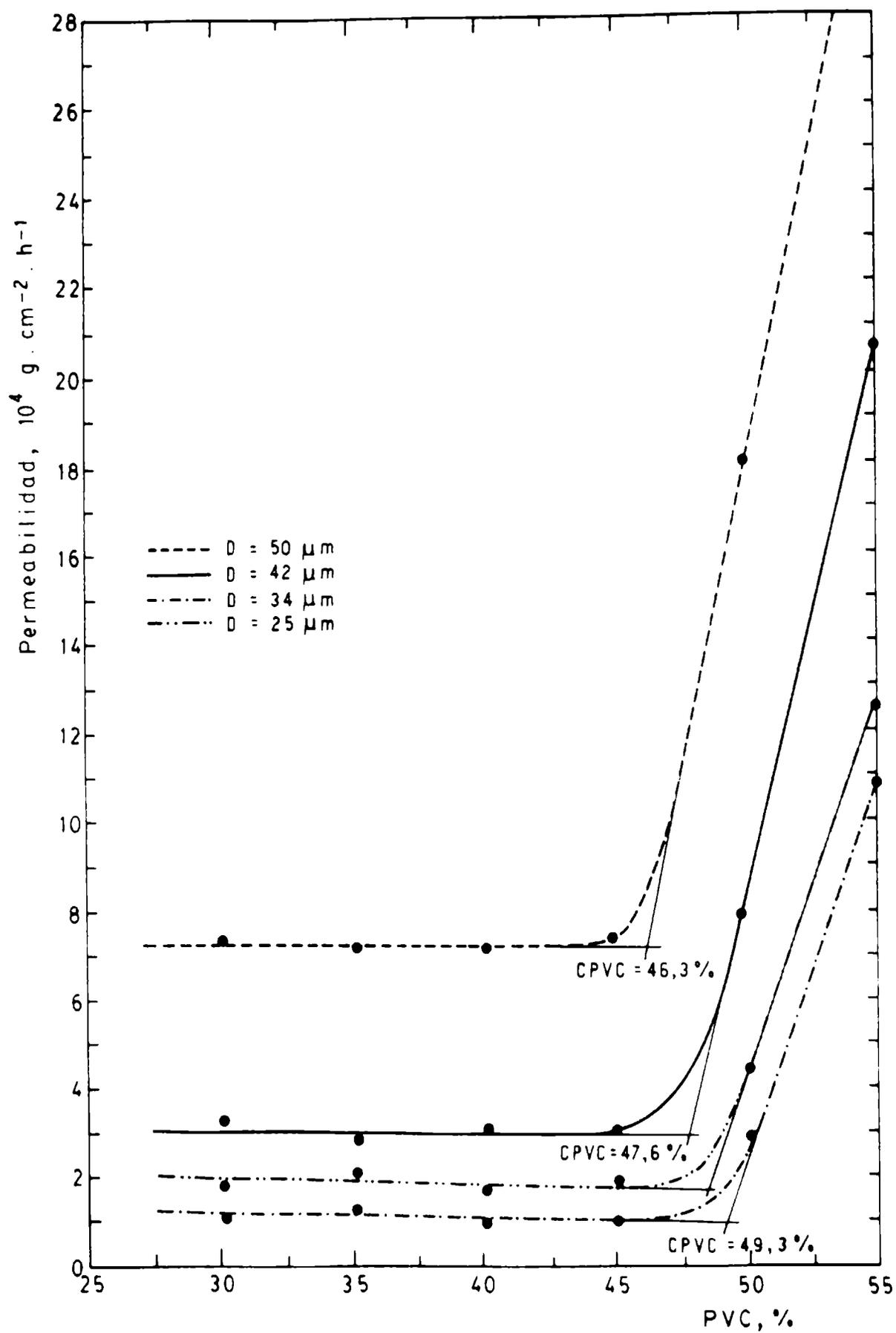


Fig. 5.- Permeabilidad de la película seca (100-110 μm de espesor) en función de la concentración de pigmento en volumen.

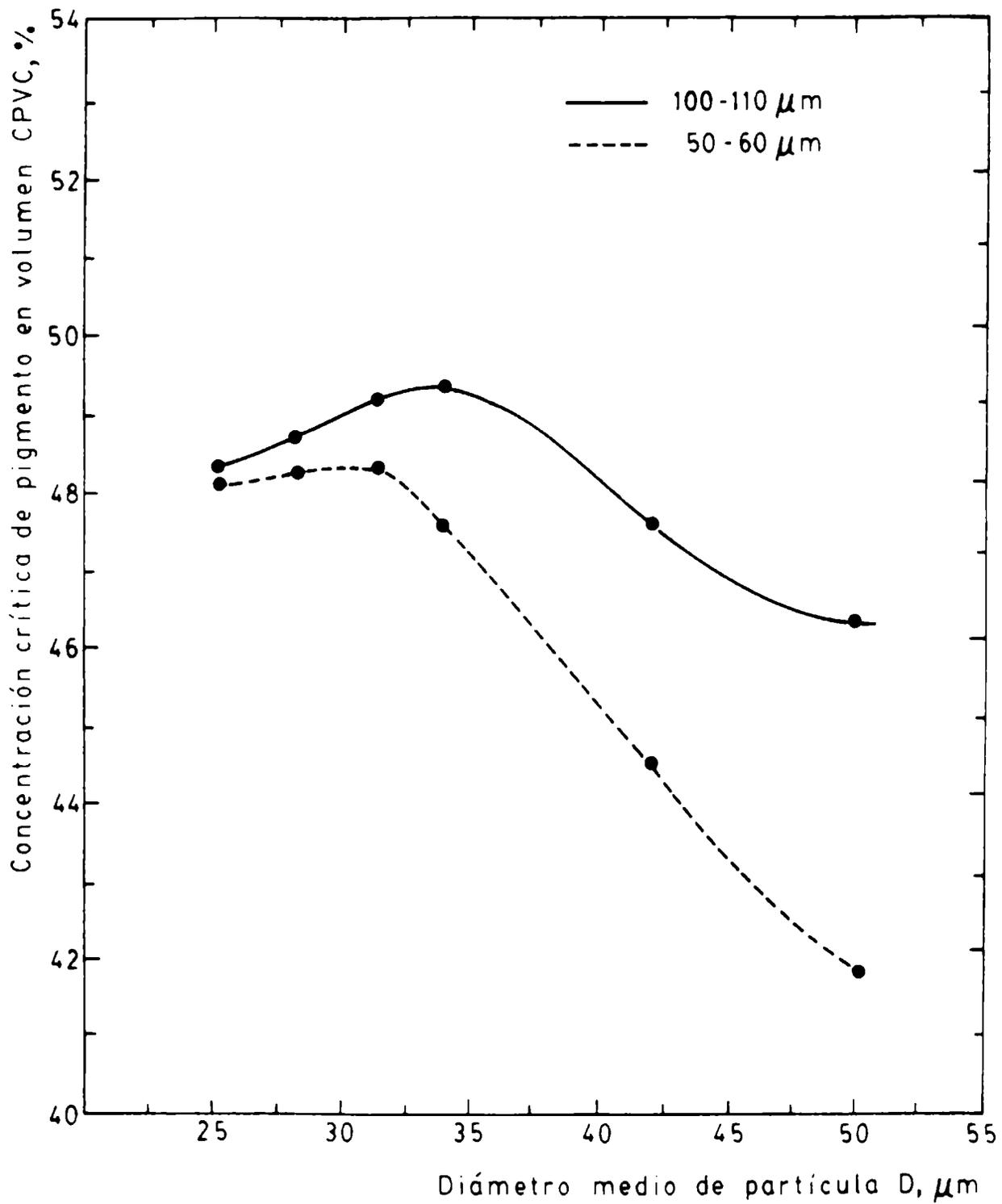


Fig. 6.- Concentración crítica de pigmento en volumen en función del diámetro medio de partícula del óxido de hierro micáceo.

**INFLUENCIA DE LA PIGMENTACION SOBRE LA CAPACIDAD
PROTECTORA DE PINTURAS INTERMEDIAS (SELLADORES)
CON OXIDO DE HIERRO MICACEO**

B. del Amo*, A. Di Sarli, C. Gervasi*****

- * Miembro de la Carrera del Investigador Científico del CONICET**
- ** Miembro de la Carrera del Investigador Científico de la CIC**
- *** Miembro de la Carrera de Personal de Apoyo de la CIC**

SUMMARY*

Micaceous iron oxide pigmented sealers are successfully used worldwide to improve the corrosion prevention characteristics of paint systems to be used on metallic structures exposed to highly aggressive environments.

This pigment has a characteristic metallic grey colour and a lamellar structure, closely related to mica (this justifies the term "micaceous" to describe the particle shape).

During paint application the flakes of the pigment overlapping themselves developing lamellar layers parallel to the substrate, giving a high barrier effect.

The aim of this work was formulating sealers based on chlorinated rubber binder and pigmented with micaceous iron oxide, able to be used in the protection of steel structures submerged in sea water. Variables studied were type of pigmentation (micaceous iron oxide alone or mixed with barytes and micronized talc) and pigment volume concentration.

Paints performance was established by using salt spray and electrochemical tests.

* del Amo, B., Di Sarli, A. and Gervasi, C.- Influence of pigmentation on protective capacity of sealers with micaceous iron oxide, CIDEPINT-Anales, 175-196 (1990).

INTRODUCCION

Las pinturas intermedias pigmentadas con óxido de hierro micáceo (OHM) son usadas a nivel mundial para proteger estructuras metálicas (puentes, instalaciones portuarias, embarcaciones, torres de transmisión de energía eléctrica, etc.) contra la corrosión cuando permanecen expuestas a la acción de ambientes agresivos tales como el marino y/o industrial [1-5].

Por definición el óxido de hierro micáceo posee una estructura similar a la de la mica, la cual es habitualmente empleada como extendedor en pinturas intermedias.

La protección ejercida por este pigmento se debe a una combinación entre la forma laminar y la alta inercia química de sus partículas. Durante la aplicación y secado de la película, las plaquetas del pigmento se solapan formando estratos laminares con su sección transversal más delgada aproximadamente paralela al sustrato [4-7]. Si la pintura está correctamente formulada, deberá ejercer una efectiva acción de barrera contra agentes generadores de la corrosión tales como agua, cloruro de sodio, dióxido de azufre, sales de amonio, etc. Además, la disposición del pigmento en capas laminares superpuestas aumenta la resistencia mecánica de la película y reduce la posibilidad de ampollado, cuarteado y/o agrietado [1-6].

El mineral usado en recubrimientos protectores debe contener como mínimo 85 % de Fe_2O_3 , poseer como máximo 0,1 % de sales solubles en agua y tener una estructura laminar totalmente desarrollada (γ - Fe_2O_3 , forma metaestable del óxido de hierro micáceo) [1, 3, 6].

Cuando se utiliza un pigmento con estas características y si la pintura ha sido correctamente formulada, elaborada y aplicada con un espesor adecuado, puede esperarse un prolongado y eficiente poder protector. Sin embargo, si el pigmento incluye partículas de forma granular, éstas pueden generar caminos directos que favorecen la rápida penetración de agua y contaminantes hasta el sustrato, provocando fallas del recubrimiento en muy corto plazo [6].

Otra variable que debe tenerse en cuenta para asegurar la baja permeabilidad de la película de pintura es la relación pigmento/ligante, porque afecta otras propiedades de la película tales como resistencia a la tracción, cohesión, brillo y aspecto general de la misma. Una adecuada combinación de estas propiedades en una pintura aplicada sobre una superficie de acero establece su efectividad contra la corrosión.

En la práctica, diferentes condiciones de exposición y tipo de pintura determinan los niveles de pigmentación requeridos (pinturas de fondo o anticorrosivas, pinturas intermedias o selladores, pinturas de terminación) y los pigmentos a emplear.

Para el caso de los selladores considerados en este trabajo, numerosas investigaciones indican que niveles de concentración de pigmento en volumen (PVC) del orden de 25 a 45 % pueden resultar efectivos, dependiendo de las características del ligante utilizado.

Si el producto a obtener debe ser resistente a la humedad, agua y contaminantes del medio se debe establecer el valor de PVC óptimo para cum-

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

	1	2	3	4	5	6	7	8
Oxido de hierro micáceo.....	41,5	53,5	45,9	59,3	50,0	64,8	55,0	69,5
Barita.....	7,0	--	7,6	--	8,2	--	9,2	--
Talco micronizado.....	3,5	--	3,8	--	4,1	--	4,6	--
Caucho clorado grado 20.....	33,6	32,7	29,9	28,5	26,4	24,6	21,8	21,4
Parafina clorada 42 %.....	14,4	13,9	12,8	12,2	11,3	10,6	9,4	9,1
PVC, %.....	25,0	25,0	30,0	30,0	35,0	35,0	40,0	40,0

* Mezcla solvente: Solvesso 100/aguarrás mineral, relación 4/1 en peso.

Contenido de "castor oil": 1,0 % en peso con respecto a la pintura.

plir dicha finalidad, el que debe estar por debajo de la concentración crítica de pigmento en volumen (CPVC) [8, 9]. Por encima de este valor, aparece un déficit de ligante que provoca el aumento de la permeabilidad de la película.

El caucho clorado, adecuadamente plastificado, reúne excelentes propiedades para la elaboración de pinturas que deban poseer baja permeabilidad al agua y elevada inercia química. Por tal motivo, caucho clorado grado 20 fue seleccionado para la formulación de las pinturas intermedias consideradas en este trabajo.

VARIABLES ESTUDIADAS

Pigmento

Las muestras se elaboraron con óxido de hierro micáceo como pigmento único o en mezclas con barita y talco micronizado. El contenido de OHM fue de 80 ó 100 % en peso respecto del total de pigmento (Tabla I).

Concentración de pigmento en volumen (PVC)

El empleo de una concentración óptima de pigmento permite que la película seca adquiera máxima resistencia al ingreso de agua e iones, es decir, máximo efecto barrera. Las concentraciones de pigmento en volumen consideradas en este trabajo fueron 25, 30, 35 y 40 %.

PARTE EXPERIMENTAL

Preparación de las pinturas

Las muestras se elaboraron en un molino de bolas de porcelana de 3,3 litros de capacidad total, ajustando sus condiciones operativas para lograr una buena dispersión de los pigmentos [10]. Las características físicas y químicas del óxido de hierro micáceo empleado se indican en la Tabla II.

El vehículo se preparó incorporando el caucho clorado a la mezcla solvente en forma lenta y con agitación; luego se adicionó el plastificante (parafina clorada 42 %). En una etapa preliminar, con el vehículo citado se cargaron las ollas del molino agregándose talco y barita (pinturas 1, 3, 5 y 7) dispersando la mezcla durante 24 horas. Luego se agregó OHM y se obtuvieron muestras a los 15, 120, 150, 180, 210 y 240 minutos, con el fin de establecer el tiempo de dispersión óptimo.

En el caso de las muestras con óxido de hierro micáceo como único

TABLA II

**CARACTERISTICAS FISICAS Y QUIMICAS DEL OXIDO
DE HIERRO MICACEO**

Color	Gris oscuro
Densidad absoluta a 20°C.....	4,82 g.cm ⁻³
Absorción de aceite.....	20,30 %
Materias volátiles.....	no contiene
Composición química % :	
Fe ₂ O ₃	87,20
SiO ₂	5,10
Al ₂ O ₃	3,10
MgO.....	1,70
CaO.....	0,90

pigmento (pinturas 2, 4, 6 y 8) éste fue incorporado a las ollas del molino junto con el vehículo y dispersado durante los lapsos indicados más arriba.

Realizada la operación descripta y una vez establecido el tiempo de dispersión adecuado, que fue de 180 minutos, se prepararon las muestras definitivas.

Para otorgar características tixotrópicas al producto y evitar la sedimentación de los pigmentos, se utilizó aceite de ricino hidrogenado ("castor oil") [11]. Este se incorporó a la pintura en forma de gel, empleando un equipo de alta velocidad, luego de completada la dispersión de los pigmentos. Dicho gel se preparó activando el "castor oil" en Solvesso 100 (15 % en peso) mediante la aplicación de un esfuerzo de corte hasta alcanzar una estructura coloidal estable, trabajando a una temperatura de 40-50°C.

ENSAYOS REALIZADOS

Color de la película

Habitualmente, la determinación del color de una película de pintura se realiza por comparación visual frente a colores patrones (cartas de colores o muestras tipo); sin embargo, este método da lugar a frecuentes discrepancias debido a la influencia del operador actuante. Por tal motivo, en este trabajo se adoptó un método de medición más exacto empleando un colorímetro Gardner y fijando las características de la fuente de iluminación y las condiciones de exposición y observación. De esta manera se establecieron parámetros reproducibles, existiendo una relación directa entre éstos y el color dado.

El colorímetro Gardner es de alta sensibilidad (cumple con las especificaciones de la Commission Internationale de l'Eclairage) y está dotado de tres escalas; se definen, previa calibración con un patrón, los valores triestímulo X, Y, Z por lectura directa. Las pinturas se ensayaron después de ser aplicadas sobre chapas de acero (arenadas y desengrasadas) y dejando secar durante 48 horas en ambiente de laboratorio ($20 \pm 2^\circ\text{C}$).

Con el propósito de evitar una dispersión excesiva del pigmento, que podría reducir tanto el tamaño de partícula como para hacerle perder el carácter laminar, se determinó el color de la película transcurridos los tiempos de dispersión ya citados (entre 120 y 240 minutos), tomando como referencia el color de las pinturas dispersadas durante 15 minutos [12]. Un cambio del mismo hacia el rojo fijó el límite del proceso de dispersión.

Determinación de la concentración crítica de pigmento en volumen (CPVC)

En la formulación de pinturas, la concentración de pigmento en volumen (PVC) tiene un efecto importante sobre sus propiedades, debiéndose resaltar lo siguiente:

a) A medida que aumenta dicha concentración, se reduce la tendencia al ampollamiento cuando la película está en contacto con un electrolito.

b) Simultáneamente se reduce el brillo y se mejora la adhesión entre capas.

c) Hasta un determinado valor, el aumento del contenido de pigmento en volumen no afecta la permeabilidad ni influye sobre la corrosión del metal base. Para valores mayores, la permeabilidad aumenta significativamente y, como consecuencia de ello, se ven facilitados los procesos de corrosión del metal subyacente.

Lo expuesto en el punto c) significa que para cada material formador de película existe una concentración de pigmento en volumen crítica, con la cual se logra un adecuado equilibrio del conjunto de propiedades mencio-

nadas [13].

Para establecer la concentración crítica de pigmento en volumen, tanto de las pinturas pigmentadas con óxido de hierro micáceo como de aquéllas en las que se emplearon extensores, se realizó la determinación del brillo de la película de las diferentes muestras.

Las pinturas experimentales fueron aplicadas con pincel sobre paneles de acero SAE 1020 de 15 x 15 x 0,2 cm, arenados hasta el grado Sa 2½ (norma SIS 05 59 00/67). El espesor de película seca fue de 40 ± 5 μm por capa aplicada.

Las probetas se dejaron secar durante 24 h a $20 \pm 2^\circ\text{C}$, colocándolas en un desecador para evitar el depósito de polvo atmosférico sobre la superficie.

Las medidas de brillo se hicieron con un Hunter Lab Glossmeter y ángulo de incidencia de la luz de 60° . Las determinaciones se efectuaron sobre diferentes zonas de la superficie pintada, promediándose los resultados obtenidos.

Resistencia a la niebla salina

Para este ensayo se emplearon chapas de acero SAE 1020 doble decapadas, de 7 x 18 x 0,2 cm, de la siguiente composición porcentual, en peso: C, 0,28; Si, 0,02; Mn, 0,58; S, 0,03; P, 0,03; resto Fe. La superficie fue arenada al grado Sa 2½ (norma SIS 05 59 00/67).

Las chapas arenadas se desengrasaron con tolueno y sobre ellas se aplicaron con pincel las pinturas experimentales, con un espesor promedio de película seca de 40 ± 5 μm . El espesor se midió con corrientes de Foucault empleando como referencia una chapa de acero desnuda y patrones de espesor conocido. Después de 48 horas de secado, las probetas se colocaron en una cámara de niebla salina según lo especificado en la norma ASTM B 117/79, sometiéndolas a pulverización continua con solución de cloruro de sodio al 5 % y con una temperatura de 35°C . Los paneles fueron observados luego de 300, 500, 1000 y 1500 horas de ensayo.

Ensayos electroquímicos

Chapas de acero SAE 1020 de 15 x 8 x 0,2 cm, con igual composición, preparación superficial, forma de pintado, almacenamiento y medida de espesores que las empleadas en los ensayos anteriores se recubrieron con las pinturas cuyas formulaciones se indican en la Tabla I, utilizando un extensor de acero inoxidable.

a) Celdas electroquímicas

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

El área geométrica de cada celda fue 13,85 cm².

Se empleó como electrodo auxiliar una barra de grafito de área geométrica ca. 20 cm² y como referencia un electrodo de calomel saturado (ECS).

b) Electrolito

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

c) Medidas electroquímicas

En las celdas de cada chapa y a diferentes tiempos de inmersión se realizaron las lecturas del potencial de corrosión (E_{corr}) con un multímetro digital KEITHLEY Mod. 177 Microvolt. El módulo de impedancia |Z| y el ángulo de fase (ϕ) fueron medidos, en el potencial de corrosión, a frecuencias entre 5 y 5 x 10⁵ Hz, usando un medidor del vector impedancia Hewlett Packard 4800 A. La temperatura del agua de mar artificial se mantuvo entre 20 y 22°C a lo largo de todo el ensayo.

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

RESULTADOS Y DISCUSION

Color de la película

Con los valores triestímulo X, Y, Z obtenidos para cada caso, se calcularon las coordenadas xy, como así también los índices de luminosidad (L) y cromáticos (a,b) [14, 15].

En base a estos tres últimos (L, a, b) se hallaron las variaciones ΔL, Δa y Δb para distintos tiempos de dispersión, tomando como referencia los datos obtenidos al comienzo de la dispersión (15 minutos). Los valores obtenidos aparecen en la Tabla III.

De acuerdo a su signo, la interpretación del significado físico del cambio de los índices de luminosidad y cromáticos es la que se detalla a continuación:

- +ΔL más claro
- ΔL más oscuro
- +Δa más rojo (menos verde)
- Δa más verde (menos rojo)
- +Δb más amarillo (menos azul)
- Δb más azul (menos amarillo)

En la citada Tabla III se observa que el incremento del índice cromático a no resulta importante hasta los 180 minutos de dispersión. Pasado dicho lapso, en la pintura 4 (PVC 30 %), Fig. 1, las partículas del OHM con un Δa de 0,77 mantienen una orientación laminar.

En cambio, para 210 minutos el cambio de color es significativo llegando, en el caso de la mencionada pintura 4, a alcanzar un valor de Δa de

TABLA III
VARIACION DE LOS INDICES DE LUMINOSIDAD Y CROMATICOS
CON EL TIEMPO DE DISPERSION

Pintura..	1	2	3	4	5	6	7	8
Tiempo de dispersión: 120 minutos								
ΔL	0,69	0,58	0,75	0,86	0,99	1,07	1,01	1,10
Δa	0,57	0,59	0,62	0,65	0,65	0,68	0,71	0,73
Δb	-0,66	-0,68	-0,76	-0,99	-0,96	-1,04	-0,98	-1,07
Tiempo de dispersión: 150 minutos								
ΔL	0,59	0,63	0,64	0,92	0,98	1,15	1,10	1,12
Δa	0,62	0,66	0,65	0,69	0,67	0,72	0,80	0,85
Δb	-0,71	-0,70	-0,79	-0,95	-0,92	-1,01	-1,04	-1,06
Tiempo de dispersión: 180 minutos								
ΔL	0,69	0,65	0,80	1,05	1,15	1,18	1,19	1,07
Δa	0,68	0,67	0,68	0,73	0,76	0,78	0,82	0,87
Δb	-0,67	-0,75	-0,87	-1,17	-0,99	-1,07	-1,01	-1,04
Tiempo de dispersión: 210 minutos								
ΔL	0,87	1,15	1,21	1,35	1,25	1,49	1,53	1,55
Δa	2,75	2,89	3,20	3,32	3,39	3,44	3,61	3,59
Δb	-0,79	-0,88	-1,17	-1,38	-1,15	-1,28	-1,31	-1,37
Tiempo de dispersión: 240 minutos								
ΔL	1,47	1,91	1,86	1,98	2,03	2,15	2,08	2,21
Δa	4,82	5,31	5,41	5,52	5,82	5,40	6,29	6,31
Δb	-1,36	-1,59	-1,61	-1,52	-1,41	-1,62	-1,65	-1,70

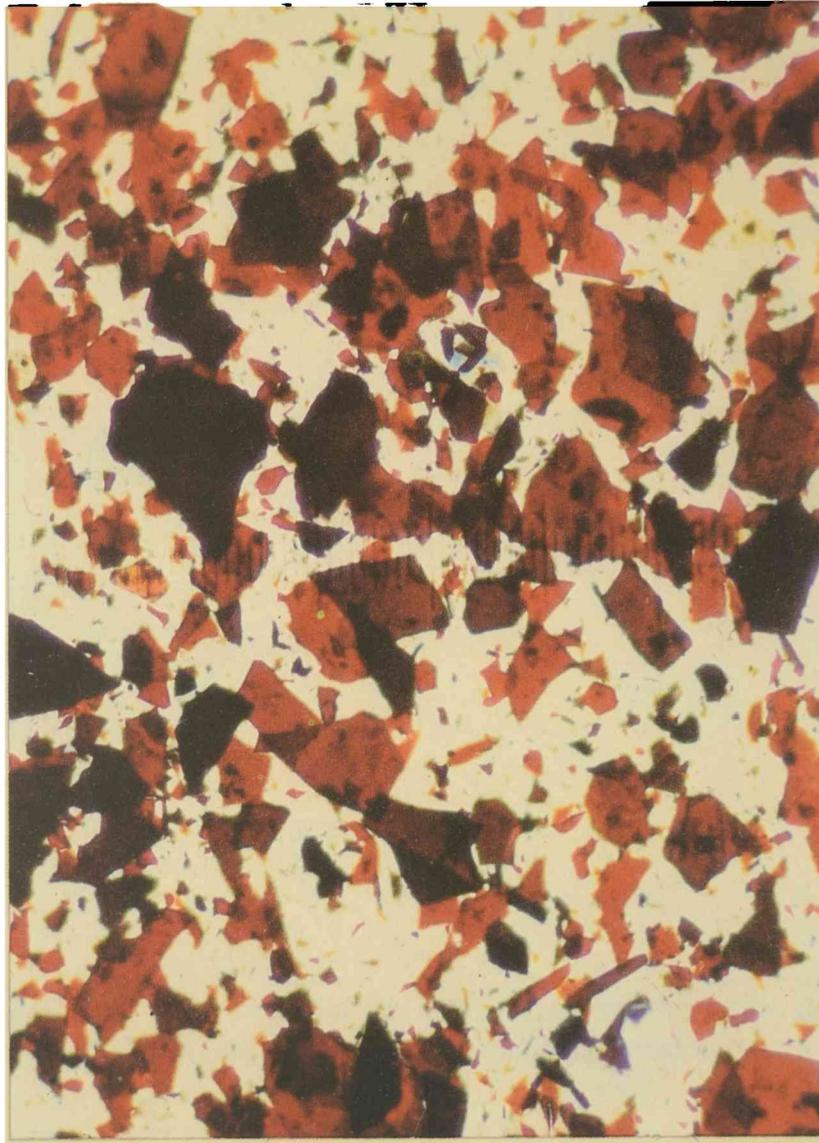


Figura 1.- Fotomicroscopía óptica bajo luz transmitida de la pintura 4, luego de 3 horas de dispersión del óxido de hierro micáceo

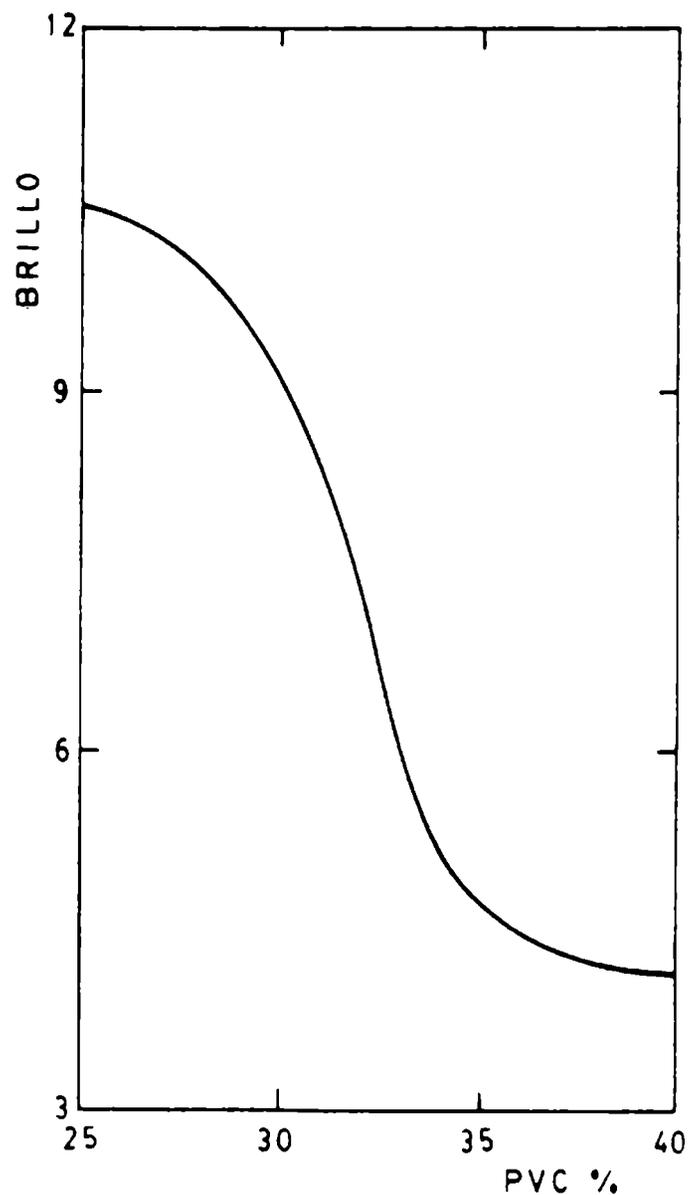


Figura 2.- Brillo de la película en función de la concentración de pigmento en volumen

3,32. El viraje hacia el rojo prosiguió con el tiempo de dispersión obteniéndose un índice $\Delta a = 5,52$ a los 240 minutos.

Este hecho se repitió en todas las muestras ensayadas; por ese motivo se estableció para el óxido de hierro micáceo el tiempo de dispersión de 180 minutos anteriormente mencionado.

Concentración crítica de pigmento en volumen

Una película de pintura intermedia debe presentar una superficie con rugosidad adecuada para facilitar la adhesión de la pintura de terminación; tal rugosidad se corresponde con bajos valores de brillo.

En general, todos los valores de brillo determinados en las pinturas estudiadas corresponden a una superficie mate, disminuyendo el brillo con

el aumento del PVC. La Fig. 2 muestra la evolución de los valores de brillo en función de la variación del PVC de muestras elaboradas con óxido de hierro micáceo, barita y talco micronizado (pinturas 1, 3, 5 y 7). La concentración crítica de pigmento en volumen se estimó ajustando la curva brillo vs PVC a un polinomio de la forma $Y = A + BX + CX^2 + DX^3$, mediante un método de regresión y calculando la raíz de la derivada de segundo orden (punto de inflexión) [16]. El valor hallado fue 33,9 %.

El mismo procedimiento se empleó para las pinturas pigmentadas sólo con OHM obteniéndose en este caso un CPVC 34,3 %.

De acuerdo con estos resultados se eliminaron las muestras con PVC 40% y se realizaron los ensayos de evaluación de la capacidad protectora sólo sobre las pinturas con PVC 25, 30 y 35 %.

Resistencia a la niebla salina

Para simplificar la expresión de los resultados, se adoptó la siguiente escala de calificación:

- 0 indica panel sin oxidación
- 1 poca oxidación en los bordes
- 2 poca oxidación en los bordes con poco progreso hacia el centro y puntos aislados de oxidación en la parte central
- 3 regular oxidación en los bordes y regular progreso hacia el centro, regular oxidación en la parte central
- 4 mucha oxidación en los bordes y en el centro
- 5 panel totalmente oxidado

En este trabajo se adoptó el valor 1 como límite máximo para considerar las muestras como aceptables desde el punto de vista de la protección contra la corrosión.

Hasta las 500 horas de ensayo todas las muestras revelaron buen comportamiento (oxidación 0). La observación del acero desnudo se realizó después de haber eliminado la pintura con un removedor orgánico.

Luego de 1000 horas de exposición, todas las muestras cumplieron con el requerimiento del ensayo presentando un grado de oxidación 1 ó menor (Tabla IV).

Al cabo de 1500 horas, la muestra 1 (PVC 25 % y 80 % de óxido de hierro micáceo respecto al contenido total de pigmento) con un grado de oxidación 1-2 fue la única que no satisfizo la condición indicada. Esto se atribuye a que el OHM incluido en la misma resultó insuficiente para lograr un adecuado efecto barrera. Las restantes muestras presentaron valor 1 ó menor.

Las pinturas con PVC 30 % (muestras 3 y 4) evidenciaron la mayor capacidad protectora, tanto en el caso de las muestras pigmentadas con OHM sólo como en aquellas conteniendo además barita y talco micronizado.

Por su parte, las pinturas con PVC 35 % (muestras 5 y 6) tuvieron buen comportamiento en el ensayo de niebla salina alcanzando el máximo valor

TABLA IV

RESULTADOS DEL ENSAYO EN
CAMARA DE NIEBLA SALINA

Pintura.....	1	2	3	4	5	6
Tiempo de exposición: 1000 h						
Oxidación	1	0-1	0	0	0	0-1
Tiempo de exposición: 1500 h						
Oxidación	1-2	1	0-1	0-1	1	1

considerado como aceptable.

Ensayos electroquímicos

En principio, un recubrimiento protector puede afectar los procesos de corrosión del sustrato metálico de la siguiente manera:

a) **Limitando el acceso de oxígeno** y por lo tanto polarizando, es decir retardando, la reacción catódica que tiene lugar a pH neutro o alcalino.

b) **Impidiendo el transporte iónico** entre las zonas anódicas y catódicas en la interfase recubrimiento/sustrato metálico.

c) **Limitando el acceso de agua y oxígeno** a través de la película y, en consecuencia, polarizando la reacción catódica.

d) En algunos casos (pinturas anticorrosivas con pigmentos solubles) **proveyendo especies capaces de polarizar** las reacciones anódica o catódica.

La inclusión de pinturas intermedias efectivas en un esquema de pintura tiene como objetivo fundamental incrementar el efecto barrera, única forma de protección que ejercen, con el propósito de prolongar al máximo el tiempo de vida útil en servicio de la estructura de acero.

En el presente caso, donde se trabajó con selladores formulados con pigmentos de alta inercia química, la reducción de la permeabilidad al agua es particularmente importante, aún cuando no suficiente para evitar que tenga lugar la reacción catódica, ya que se reduce también la conductividad

del recubrimiento. Esta última está directa y negativamente relacionada con el grado de humectación de la película polimérica porque la cantidad de agua sorbida no sólo activa la ionización de grupos polares (aumento de la conductividad) sino también afecta (favoreciendo al actuar como plastificante) las características difusionales del "film" protector según un mecanismo por el cual, inicialmente, el electrolito penetra en la membrana creando caminos conductores de diferente profundidad. Con el tiempo, la penetración es completa y permite que, al llegar el electrolito a la interfase metal/pintura, se activen celdas de corrosión con puntos de ataque acoplados a regiones catódicas despolarizadas por el arribo de agua y oxígeno.

Los potenciales de corrosión de las muestras 3 y 4, Fig. 3, se mantuvieron prácticamente constantes (entre 0 y -0,1 V/ECS) durante un período bastante prolongado luego de la inmersión; el correspondiente a la muestra 2 fue similar a los anteriores, excepto entre 10 y 30 días, en que resultaron aproximadamente 0,15 V/ECS más activos. En cambio, los potenciales de las muestras 1, 5 y 6 se desplazaron rápidamente en sentido anódico durante los primeros días para luego alcanzar una cierta estabilidad en valores próximos a -0,6 V/ECS a los 10 días (muestra 6) y 35 días (muestra 5). Por su parte, el potencial de la muestra 1 osciló permanentemente dentro de un intervalo de varios cientos de milivoltios pero siempre estuvo por encima del último valor mencionado.

Complementada por las medidas del potencial de corrosión del sustrato metálico, una importante indicación de la eficiencia protectora del recubrimiento, que puede ser deducida de los datos de impedancia, es la información obtenida al observar los cambios de la resistencia iónica R_m (es decir, de la conductividad) y de la capacidad dieléctrica C_m (es decir, de la capacidad de aislación) de la película polimérica en función del tiempo de exposición.

La evolución de la resistencia iónica (Fig. 4) y de la capacidad dieléctrica (Fig. 5) señala que, aunque con diferentes velocidades, todas las pinturas mostraron una continua disminución de sus propiedades protectoras hasta los 20 días de inmersión. Posteriormente, los valores de R_m de las muestras 2 y 4 se estabilizaron en $\sim 5 \times 10^7$ y $9,5 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ a los 20 y 35 días, respectivamente. En la muestra 3, luego de un lento decrecimiento hasta los 40 días se observan oscilaciones que en algunos casos alcanzan más de un orden de magnitud, no obstante conservar, al igual que las otras dos, su eficiencia protectora.

Por el contrario, el continuo deterioro experimentado por las muestras 1, 5 y 6 hizo que entre 35 días (muestra 6) y 85 días (muestras 1 y 5) los valores de su resistencia iónica resultaran inferiores a los considerados como de dudosa capacidad protectora. Con respecto a C_m , los resultados indican que excepto en la muestra 6 en la que el crecimiento de la capacidad dieléctrica fue importante, en las restantes su variación fue poco significativa estando la misma dentro del intervalo 5×10^{-9} - $4 \times 10^{-8} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Los desplazamientos del potencial de corrosión vs tiempo de inmersión (Fig. 3) indican que, en la mayoría de los casos estudiados, partiendo de valores más o menos similares pero con una cinética particular para cada sustrato pintado, los potenciales se movieron hacia valores más negativos muy pocas horas después de su inmersión en agua de mar artificial.

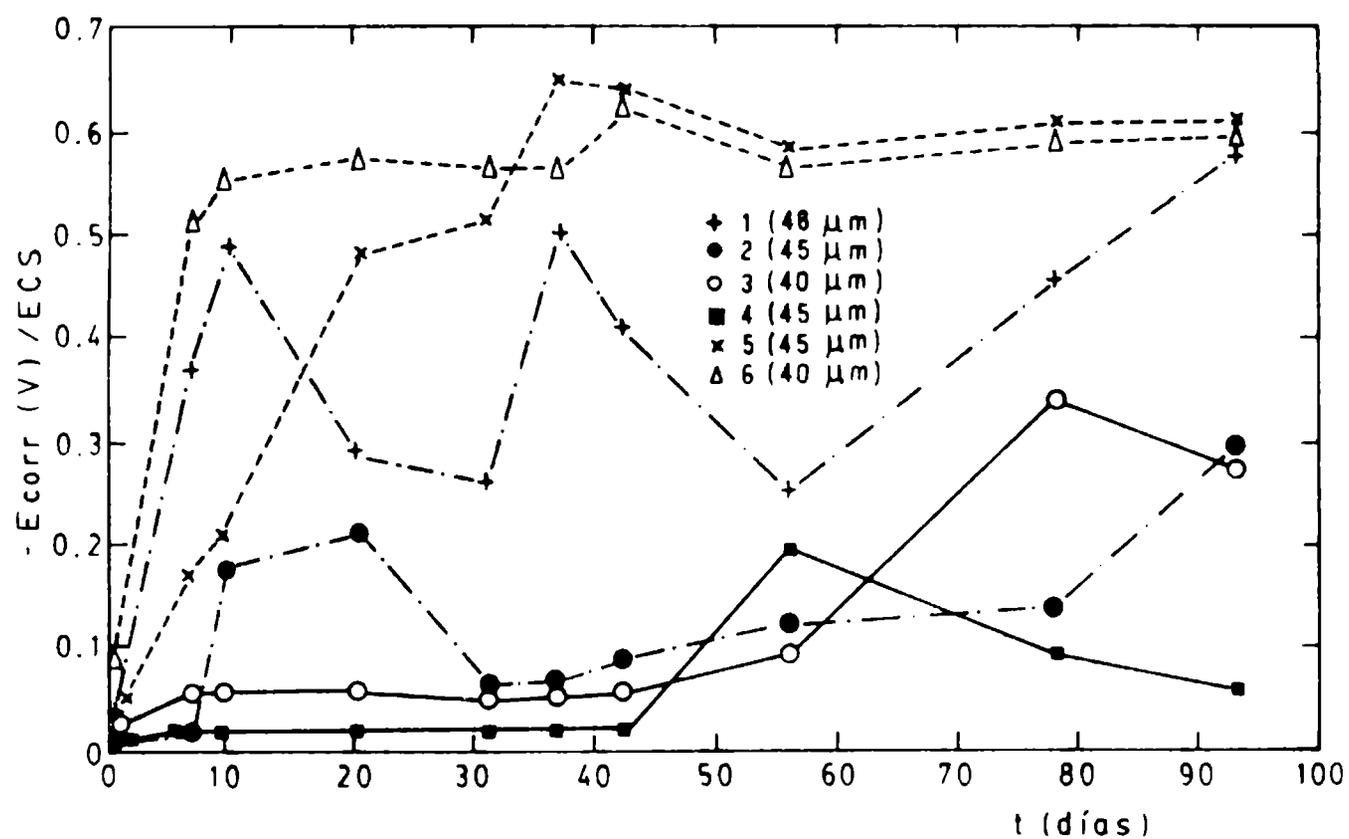


Figura 3.- Potencial de corrosión (E_{corr}) vs tiempo de inmersión (t) en agua de mar artificial

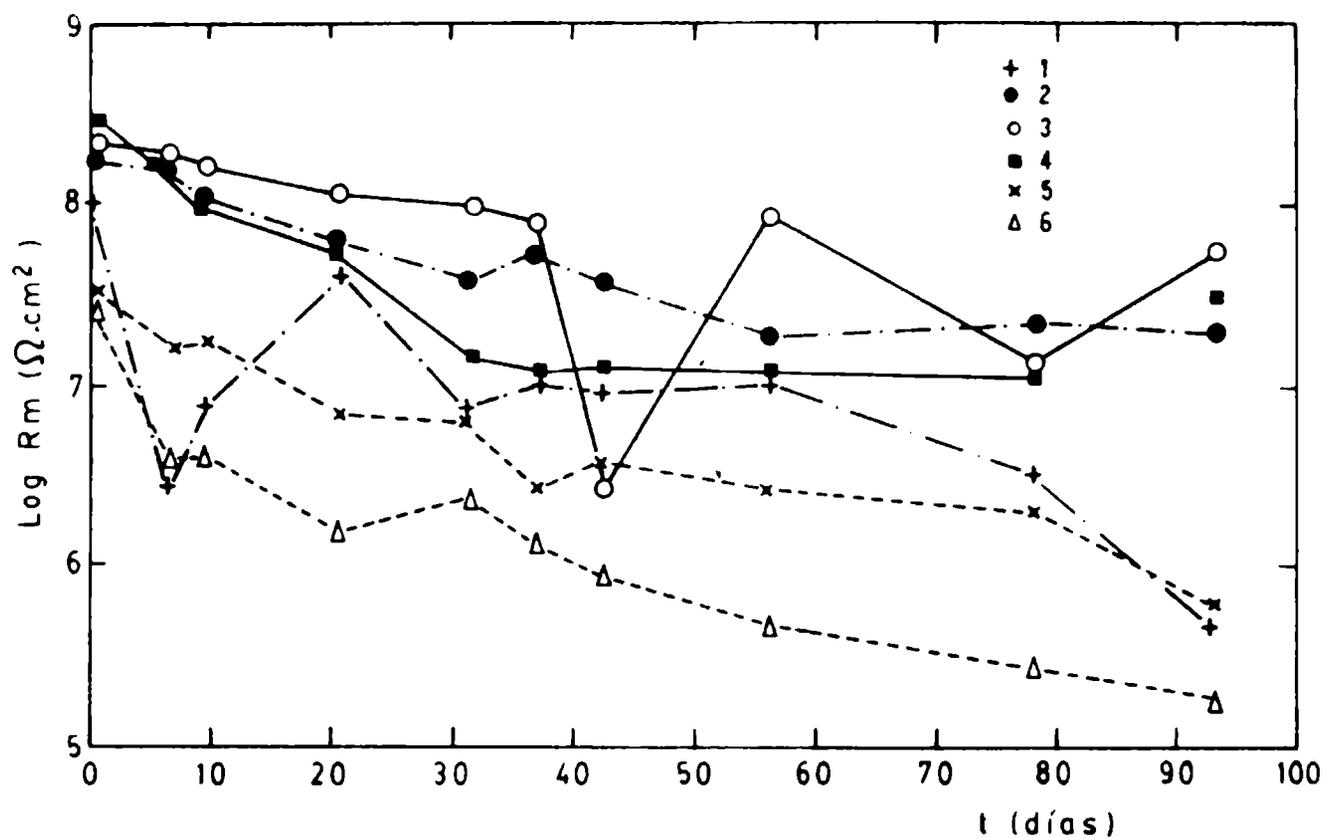


Figura 4.- Logaritmo de la resistencia iónica (R_m) vs tiempo de inmersión (t) en agua de mar artificial

En las muestras 1, 5 y 6, el permanente corrimiento del E_{corr} en la dirección que señala un creciente grado de actividad corrosiva en la superficie metálica se atribuye, en el caso de la muestra 1, a que el contenido de óxido de hierro micáceo no sería suficiente para obtener una reducción significativa de la permeabilidad de la capa de pintura. En cambio, el mal comportamiento de las pinturas 5 y 6 (PVC 35 %) se atribuye a la existencia de una excesiva porosidad de la película ya que el PVC de estas muestras es ligeramente superior al valor de la concentración crítica de pigmento en volumen (33,9 % y 34,3 %, respectivamente). En consecuencia, el rápido aumento del área de contacto metal/electrolito en la base de los poros o caminos se ve facilitado, al igual que en la muestra 1, aunque en ésta la causa sea el bajo tenor de pigmento micáceo. Para el tiempo de dispersión considerado, el potencial de corrosión de cada uno de estos sustratos se estabilizó en la vecindad de $-0,65$ V/ECS, valor muy próximo a aquél en el cual un acero desnudo, de características similares al utilizado en este trabajo, se corroe activamente en contacto con una solución aireada de agresividad equivalente a la del agua de mar artificial.

Es interesante observar que en total concordancia con esta evolución, los valores correspondientes a R_m (Fig. 4) y a C_m (Fig. 5) de las mismas muestras (1, 5 y 6), describen el comportamiento de recubrimientos muy poco protectores ya que en un corto lapso alcanzan valores extremadamente bajos de resistencia ($R_m < 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$) y elevados de capacidad ($C_m > 10^{-9} \text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$), representativos, respectivamente, de un alto ingreso de iones y de agua en la cubierta a causa de su porosidad. A su vez, estos procesos inducen tensiones en el recubrimiento por la acumulación de productos de corrosión, aumentando el número de defectos y, en consecuencia, acelerando la degradación de la capacidad protectora de la película polimérica.

Un comportamiento bastante diferente al mencionado precedentemente se obtuvo en las muestras 2, 3 y 4. En éstas, tanto la magnitud como la relativa estabilidad alcanzada por los valores del potencial de corrosión ($E_{corr} > -0,3$ V/ECS), resistencia iónica ($R_m \geq 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$) y capacidad dieléctrica ($C_m \leq 10^{-10} \text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$) son demostrativos de que el contenido y tamaño de partícula del pigmento eran los adecuados para lograr un elevado efecto barrera. Dada la alta inercia química y baja solubilidad de la resina y del pigmento en el medio considerado puede suponerse que, en condiciones de agresividad equivalentes a las de este estudio, un comportamiento protector tan satisfactorio, y aún superior al observado, podría obtenerse y mantenerse durante prolongados períodos si estas pinturas constituyen la capa intermedia de un esquema protector correctamente formulado.

Asimismo, y particularmente de las lecturas del E_{corr} , surge que en las pinturas 1 y 2 (PVC 25 %), 3 y 4 (PVC 30 %) y 5 y 6 (PVC 35 %) se cumplió lo establecido por Bishop y Zobel [4] con respecto a que, para un mismo PVC, el reemplazo de parte del óxido de hierro micáceo por extendedores inertes tales como talco y/o barita produce una disminución del efecto barrera (y, por lo tanto, de la capacidad anticorrosiva) cuando los ensayos son realizados con pinturas intermedias como único recubrimiento.

Boxall y colaboradores [17], demostraron que el caucho clorado es más permeable al agua líquida que al vapor de agua debido a la diferente disponi-

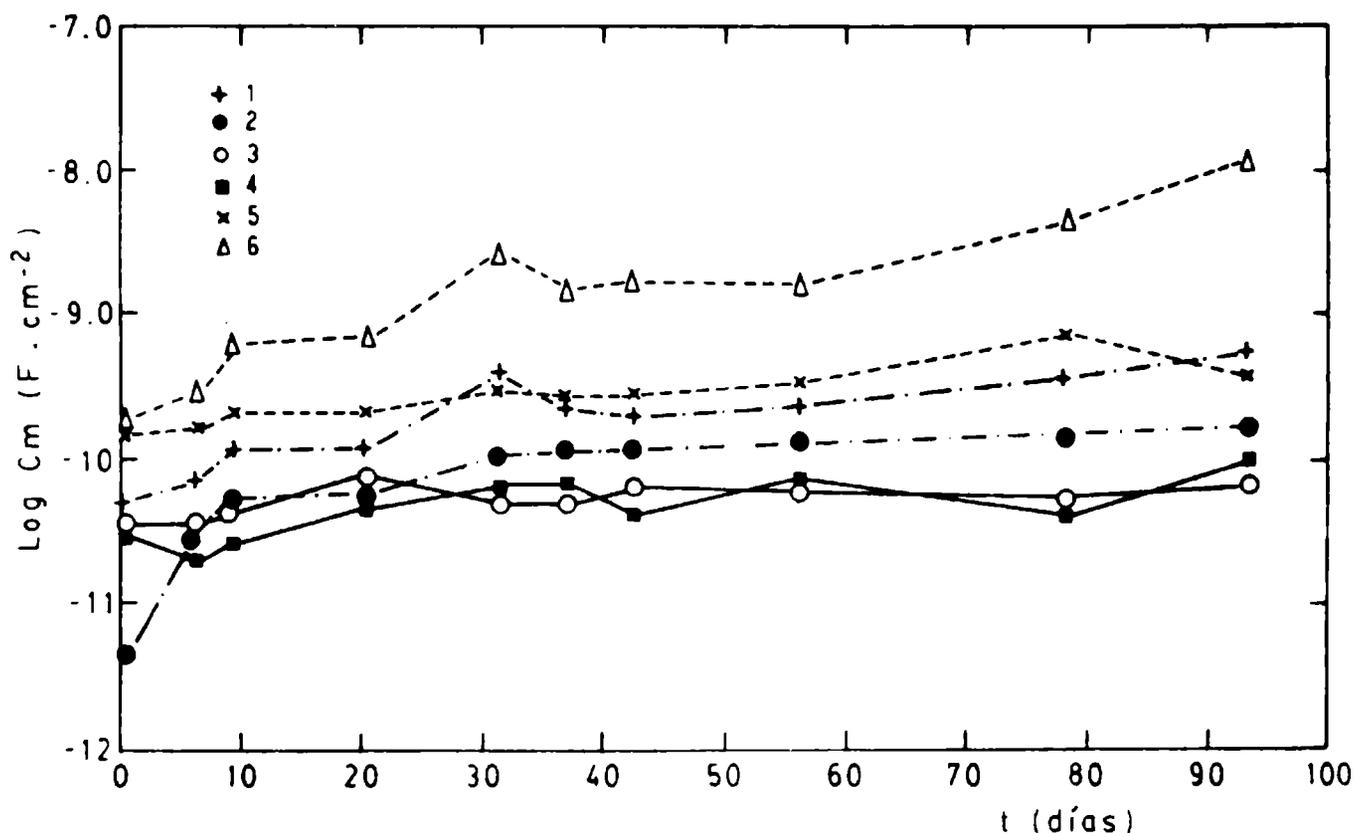


Figura 5.- Logaritmo de la capacidad dieléctrica (Cm) vs tiempo de inmersión (t) en agua de mar artificial

bilidad de moléculas de agua en el medio en el que está expuesto. Esto hace que el grado de imbibición de la película orgánica y, en consecuencia, la cinética de los procesos interfaciales (de transporte de materia, de equilibrio, electroquímicos, etc.) directamente relacionados con ella también lo sean, lo que dificulta la comparación entre los resultados obtenidos en los ensayos de cámara de niebla salina y electroquímicos. Sin embargo, la concordancia alcanzada por los mismos en este estudio permite concluir que, de las seis formulaciones ensayadas, las pinturas 3 y 4 fueron las que aportaron la mayor capacidad protectora.

CONCLUSIONES

1. Una concentración de pigmento en volumen del 30 % resultó la más adecuada para la obtención de pinturas intermedias basadas en caucho clorado, capaces de proporcionar un alto efecto barrera.
2. El reemplazo de 20 % de óxido de hierro micáceo por extendedores produjo una disminución de la capacidad protectora.
3. El tiempo de dispersión con el que se logró reducir el tamaño de partícula del óxido de hierro micáceo sin modificar su forma y carácter laminar fue 180 minutos.
4. Se obtuvo una aceptable correlación entre los resultados del ensayo

acelerado de corrosión en cámara de niebla salina y los ensayos electroquímicos.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Comisión de Investigaciones Científicas de la Prov. de Buenos Aires y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas por el apoyo brindado para la realización de este trabajo y al Tco. Qco. P.L. Pessi por las micrografías efectuadas con luz transmitida.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Carter, E.- **Polym. Paint Col. J.**, EE.UU., **19**: 506-509, 1981.
- [2] Wiktorek, S., Craig, C.- **Corrosion Australasia**, Australia, **2** (3): 4-10, 1977.
- [3] Bishop, D.M.- **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, Inglaterra, **64** (2): 57-74, 1981.
- [4] Bishop, D.M., Zobel, F.G.R.- **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, Inglaterra, **66** (3): 67-85, 1983.
- [5] Cerutti, F.- **Pitture e Vernice**, Italia, **64** (1): 47-55, 1988.
- [6] Wiktorek, S., John, J.- **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, Inglaterra, **66** (6): 164-170, 1983.
- [7] Nassberg, B.- **American Paint and Coating J.**, EE.UU., **54**: 68-71, 1970.
- [8] Carter, E.- **Pitture e Vernice**, Italia, **63** (7): 19-24, 1987.
- [9] Patton, T.C.- **Paint Flow and Pigment Dispersion**. J. Wiley and Sons, New York, EE.UU., 1979.
- [10] Giúdice, C., Benítez, J.C., Rascio, V., Presta, M.- **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, Inglaterra, **63** (3): 153-162, 1980.
- [11] Giúdice, C., del Amo, B., Rascio, V.- **Bulletin of Electrochemistry**, India, **4** (3): 225-228, 1988.
- [12] Zeller, R.C.- **J. of Coatings Technology**, EE.UU., **50** (638): 62-64, 1978.
- [13] Giúdice, C.- **Protección de la corrosión por medio de pinturas**. Programa Latinoamericano de Lucha contra la Corrosión. OEA. Cap. VII, 73-82, 1988.
- [14] Billmeyer, F., Saltzman, M.- **Principles of Color Technology**. J. Wiley and Sons, New York, EE.UU., 1966.
- [15] Wright, W.D.- **The Measurement of Color**. A. Hilger Ltd., London, Inglaterra, 1969.
- [16] Villoria, G., Giúdice, C.A.- **CIDEPINT-Anales**, 53-71, 1989.
- [17] Boxall, J., von Fraunhofer, J.A., Werren, S.C.- **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, Inglaterra, **55** (1): 24-34, 1972.

**ESTUDIO DE LA EVAPORACION DE PELICULAS COMPUESTAS
POR UN SOLVENTE VOLATIL MAS UN LIQUIDO NO VOLATIL
NO POLIMERICO POR CROMATOGRAFIA GASEOSA**

R.C. Castells*, M.L. Casella*, A.M. Nardillo*

*** CIDEPINT y Facultad de Ciencias Exactas (UNLP)**

SUMMARY*

The evaporation rates from films composed of n-octane + squalane and toluene + sulfolane were measured by a gas chromatographic method. Both the conditions at the gas/liquid interface and the transport of volatile solvent from within the liquid to the interface determine the evaporation rate.

The equations obtained by integrating Fick's second law for a homogeneous film under the assumptions of constant diffusivity and constant film thickness fail to interpret the experimental results.

In principle, the films can be considered as heterogeneous, with a very thin surface layer where the volatile solvent has a very low diffusivity and an underlying liquid at uniform composition.

* Castells, R.C., Casella, M.L. & Nardillo, A.M.- Gas chromatographic study of the evaporation from films composed of a volatile solvent plus a non volatile, non polymeric liquid. CIDEPINT-Anales, 197-216 (1990).

INTRODUCCION

La comprensión del mecanismo de formación de películas con solventes es de gran importancia en muchas áreas de la tecnología. Los laboratorios de investigación y desarrollo en recubrimientos han sido muy activos en este campo [1-5 y las referencias allí citadas].

La gran mayoría de estos estudios se han hecho por medio de técnicas gravimétricas, haciendo uso del Shell Thin Film Evaporometer [6], algunas electrobalanzas más sofisticadas, como el Evapocorder desarrollado por la Chevron Research Company [7], o algún otro tipo de electrobalanza colocada dentro de un túnel de viento [8]. Estos instrumentos han sido diseñados para medir velocidades totales de evaporación; no pueden adaptarse fácilmente para la medición de velocidades de evaporación individuales de los componentes de una mezcla. Más aún, las muestras sufren un importante enfriamiento evaporativo como consecuencia de los elevados caudales de gas empleados (más de 10 L/min) [9], y los resultados experimentales corresponden a velocidades de evaporación medidas a temperaturas inciertas.

En este laboratorio se ha desarrollado un método para medir la velocidad de evaporación de solventes bajo condiciones rigurosamente controladas [10, 11], usando un cromatógrafo de gases equipado con un detector de ionización de llama (FID) y una válvula de muestreo automática. Una cantidad conocida del solvente puro o mezcla de solventes en estudio se siembra utilizando una jeringa de 100 μ L sobre un disco de papel de filtro (Whatman Extra Thick N° 31 de 2 cm de diámetro) ubicado dentro de una celda de vidrio termostatzada. Una corriente de nitrógeno, a temperatura y caudal controlados, fluye paralela al plano del papel, barriendo los vapores hacia una válvula de muestreo operada a frecuencia constante, inyectando el contenido de su "loop" en una columna cromatográfica en la cual los vapores son separados en sus componentes antes de llegar al FID. Tanto la velocidad de evaporación de cada componente de la mezcla como la composición del líquido remanente como funciones del tiempo transcurrido desde el comienzo de la corrida pueden calcularse aplicando un balance de material; la información necesaria es el peso y la composición iniciales de la muestra, el caudal de nitrógeno, la frecuencia de muestreo y el área (s) de el (los) pico (s) producidos en cada inyección de vapor. La sensibilidad del FID es varios órdenes de magnitud mayor que la de la mejor electrobalanza, permitiendo así la medida de las pequeñas velocidades de evaporación que tienen lugar a menores caudales de gas. Como se ha demostrado experimentalmente en un trabajo anterior [10], el enfriamiento evaporativo en esas condiciones queda minimizado y las velocidades de evaporación pueden ser referidas a la temperatura de trabajo.

El método ha sido usado con éxito con solventes puros [10] y con mezclas de solventes volátiles [11]. Las gráficas de velocidad de evaporación en función del tiempo de corrida para solventes puros alcanzan rápidamente una altura constante, permanecen en este plateau durante la mayor parte del experimento, y caen a cero en los últimos pulsos. El valor en el plateau se considera el valor de la velocidad de evaporación del solvente puro, v_1^0 ,

a la temperatura y caudal del experimento.

Los autores han utilizado este método para estudiar la evaporación de solventes desde sus mezclas con una sustancia no volátil, no polimérica; las condiciones se asemejan a las prevalecientes durante el secado de películas muy ricas en plastificante. Representa un paso intermedio hacia futuros estudios del proceso de secado en películas de polímeros, en las cuales la mayor dependencia de las difusividades de la concentración complican el análisis de los resultados [12]. Los sistemas n-octano + escualano y tolueno + sulfolano fueron tomados como modelo por dos razones:

a) se tenían datos de equilibrio líquido-vapor confiables en un extenso rango de composiciones;

b) porque el primero es representativo de desviaciones negativas y el segundo de desviaciones positivas con respecto al comportamiento ideal.

SECCION EXPERIMENTAL

Aparatos y procedimiento

En trabajos anteriores [10, 11], se ha presentado una detallada descripción de la celda de evaporación, el sistema cromatográfico y el procedimiento experimental empleado. Todas las corridas realizadas con el sistema tolueno + sulfolano y seis de las corridas con el sistema n-octano + escualano, se llevaron a cabo sembrando las muestras sobre un disco de papel de filtro; en las restantes corridas con este último sistema las muestras fueron depositadas en una cavidad de 1,5 cm de diámetro x 0,1 cm de profundidad torneada en una placa de aluminio. La limpieza de la placa de aluminio se realizó siguiendo el método propuesto por Rocklin [15].

Inmediatamente antes de correr una muestra, se realizaba la medición de la velocidad de evaporación del solvente puro de manera de poder garantizar que el valor usado en los cálculos se refiere a las mismas condiciones que las prevalecientes durante la corrida con la mezcla. Todas las experiencias se llevaron a cabo a 30°C.

Materiales

El sulfolano utilizado era Merck para espectroscopía y el escualano Kodak; el tolueno y el n-octano eran Carlo Erba grado RPE. Todas las sustancias fueron utilizadas sin ninguna purificación adicional.

Tratamiento de los datos

El volumen del "loop" de la válvula era 1 cm³; por lo tanto, si F

($\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) representa el caudal de nitrógeno que atraviesa la celda, Δt (min) el intervalo de tiempo entre inyecciones, y a_i el área debajo del pico generado por el pulso número i (inyectado $(i-1) \Delta t$ minutos luego de iniciada la corrida), entonces $a_j F$ representa el área del pico que la masa de solvente evaporada durante un minuto produciría si se pasara a través del FID. Si todo el solvente evaporado entre $t = 0$ y $t = (j-1) \Delta t$ fuese acumulado y enviado al FID como un único pulso, el área del pico así generado sería:

$$A_j = F \Delta t \left[0,5a_1 + \sum_{i=2}^j a_i \right] \quad (1)$$

La velocidad de evaporación, v_j , en el instante de la inyección del pulso j está dada por:

$$v_j = \frac{w_1 F a_j}{A_N} = \frac{w_1 a_j}{\Delta t \left[0,5a_1 + \sum_{i=2}^N a_i \right]} \quad (2)$$

donde w_1 es la masa de solvente volátil inicialmente sembrada en la celda y N es el número del primer pulso que no produce una señal detectable. La masa, R_j , de solvente volátil remanente en la celda en ese mismo momento es:

$$R_j = w_1 \left[1 - (A_j/A_N) \right] \quad (3)$$

y su fracción molar en la mezcla líquida puede calcularse por medio de:

$$x_j = \left[1 + (w_2 M_1/R_j M_2) \right]^{-1} \quad (4)$$

donde w_2 representa la masa del componente no volátil y M_1 y M_2 son los pesos moleculares de los componentes volátil y no volátil, respectivamente. Las concentraciones, c_j ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$) del componente volátil pueden calcularse a partir de la ecuación (4) suponiendo que el volumen de exceso de las mezclas es despreciable.

Los coeficientes de actividad de *n*-octano en escualano fueron calculados combinando una contribución configuracional (calculada por medio de la conocida expresión de Flory-Huggings [16]) con una contribución térmica obtenida a través de los valores experimentales de Ashworth [17] y su dependencia de la concentración. La ecuación NRTL [18], con los valores de los parámetros obtenidos por Ashcroft et al. [19], fue usada para calcular los coeficientes de actividad del tolueno en sus mezclas con sulfolano.

En la Tabla I se listan las experiencias realizadas. El intervalo de tiempo entre inyecciones fue de 5 minutos, necesitándose entre 35 y 60 pulsos para evaporar todo el solvente volátil, dependiendo de la composición inicial de las mezclas y del caudal de nitrógeno. Las diferencias entre las velocidades de evaporación medidas utilizando papel de filtro y sustrato metálico (para la misma composición inicial de mezcla de *n*-octano + escualano) pueden atribuirse en su mayor parte a diferencias en las correspondientes áreas de evaporación.

TABLA I
RESUMEN DE LAS EXPERIENCIAS REALIZADAS

SISTEMA: N-octano + escualano; evaporación desde papel de filtro

x_1	F	v_1
0,2923	20,6	1,600
0,3601	19,9	1,608
0,5371	20,9	1,635
0,7729	20,6	1,610
0,9132	19,9	1,595
0,3601	10,1	0,865

SISTEMA: n-octano + escualano; evaporación desde superficie metálica

x_1	F	v_1
0,2664	10,0	0,790
0,2664	19,9	1,220
0,2664	29,7	1,520
0,2664	40,1	1,732
0,3601	20,0	1,218
0,3685	10,4	0,796
0,3685	19,8	1,220
0,3685	30,1	1,522
0,9086	20,1	1,220

SISTEMA: tolueno + sulfolano; evaporación desde papel de filtro

x_1	F	v_1
0,3759	9,92	1,505
0,2963	10,00	1,520
0,1904	10,00	1,510

x_1^0 : fracción molar inicial del componente volátil

F : caudal de nitrógeno (cm³/min)

v_1^0 : velocidad de evaporación del componente volátil puro bajo idénticas condiciones a las utilizadas en la corrida con la mezcla (mg/min)

RESULTADOS Y DISCUSION

El dispositivo experimental utilizado puede ser idealizado como una película de líquido que en una de sus caras ($z = 0$) está en contacto con una superficie de aluminio, y su otra cara ($z = 1$) es barrida por un gas inerte que fluye paralelo a la superficie. La composición inicial es uniforme; el líquido recibe calor por ambas caras, y como la evaporación acontece a velocidades relativamente bajas, el proceso puede ser considerado isotérmico [10].

En el estudio de la evaporación de un componente volátil desde una película con estas características pueden considerarse dos regímenes extremos:

I. El proceso es controlado exclusivamente por el mecanismo de transferencia de masa en la interfase líquido/gas.

La difusión en la fase condensada es lo suficientemente rápida como para relajar cualquier gradiente de concentración resultante de la evaporación. Se acepta generalmente que el secado de películas de polímeros durante la etapa inicial o "húmeda" ocurre bajo estas condiciones [12, 13, 14]. La suposición más simple que puede hacerse en este caso es considerar que el flujo normal a la interfase, J_z ($\text{mg.cm}^{-2}.\text{seg}^{-1}$) es directamente proporcional a la diferencia entre la actividad real a_s del soluto volátil en la interfase y la actividad a_e que debería existir en el caso de que la interfase estuviera en equilibrio con el gas en un punto alejado de la superficie [20]:

$$J_z = v_1/S = \alpha' (a_s - a_e) \quad (5)$$

donde v_1 es la velocidad de evaporación, S es el área de la interfase líquido/gas y α' es una constante de proporcionalidad. Como la superficie es barrida por nitrógeno puro, $a_e = 0$. Por otra parte, como la fase condensada se considera homogénea, el valor de la actividad del componente volátil será el mismo en todos sus puntos, es decir, $a_s = a_1 = \gamma_1 x_1$, donde γ_1 representa el coeficiente de actividad racional. Si los coeficientes de actividad se definen de acuerdo al sistema de referencia simétrico, y si se supone que la ecuación 5 es obedecida en todo el rango de composiciones, podrá escribirse:

$$v_1 = \alpha' S a_1 = v_1^0 a_1 = v_1^0 \gamma_1 x_1 \quad (6)$$

II. El proceso es controlado exclusivamente por difusión en la fase condensada.

La actividad del solvente volátil en la superficie alcanza instantáneamente su valor de equilibrio con el gas; como la celda es barrida por nitrógeno puro, a_s cae inmediatamente a cero. La velocidad de evaporación dependerá exclusivamente de la capacidad de los procesos de difusión en fase líquida para aportar componente volátil a la superficie (desde donde éste se evapora inmediatamente) y será independiente del caudal de gas. Se acepta que el secado de películas de polímero durante la segunda etapa o etapa "seca" ocurre bajo estas condiciones.

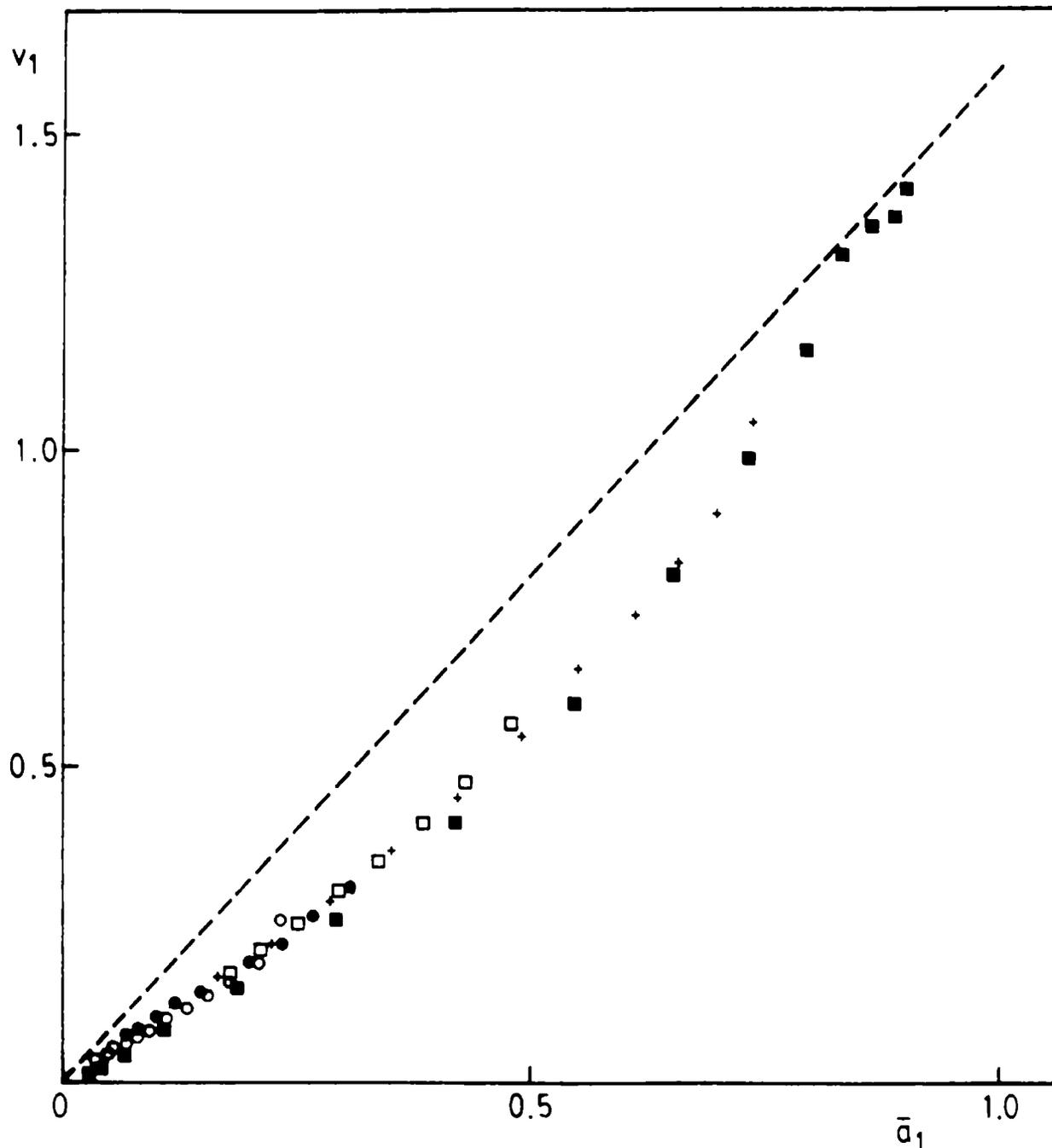


Figura 1
 Velocidad de evaporación, v (mg/min), en función de la actividad promedio, \bar{a}_1 , para cinco mezclas de n-octano + escualano de diferente composición inicial. Caudal de nitrógeno: 20 mL/min. Evaporación desde papel de filtro. Fracción molar inicial de n-octano: 0,9132 (■); 0,7729 (+); 0,5371 (□); 0,3601 (●); 0,2927 (○).
 Línea punteada: $v_1^0 \bar{a}_1 = 1,600 \bar{a}_1$

Cuando estas dos posibilidades extremas, I y II, son contrastadas con evidencia experimental, se encuentra que:

a) Para todos los sistemas estudiados hay una fuerte dependencia de la velocidad de evaporación respecto del caudal de gas de secado; por lo tanto, puede descartarse un control exclusivamente difusivo.

b) Las curvas experimentales de velocidad de evaporación en función del tiempo para mezclas de dos o tres solventes volátiles son coincidentes con las curvas calculadas empleando la ecuación 6, con los coeficientes de actividad obtenidos por medio de la correlación UNIFAC [21, 22] y un procedimiento repetitivo similar al utilizado por Walsham y Edwards [23] y por Rocklin y Bonner [9]. La coincidencia es buena tanto para la velocidad de evaporación total de la mezcla como para la de cada uno de los componentes. Estas evidencias parecen señalar que la evaporación de estos sistemas acontece en condiciones muy cercanas a las de equilibrio y que la ecuación 6 interpreta correctamente el proceso.

c) Para los sistemas estudiados en el presente trabajo, la velocidad de evaporación aumenta, aunque no linealmente, con la actividad del solvente volátil en la fase condensada; con la excepción de los primeros dos o tres puntos obtenidos con mezclas inicialmente muy ricas en solvente volátil, la velocidad de evaporación experimental a una dada actividad es notoriamente inferior al valor calculado en la ecuación 6. Los puntos correspondientes a experimentos realizados con igual caudal de gas de secado para mezclas de diferente composición inicial, caen sobre una misma curva en los gráficos de velocidad de evaporación en función de actividad. Estos hechos se muestran en las Figuras 1 a 3. La influencia del caudal de nitrógeno sobre el secado de una mezcla de n-octano + escualano se muestra en la Figura 4. Los valores de actividad empleados en estos gráficos, a_1 , son los correspondientes a las fracciones molares calculadas por medio de un balance de material (ecuación 4); en el caso de que la difusión en la fase condensada constituya una limitación al proceso de evaporación se produciría un gradiente de concentración a través del espesor de la película, y las composiciones calculadas por aplicación de un balance de material representarían un valor promedio. En ese caso las actividades superficiales serán inferiores a los valores promedio, y eso explicaría las diferencias entre las entre las velocidades de evaporación experimentales y las calculadas por la ecuación 6. El comportamiento de este tipo de mezclas que contienen un componente no volátil requiere un modelo que combine características de los regímenes I y II.

La diferencia de comportamiento entre los sistemas descritos en b) y c) puede ser el resultado de la combinación de dos factores. En primer lugar, mientras que en los sistemas del tipo c) sólo se evapora uno de los componentes, dejando una solución enriquecida en el componente no volátil en sus capas superiores, en los sistemas de tipo b) todos los componentes se retiran simultáneamente (aunque a velocidades diferentes) y los cambios de concentración en el líquido ocurren a menor velocidad. En segundo lugar, los solventes no volátiles involucrados en sistemas del tipo c) estarán constituidos por moléculas de tamaño relativamente grande o por líquidos altamente asociados; los coeficientes de difusión de solventes volátiles en estos medios pueden llegar a ser dos o tres órdenes de magnitud inferiores

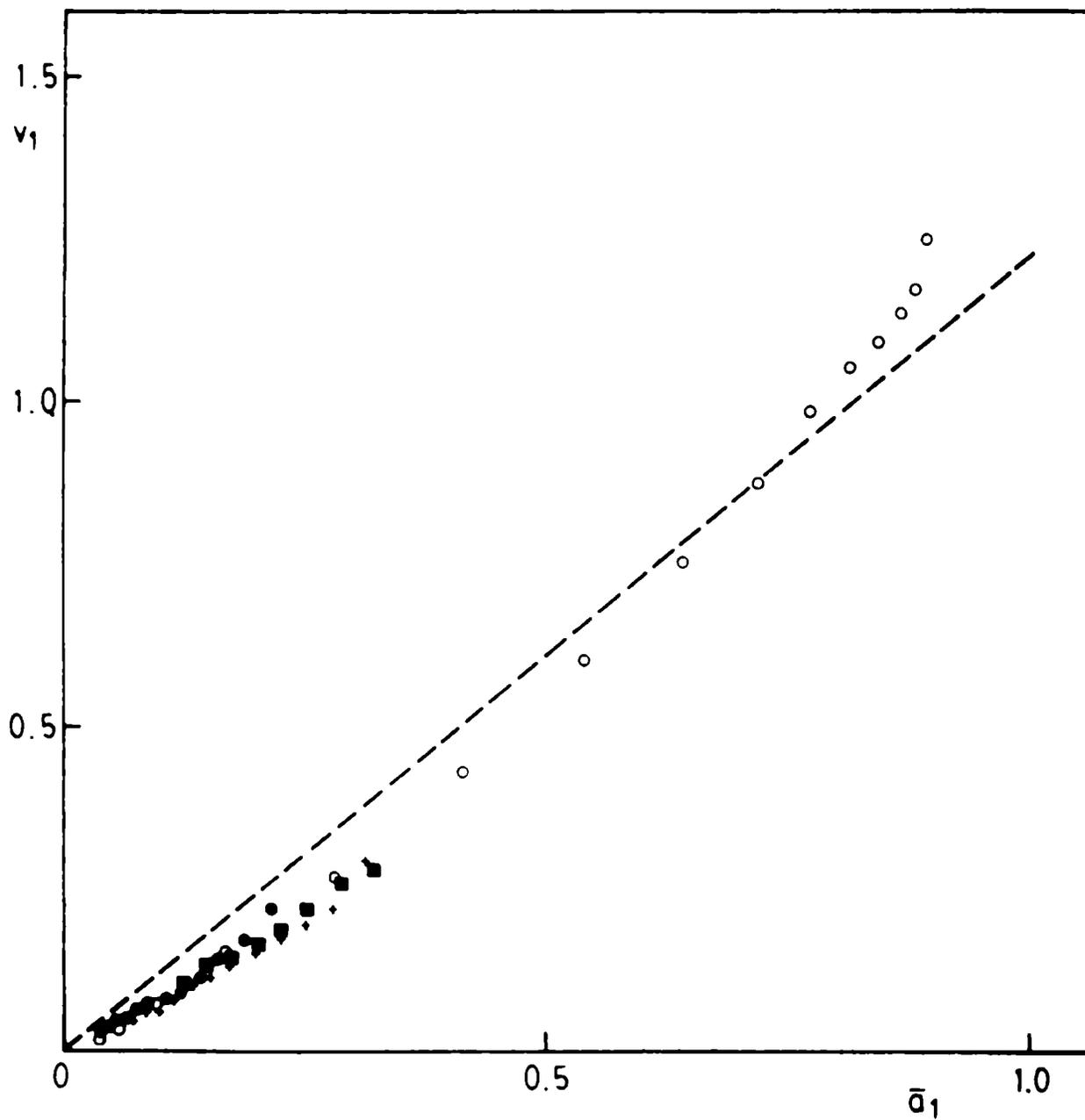


Figura 2
 Velocidad de evaporación, v_1 (mg/min), en función de la actividad promedio, \bar{a}_1 , para cuatro mezclas de n-octano + escualano de diferente composición inicial. Caudal de nitrógeno: 20 mL/min. Evaporación desde superficie metálica.
 Fracción molar inicial de n-octano: 0,9068 (o); 0,3685 (■); 0,3605 (+); 0,2664 (●).
 Línea punteada: $v_1^0 \bar{a}_1 = 1,220 \bar{a}_1$

a los del mismo solvente en sus mezclas con otro solvente volátil.

La difusión en mezclas del tipo c) no es lo suficientemente rápida como para relajar el gradiente de concentración en el líquido, pero tampoco tan lenta como para permitir que la superficie del mismo alcance la composición de equilibrio con el gas. Para interpretar el proceso se considera que la difusión es monodimensional entre los planos paralelos $z = 0$ y $z = l$ y se integra la expresión correspondiente de la segunda ley de Fick;

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D \frac{\partial c}{\partial z} \right) \quad (7)$$

bajo la suposición de que tanto el coeficiente de difusión del componente volátil, D , como el espesor de la película, l , son constantes. Las **condiciones de contorno** son:

C.C.1) No hay transferencia de masa a través de la interfase metal/líquido, por lo tanto

$$-\frac{\partial c}{\partial z} = 0 \quad z = 0 \quad (8)$$

C.C.2) Para tomar en cuenta la resistencia a la transferencia de masa en la fase gas, el flujo normal a la interfase líquido/gas puede expresarse por la primera ley de Fick o por una expresión similar a la ecuación 5:

$$J_z = -D \left(\frac{\partial c}{\partial z} \right) = \alpha (c - c_e) \quad z = l \quad (9)$$

donde α es un coeficiente de transferencia de masa [20, 24]. Como $c_e = 0$, la condición puede escribirse:

$$\frac{\partial c}{\partial z} + h c = 0 \quad z = l \quad (10)$$

con $h = \alpha / D$

La **condición inicial** es:

$$C.I.: \quad c = c_0 \quad t = 0 \quad (11)$$

La suposición de D y l constantes, indispensable para obtener una solución analítica para el sistema de ecuaciones 7, 8, 10 y 11 está sujeta a severas críticas. Sin embargo, en algunos casos se ha encontrado que los procesos de sorción y evaporación desde películas pueden ser correctamente interpretados sobre la base de un coeficiente de difusión constante; tal el caso de las películas de caucho conteniendo tolueno [25].

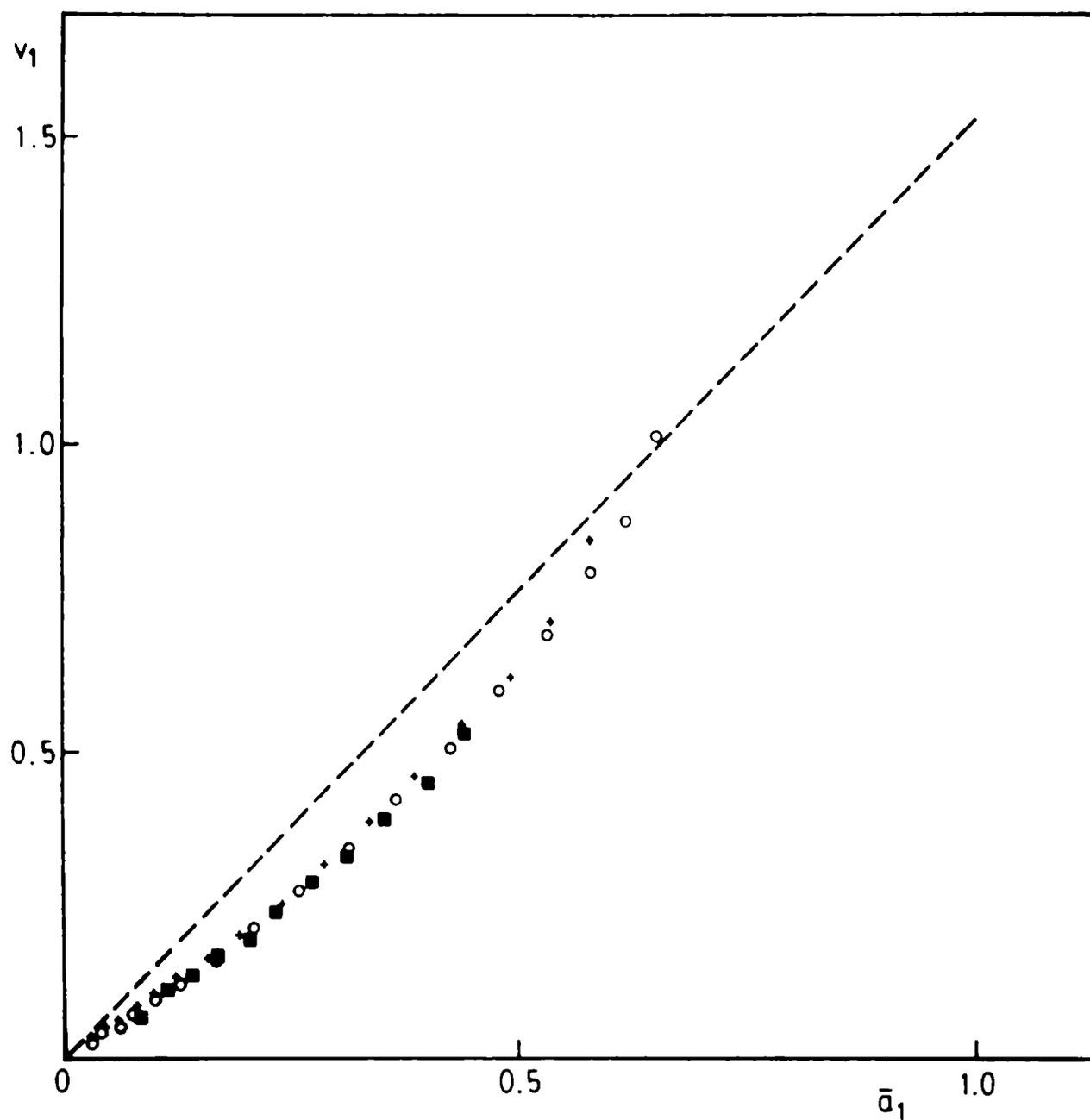


Figura 3
 Velocidad de evaporación, v (mg/min), en función de la actividad promedio, \bar{a}_1 , para tres mezclas de tolueno + sulfolano de diferente composición inicial. Caudal de nitrógeno: 10 mL/min. Evaporación desde papel de filtro.
 Fracción molar inicial de tolueno: 0,3759 (o); 0,2963 (+); 0,1904 (■). Línea punteada:
 $v_1^0 \bar{a}_1 = 1,520 \bar{a}_1$

El método de separación de variables permite obtener la solución general de la ecuación 7:

$$c(z,t) = \sum_{n=1}^{\infty} [A_n \cos(\lambda_n z) + B_n \sin(\lambda_n z)] e^{-\lambda_n^2 Dt} \quad (12)$$

donde A_n , B_n y λ_n deben determinarse aplicando las condiciones inicial y de contorno. La C.C.1 requiere que $B_n = 0$, y utilizando C.C.2 es posible obtener:

$$\lambda_n \sin(\lambda_n \ell) = h \cos(\lambda_n \ell) \quad (13)$$

o su equivalente:

$$\beta_n \operatorname{tg} \beta_n = L \quad (14)$$

con $\beta_n = \lambda_n \ell$ y $L = h \ell = \alpha \ell / D$. Las raíces positivas de la ecuación 14 son reales y caen dentro del intervalo $[(n-1)\pi, (n-\frac{1}{2})\pi]$; Carslaw y Jaeger [24] han tabulado sus valores para n entre 1 y 6. Los coeficientes A_n pueden ser determinados por un método similar al que se aplica para obtener los coeficientes en una serie de Fourier para la condición inicial:

$$c_0 \int_0^{\ell} \cos(\lambda_m z) dz = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \int_0^{\ell} \cos(\lambda_n z) \cos(\lambda_m z) dz \quad (15)$$

La ortogonalidad de las integrales del miembro de la derecha de la ecuación 15 ha sido demostrada por Carslaw y Jaeger; por lo tanto la ecuación 15 se reduce a:

$$c_0 \int_0^{\ell} \cos(\lambda_n z) dz = A_n \int_0^{\ell} \cos^2(\lambda_n z) dz \quad (16)$$

Integrando y utilizando la ecuación 13, se encuentra que:

$$A_n = \frac{2 c_0 (\lambda_n^2 + h^2)}{[\ell (\lambda_n^2 + h^2) + h] \lambda_n} \sin(\lambda_n \ell) \quad (17)$$

y la dependencia de la concentración de z y t puede escribirse como:

$$c(z,t) = 2c_0 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{L \cos(\beta_n z / \ell)}{(\beta_n^2 + L^2 + L) \cos \beta_n} e^{-\beta_n^2 Dt / \ell^2} \quad (18)$$

A partir de la ecuación 18 es posible obtener expresiones para la velocidad de evaporación v , y para la concentración promedio al tiempo t , $\bar{c}(t)$:

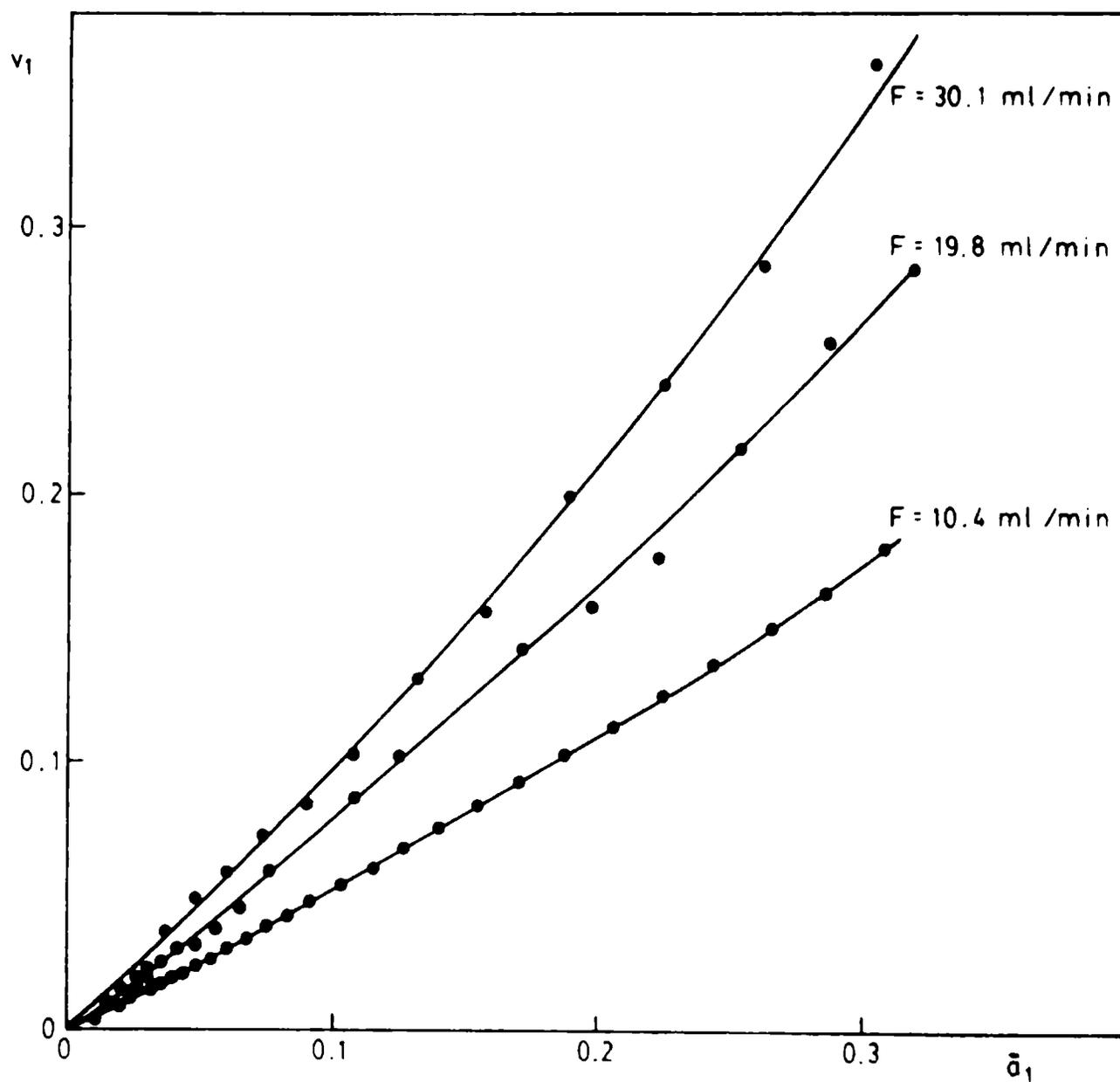


Figura 4
 Velocidad de evaporación, v (mg/min), en función de la actividad promedio, \bar{a}_1 , a diferentes caudales de nitrógeno para una mezcla de n-octano + escualano. Fracción molar inicial de n-octano: 0,3685. Evaporación desde superficie metálica.

$$v = J_z S = -DS \left(\frac{\partial c}{\partial z} \right)_{z=l} = \frac{2c_0 D S L^2}{l} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-\beta_n^2 Dt/l^2}}{\beta_n^2 + L^2 + L} \quad (19)$$

$$\bar{c}(t) = \frac{1}{l} \int_0^l c(z,t) dz = 2 c_0 L^2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-\beta_n^2 Dt/l^2}}{(\beta_n^2 + L^2 + L) \beta_n^2} \quad (20)$$

Las series que aparecen en las ecuaciones 19 y 20 son fuertemente convergentes para tiempos moderadamente largos. Con muy buena aproximación es posible retener solamente el primer término en cada caso, y combinando las expresiones resultantes, es posible escribir:

$$v = \alpha S \frac{\beta_1^2}{L} \bar{c}(t) \quad (21)$$

La ecuación 21 muestra una relación aparentemente lineal entre v y $\bar{c}(t)$. Realmente, para una masa dada de solvente no volátil, la película tendrá mayor espesor (y , en consecuencia, L será mayor) cuando la concentración de solvente volátil sea más alta; como β_1/L es una función rápidamente decreciente de L , los gráficos de v vs $\bar{c}(t)$ deberían ser cóncavos hacia el eje de concentración. Los resultados experimentales confirman esta predicción (véase Figura 5); el efecto es más notorio en el caso de mezclas inicialmente ricas en solvente volátil, pues en estos casos la variación del espesor durante el experimento es más pronunciada.

Este modelo no es capaz de explicar cómo, en corridas realizadas con el mismo caudal de gas de secado, pero comenzando con diferentes concentraciones de solvente volátil, se alcanza el mismo valor de velocidad de evaporación para el mismo valor de concentración promedio (Fig. 1 a 3). Si x_1^0 y $x_1^{0'}$ representan las fracciones molares iniciales del solvente volátil en dos corridas diferentes, es fácilmente demostrable que los correspondientes espesores de película l y l' estarán relacionados por $l/l' = (1-x_1^0)/(1-x_1^{0'})$ cuando la concentración promedio es la misma en ambas películas. Diferencias en la concentración inicial resultarían en diferentes velocidades de evaporación para la misma concentración promedio.

En realidad, ningún modelo de película homogénea es capaz de explicar la concavidad de los gráficos v vs \bar{c} y la coincidencia que dichos gráficos presentan para corridas realizadas con mezclas de diferente composición inicial utilizando el mismo caudal de gas de secado. Para tratar de explicar estos hechos experimentales se puede suponer la formación en la interfase gas/líquido de una capa superficial de espesor $s \ll l$ o "piel", en la cual el solvente volátil presenta una difusividad muy baja. El líquido que se encuentra por debajo de esa piel tiene una composición uniforme $c = \bar{c} \neq f(z)$, y la concentración cae desde \bar{c} hasta c_s a través del espesor s . Para simplificar las cosas puede suponerse que esa caída de concentración es

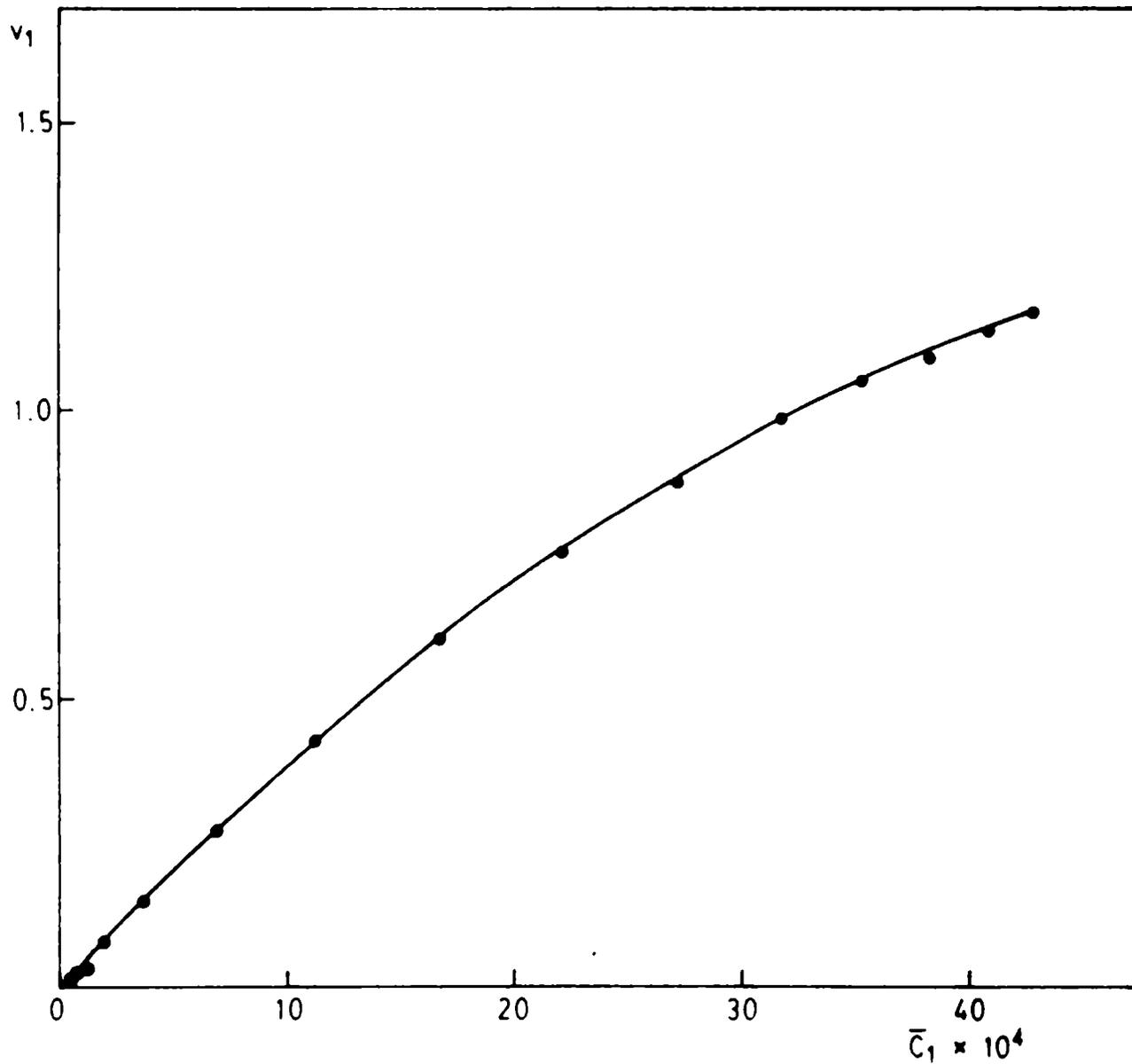


Figura 5
 Velocidad de evaporación, v (ing/min), en función de la concentración promedio, \bar{c}_1 (mol/mL), para una mezcla de n-octano + escualano. Fracción molar inicial de n-octano: 0,9086. Caudal de nitrógeno: 20 mL/min. Evaporación desde superficie metálica.

lineal, con lo cual el gradiente será de la forma $\partial c / \partial z = (c_s - \bar{c})/s$, y la velocidad de evaporación será entonces:

$$v = -DS \left(\frac{\partial c}{\partial z} \right) = \frac{DS}{s} (\bar{c} - c_s) \quad (22)$$

donde D es el coeficiente de difusión en la piel. En tanto D, s y $(\bar{c} - c_s)$ no dependan de \bar{c} , la velocidad de evaporación para una dada concentración promedio será independiente de la composición inicial de la mezcla. La concavidad de los gráficos de v vs \bar{c} puede ser justificada a través de una adecuada relación entre c_s y \bar{c} , por ejemplo $c_s = a \cdot \bar{c}^b$, con $b > 1$.

La existencia de esta capa superficial con propiedades diferentes a las del resto del fluido subyacente fue propuesta por Crank y Park [26] para el secado de películas de polímeros, y ha sido adoptada por varios autores, tales como Sletmoe [27] y Kornum [3] entre otros. Los resultados experimentales aquí obtenidos indican que este comportamiento no está limitado al caso de polímeros, sino que el proceso de secado de película en cuya constitución intervienen sustancias de peso molecular relativamente bajo, como escualano o sulfolano, también requieren de un modelo de este tipo para su mejor comprensión.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y a la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CIC) por haber patrocinado el presente trabajo.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Yoshida, T.- **Progr. Org. Coat.** 1: 73-90, 1972.
- [2] Newman, D.J., Nunn, C.J.- **Progr. Org. Coat.**, 3: 221-243, 1975.
- [3] Kornum, L.O.- **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, 63: 103-122, 1980.
- [4] Ramsbotham, J.- **Progr. Org. Coat.**, 8: 113-141, 1980.
- [5] Holten Andersen, J., Hansen, C.M.- **Progr. Org. Coat.**, 11: 219-240, 1983.
- [6] ANSI/ASTM Evaporation Rates of Volatile Liquids. En: Annual Book of ASTM Standards; American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, 1982, Part 27, 761-771, Standard Test Method D3539-76.
- [7] Saary, Z., Goff, P.L.- **J. Paint Technol.**, 45: 45-55, 1973.

- [8] Eaton, R.F., Willeboordse, F.G.- **J. Coat. Technol.**, **52** (660): 63-70, 1980.
- [9] Rocklin, A.L., Bonner, D.C.- **J.Coat. Technol.**, **52** (670):27-36, 1980.
- [10] Castells, R.C., Casella, M.L.- **Progr. Org. Coat**, **15**: 73-81, 1987.
- [11] Castells, R.C., Casella, M.L.- **J. Chromatogr.**, **402**: 65-72, 1987.
- [12] Hansen, C.M.- **Off. Digest Fed. Soc. Paint Technol.**, **37** (480):57-77, 1965.
- [13] Hansen, C.M.- **J. Oil Col. Chem. Assoc**, **51**: 27-43, 1968.
- [14] Hansen, C.M.- **Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.**, **9**: 282-286, 1970.
- [15] Rocklin, A.L.- **J. Coat. Technol.**, **48** (622): 45-57, 1976.
- [16] Flory, P.J.- **Principles of Polymer Chemistry**. Cornell University Press, Ithaca, NY, Cap. XII, 1953.
- [17] Ashworth, A.J.- **J. Chem. Soc., Faraday Trans. I.**, **69**: 459-466, 1973.
- [18] Renon, H., Prausnitz, J.M.- **AIChE Journal**, **14**: 135-144, 1968.
- [19] Ashcroft, S.J., Clayton, A.D., Shearn, R.B.- **J. Chem. Eng. Data**, **24**: 195-199, 1979.
- [20] Crank, J.- **The Mathematics of Diffusion**, Oxford University Press, London, 1956.
- [21] Fredenslund, A., Gmehling, J., Rasmussen, P.- **Vapor-Liquid Equilibria using UNIFAC**, Elsevier, Amsterdam, 1977.
- [22] Gmehling, J., Rasmussen, P., Fredenslund, A.- **Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.**, **21**: 118-127, 1982.
- [23] Walsham, J.G., Edwards, G.D.- **J. Paint Technol.**, **43** (554):64-70, 1971.
- [24] Carslaw, H.S., Jaeger, J.C.- **Conduction of Heat in Solids**, Oxford University Press, London, 2a. Edición, 1959.
- [25] Khatir, Y, Bouzon, J., Vergnaud, J.M.- **Polym. Test.**, **6**: 253-265, 1986.
- [26] Crank, J., Park, G.S.- **Trans. Faraday Soc.**, **47**: 1072-1084, 1951.
- [27] Sletmoe, G.M.- **J. Paint Technol.**, **42** (543): 246-259, 1970.

**HIGH BUILD ANTIFOULING PAINTS
BASED ON CALCIUM RESINATE***

C.A. Giúdice and V. Rascio*****

- * Comunicación remitida al 11th International Congress on Metallic Corrosion, Florencia, Italia, 1990.
- ** Miembro de la Carrera del Investigador Científico del CONICET y Responsable del Area Planta Piloto del CIDEPINT.
- *** Miembro de la Carrera del Investigador Científico del CONICET y Director del CIDEPINT.

SUMMARY*

In a previous paper, the changes produced in the film **composition of antifouling paints** based on WW rosin/chlorinated rubber along their immersion in seawater were studied. Considering the conclusions obtained, high build antifouling paints based on calcium resinate/vinyl resin and on WW rosin/vinyl resin were formulated and elaborated on a laboratory scale (ball mill of 3.3 liters capacity). Red cuprous oxide was used as main toxicant; it was dispersed in absence of seawater soluble resin.

Immersion tests in artificial seawater allowed to determine the binder dissolution rate, the film thickness decrease and the residual copper content as well as the copper leaching rate.

The biocidal characteristics of paints in immersion raft trials (24 months) were correlated with the conclusions attained in laboratory tests.

* Giúdice, C.A., Rascio, V.- High build antifouling paints based on calcium resinate, CIDEPINT-Anales, 267-232 (1990).

INTRODUCTION

In previous papers, the authors demonstrated the significant influence exerting the binder of soluble matrix antifouling paints on copper leaching rate from the film surface in contact with seawater [1, 2]. Usually toxicants, such as cuprous oxide dissolve faster than the binder; so, the binder dissolution rate controls the bioactive material release [3].

These antifouling paints are based on seawater soluble resins, such as WW rosin (gum rosin). The main component of the WW rosin is abietic acid; the molecule of abietic acid has one carboxylic group, which is responsible for the reaction with sodium and potassium ions giving soluble compounds and with calcium and magnesium ions forming alkaline resins of lesser solubility in seawater than the original rosin resin.

The above-mentioned reaction with divalent ions also takes place during paint manufacture in the pigment dispersion operation, particularly when cuprous oxide and calcium carbonate are used [4]. Cuprous oxide generates cupric oxide and metallic copper, forming cupric resins, which diminishes the binder dissolution rate and therefore the toxicant leaching rate [5, 6].

Efficient antifouling paints were developed previously for long immersion time using WW rosin or calcium resinate like soluble material [7].

In the case of samples with WW rosin in their composition, the laboratory results indicated that the dispersion of cuprous oxide in the presence of that resinous material leads to a very important reduction in acid value of binder extracted from paint; a still more significant decrease was registered when cuprous oxide was dispersed for a longer time. The pigment-binder reaction modified the composition of the paint and reduced the film bioactivity.

On the other hand, the same formulations based on WW rosin but dispersing cuprous oxide in the absence of resinous material, no appreciable decrease in acid value of the binders extracted from the paints was found after several dispersion periods of cuprous oxide. Paints bioactivity was practically unmodified.

The use of calcium resinate instead of WW rosin leads to paints of similar efficiency than those based on WW rosin, dispersing cuprous oxide in absence of quoted acid resin. In this case, both the toxicant dispersion in the absence or in the presence of soluble resinous material and the time selected for pigment processing did not show a significant influence on the paint bioactivity. However it simplified markedly the paint manufacture (no exhaustive control of cuprous oxide dispersion is necessary).

The fundamental aim of this paper was to study, during seawater immersion, the antifouling behaviour of paint films based on calcium resinate or WW rosin, using cuprous oxide as main toxicant.

TABLE I
SAMPLES COMPOSITION, % BY WEIGHT*

Component	Paint 1**	Paint 2**	Paint 3**	Paint 4 **
Red cuprous oxide	34.0	34.0	29.6	29.6
Zinc oxide	3.4	3.4	3.0	3.0
Calcium carbonate	33.0	33.0	28.6	28.6
Additives	2.2	2.2	2.2	2.2
Calcium resinate	11.3	16.0	15.1	21.4
VYHD vinyl resin	11.3	8.0	15.1	10.7
42 % chlorinated paraffin	4.8	3.4	6.4	4.5

* Solvent mixture: cellosolve acetate/methyl isobutyl ketone/xylene, 60/10/30 ratio by weight. Initial viscosity, 8 poise; final adjusted viscosity, 2.5 poise.

** Series A, included in this Table, was formulated with calcium resinate (paints 1A to 4A); in series B, the calcium resinate was replaced by WW rosin (paints 1B to 4B).

TABLE II
CHARACTERISTICS OF THE RESINOUS MATERIALS

Property	Calcium resinate	WW rosin
Density at 20°C, g.cm ⁻³	1.08	1.13
Melting point, °C	130	137
Acid value	35	147
Calcium content, %	4.2	--

EXPERIMENTAL

Samples composition and manufacture

The composition of experimental paints is shown in Table I. The formulation variables considered were the **type of resinous material** (calcium resinate or WW rosin, Table II), the **resinous material/VYHD vinyl resin ratio** (1/1 and 2/1 by weight) and the **binder content** (27.4 and 36.6 % by weight, expressed on the total amount of paint solids).

Samples were prepared in a ball mill of 3.3 liters capacity, whose operating conditions have been described in a previous paper [2].

A solution of VYHD vinyl resin and plasticizer in the solvent mixture was prepared, with stirring. The ball mill was loaded with the mentioned solution and zinc oxide and calcium carbonate were added; these components were milled for 21 hours. The cuprous oxide was subsequently incorporated and the dispersion continued to complete 24 hours milling. At the end of the process, the resinous material (calcium resinate or WW rosin) firstly dissolved in a portion of solvent mixture, was added.

Finally, viscosity was adjusted.

Binder dissolution rate

Pigments (cuprous oxide, zinc oxide and calcium carbonate) and calcium, magnesium and cupric resinates were separated by centrifugation. After that, the resinates and the remainder resinous material corresponding to the binder were dissolved; the solution was placed in vacuum, dried and the solids were incorporated to the liquid of the initial centrifugation. Thus the liquid (vehicle) contains the non-saponifiable products and free resinic acids from seawater soluble resinous material, VYHD vinyl resin and the plasticizer, plus the inorganic resinates (incorporated as calcium resinate or formed by reaction during pigment dispersion).

Vehicles extracted from paints were applied with Bird applicator on acrylic plates which were previously sandblasted (40 μm maximum roughness). Dry film thicknesses of 110-130 μm were obtained. The panels were placed in a desiccator to constant weight and then submerged in vertical position in artificial seawater (ASTM D-1141/67), thermostatically controlled ($20 \pm 2^\circ\text{C}$). Tests were duplicated for each immersion period.

To determine the binder dissolution rate, the panels were retired from the artificial seawater, washed with distilled water and placed in a desiccator to constant weight. Then, the dissolved mass per unit area was calculated for each experimental period. The difference between two consecutive values corresponded to the weight loss during the immersion period under consideration.

TABLE III
FILM THICKNESSES (μm) DURING SEA WATER IMMERSION

Paint	Initial	1 month	2 months	6 months	12 months	18 months	24 months
1A	157	154	151	135	119	107	101
2A	152	148	144	126	103	85	67
3A	156	152	149	130	103	90	80
4A	150	145	139	118	93	68	45
1B	157	147	140	121	103	91	82
2B	157	142	132	109	86	66	49
3B	156	142	135	113	90	72	60
4B	147	132	126	103	73	50	29

TABLE IV
COPPER CONTENT IN THE FILM, EXPRESSED AS % CUPROUS OXIDE

Immersion period	Paint 1A	Paint 2A	Paint 3A	Paint 4A
Initial value	34.0	34.0	29.6	29.6
1 month	33.8	33.7	29.4	29.5
2 months	33.6	33.4	29.0	29.2
6 months	31.5	31.4	27.2	26.8
12 months	29.0	28.6	23.8	22.2
18 months	26.8	24.8	17.2	14.1
24 months	22.5	21.1	10.1	4.1

Immersion period	Paint 1B	Paint 2B	Paint 3B	Paint 4B
Initial value	34.0	34.0	29.6	29.6
1 month	33.7	33.9	29.4	29.2
2 months	33.3	33.7	28.1	27.1
6 months	32.8	32.3	24.9	23.7
12 months	30.6	28.1	21.7	11.0
18 months	25.9	25.2	17.1	4.7
24 months	23.2	21.2	10.6	0.0

Decrease of dry film thickness and remaining copper content

For this test, paints were also applied with Bird applicator on previously sandblasted acrylic plates; 150-160 μm dry film thickness were attained. Similar precautions to those indicated for determination of binder dissolution rate were taken into account.

Decrease of dry film thickness for different periods were measured by photomicroscopy [8].

Remaining copper content determination in dry film, during seawater immersion, was made by cathodic electrodeposition; the results were expressed as per cent by weight.

Copper leaching rate

For this test sandblasted glass panels were painted with experimental samples and after 24 hours drying they were immersed in artificial seawater. Concentration of copper in the solution did not exceed in any case 0.5 ppm; in this way the dissolution rate was not affected.

Both initial and final copper concentration in seawater were assessed by colorimetry using sodium diethyldithiocarbamate method; it permitted to determine 1 part of copper in a hundred million parts, for concentrations between 0.1 and 1.0 ppm [9].

Immersion in natural seawater (raft trial)

In order to establish the toxic behaviour of the paints in the natural environment (seawater), a 24 months immersion test was carried out on a raft anchored at Puerto Belgrano (38°54' S; 62°06' W), an area whose hydrological and biological conditions were previously studied [10-12].

SAE 1010 steel plates (20 x 30 x 0.3 cm) previously sandblasted (40 μm maximum roughness) were selected for these trials. Panels were protected with an efficient anticorrosive paint (150-180 μm dry film thickness) and finally with the experimental antifouling paint; toxic dry film thicknesses of 150-160 μm (two coats) were reached.

In all cases, paints were brush applied with an interval of 24 hours between coats. Drying time of the last coat prior to immersion was 48 hours. The test panels were placed vertically on the frames of the raft, at about 0.30-0.60 m depth.

In order to establish the bioactivity of the toxic samples, observations were made for 13, 19 and 24 months immersion. Photographic controls were performed in order to compare fixation with pattern records and to adjust the different values at the end of the tests.

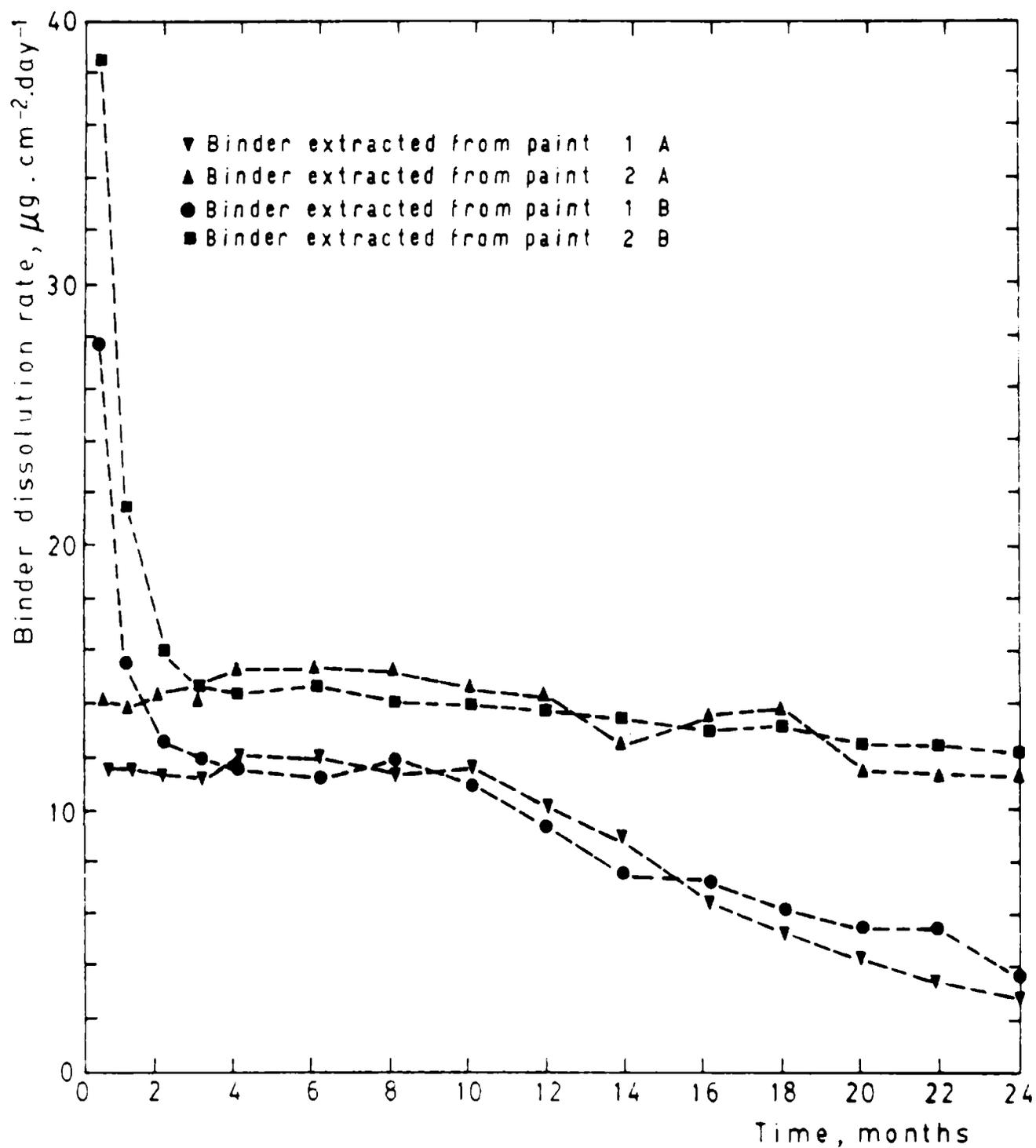


Fig. 1.- Binder dissolution rate as a function of immersion time

RESULTS AND DISCUSSION

Binder dissolution rate

Experimental values, obtained in laboratory tests according to before mentioned method, are shown in Figure 1. In this figure, results corresponding to binders extracted from samples 1 and 2 are only included

since binders elaborated with equal soluble resinous material/vinyl resin ratio, exhibited a similar behaviour for immersion times considered.

In Figure 1 and for both considered ratios, a **higher initial dissolution rate in the binders based on WW rosin than in those with calcium resinate** was observed. Besides, the two binders formulated with WW rosin attained the dissolution steady state in a period of about 2 months immersion.

Above-mentioned steady state was reached with values around 12 and 14 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ for the binders with 1/1 and 2/1 soluble resinous material/vinyl resin ratios, respectively. The duration of the steady state period was higher for the 2/1 ratio binders.

For 24 months immersion, the 2/1 ratio binders showed a high value for the dissolution rate (12 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$) as comparing with that corresponding to 1/1 ratio binders (3 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$).

Decrease of film thickness and remaining copper content

Decrease of average film thicknesses during artificial seawater immersion is shown in Table III. Analysis of values corresponding to **the first 2 months immersion indicates a lesser diminution of film thickness of the samples based on calcium resinate (paints 1A to 4A) than those with WW rosin (paints 1B to 4B).**

After that period, results show a similar reduction rate in the formulations with calcium resinate and WW rosin, but keeping in all cases a higher thickness in the films based on calcium resinate attributable to quoted initial behaviour.

Samples with 2/1 soluble resinous material/vinyl resin ratio had a higher thickness decrease, which was still more significant in samples with the highest binder content. Thus for 24 months immersion, film that showed the highest remaining thickness corresponded to sample 1A (1/1 calcium resinate/vinyl resin ratio, 27.4 % binder) while in the other hand was sample 4B (2/1 WW rosin/vinyl resin ratio, 36.6 % binder).

Referring to copper content in the film, a significant decrease was registered during immersion test. Experimental values showing Table IV (expressed in percent of cuprous oxide on remaining film) indicate a higher copper retention in samples formulated with 27.4 % binder (paints 1 and 2, calcium resinate and WW rosin) than in those with 36.6 % binder (paints 3 and 4, also both soluble resinous materials). However, when values of residual copper content are expressed on film initial weight (thickness decrease is considered), a higher copper content in the samples with calcium resinate is registered; besides a decreasing copper content as both soluble resinous material and binder content increase is also observed (Table V).

Total copper released during immersion

Results corresponding to laboratory tests to determine total copper released from experimental paint films are shown in Table VI.

In first immersion period, a great influence of type of soluble resinous material was observed: samples with calcium resinate showed a lesser

**TABLE V.- COPPER CONTENT IN THE FILM, EXPRESSED AS %
CUPROUS OXIDE ON INITIAL FILM**

Immersion period	Paint 1A	Paint 2A	Paint 3A	Paint 4A
Initial value	34.0	34.0	29.6	29.6
1 month	33.2	32.8	28.6	28.5
2 months	32.3	31.6	27.7	27.0
6 months	27.1	26.0	22.7	21.1
12 months	22.0	19.4	15.7	13.8
18 months	18.3	13.9	9.9	6.4
24 months	14.5	9.3	5.2	1.2

Immersion period	Paint 1B	Paint 2B	Paint 3B	Paint 4B
Initial value	34.0	34.0	29.6	29.6
1 month	31.6	30.7	26.8	26.2
2 months	29.7	28.3	24.3	23.2
6 months	25.3	22.4	18.0	16.6
12 months	20.1	15.4	12.5	5.5
18 months	15.0	10.7	7.9	1.6
24 months	12.1	6.6	4.1	0.0

**TABLE VI
TOTAL COPPER RELEASED, $\mu\text{g Cu}_2\text{O}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$**

Immersion period	Paint 1A	Paint 2A	Paint 3A	Paint 4A
1 month	12.6	15.0	13.0	14.0
2 months	12.4	14.9	12.9	13.8
6 months	11.4	14.0	12.5	13.6
12 months	10.0	12.2	11.4	12.9
18 months	8.1	9.9	8.8	11.4
24 months	6.0	8.1	6.2	9.3

Immersion period	Paint 1B	Paint 2B	Paint 3B	Paint 4B
1 month	21.3	26.3	24.3	28.3
2 months	19.5	24.5	22.5	25.1
6 months	15.1	17.1	15.1	20.0
12 months	11.0	13.3	11.2	13.0
18 months	8.2	10.0	8.3	7.1
24 months	6.0	6.9	6.0	1.3

copper leaching rate than those formulated with WW rosin. However, for **12 months immersion**, the films behaviour leads to comparative values, ranging between 10.0 and 13.3 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$.

Finally **for 24 months**, the highest values were attained for paints 2A and 4A (calcium resinate, 2/1 ratio, and respectively 27.4 and 36.6 % binders) while the lowest copper leaching rate was exhibited for sample 4B (WW rosin, 2/1 ratio and 36.6 % binder).

Copper balance

A copper balance is shown in Table VII (copper content is expressed as cuprous oxide).

For 24 months immersion, the sum of total copper that remained in the film and of total copper released from film surface towards seawater has a comparative value with copper included in the film composition.

Bioactivity of the antifouling paints

The fouling settlement values recorded on the panels placed on the experimental raft are shown in Table VIII (13, 19 and 24 months immersion). Interpretation of the values is given in the footnote of the same table: value 0 (panel without fouling) corresponds to a paint with 100 % efficiency; 0-1 to 90 % and 1 to 80 %. The last value was considered by the authors as the minimum acceptance limit for efficient antifouling paints.

The settlement values corresponding to a period of 24 months were statistically treated with a factorial design of the type 2x2x2 (8 samples); each sample included a duplicate [13-15]. There was found to be a significant influence (positive Fisher test) of studied variables (type of resinous material, resinous material/vinyl resin ratio and binder content).

According to the analysis of the mean values resulting from statistical treatment, the antifouling paints with greater bioactivity for 24 months immersion were those formulated with **calcium resinate**, with **2/1 resinous material/vinyl resin ratio** and with **27.4 % binder**.

However, owing to that the results of statistical treatment indicate a better behaviour of samples with 27.4 % binder (initial composition) and that it could be attributed to that sample 4B (WW rosin, 2/1 ratio, 36.6 % binder) was exhausted for the period considered, a separate statistical analysis for samples with calcium resinate was made.

The values obtained show that in samples including calcium resinate in their composition (paints 1A to 4A) **the best bioactivity was reached with the sample elaborated with 2/1 ratio and 36.6 % binder**, that is the paint that was formulated with the highest calcium resinate content.

TABLE VII
COPPER BALANCE EXPRESSED AS $\mu\text{g Cu}_2\text{O}\cdot\text{cm}^{-2}$
(24 months immersion)

	Paint 1A	Paint 2A	Paint 3A	Paint 4A
Initial*	12 224	11 680	9 466	8 969
Remaining**	5 213	3 195	1 663	364
Released***	6 862	8 322	7 884	8 541

	Paint 1B	Paint 2B	Paint 3B	Paint 4B
Initial*	12 201	12 064	9 456	8 789
Remaining**	4 342	2 690	1 140	0
Released***	8 249	9 636	8 176	8 906

* Calculated from film thickness, density and copper content.
 ** Determinated in laboratory tests.
 *** Evaluated from total copper released versus immersion time.

TABLE VIII
FOULING SETTLEMENT*

Immersion period	Paint 1A	Paint 2A	Paint 3A	Paint 4A
13 months	0	0	0	0
	0	0	0	0
19 months	0-1	0	0	0
	1	0-1	0-1	0
24 months	2	0-1	1-2	0
	1-2	0-1	2	0

Immersion period	Paint 1B	Paint 2B	Paint 3B	Paint 4B
13 months	0	0	0	0
	0	0	0	0
19 months	0-1	0	1	1
	1	0	1-2	0-1
24 months	2-3	1-2	3	4-5
	3	1-2	2-3	5

* Key of Table: 0, panel without settlement; 0-1, very little; 1, little; 2, scarce; 3, regular; 4, abundant; 5, panel completely fouled.

CONCLUSIONS

1. **Dissolution rate values of binders** extracted from paints are in agreement with **film thickness diminution** registered during seawater immersion. Type of resinous material, resinous material/vinyl resin ratio and binder content explain satisfactorily film behaviour.

2. **Remaining copper content** in paint film during seawater immersion and **copper leaching rate value** for each sample tested showed a comparative value with copper included in the film formulation.

3. Some of the paints studied had a **high antifouling effect in raft trials** for 24 months immersion (fouling settlement lesser than 1, 80 % effectiveness). Experimental results of laboratory tests explain the biocidal behaviour; some paints showed good bioactivity with a copper leaching rate lesser than $10 \mu\text{g Cu}_2\text{O}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ corroborating conclusions reached for another authors [16, 17].

4. Paints based on **calcium resinate** attained a steady state quickly after immersion avoiding thus the **rapid initial toxicant loss** and **thickness decrease** of the antifouling paint film having **WW rosin** as soluble resinous material.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors are grateful to CIC (Comisión de Investigaciones Científicas), to CONICET (Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas) and also to Puerto Belgrano Naval Shipyard and Control Laboratory for the assistance given during painting and observations.

REFERENCES

- [1] Giúdice, C.A., del Amo, B., Rascio, V.- **Proc. 9th International Congress on Metallic Corrosion**, Toronto, vol. 2, p 510 (1984).
- [2] del Amo, B, Giúdice, C.A., Rascio, V.- **J. Coatings Technology**, **56** (719), 63 (1984).
- [3] de la Court, F.H., de Vries, H.J.- **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, **56** (8), 388 (1973).
- [4] Giúdice, C.A., del Amo, B., Rascio, V, Sánchez, R.- **J. Coatings Technology**, **55** (697), 23 (1983).
- [5] Giúdice, C.A., del Amo, B., Benítez, J.C.- **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, **64** (1), 12 (1981).
- [6] Hurd, L.C., Clark, A.R.- **Industrial and Engineering Chemistry, Analytical Ed.**, **8** (5), 380 (1936).

- [7] Giúdice, C.A., del Amo, B., Rascio, V.- **Progress in Organic Coatings** **16** (2), 165, (1988).
- [8] Caprari, J.J., Slutzky, O., Pessi P., Rascio, V.- **Progress in Organic Coatings**, **13** (6), 431 (1986).
- [9] Partington, A., Dunn, P.F.- **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, **44** (12), 869 (1961).
- [10] Bastida, R., Spivak, E., L'Hoste, S., Addabo, H.- **Corrosión y Protección**, **8** (8-9), 11 (1977).
- [11] Bastida, R., L'Hoste, S.L., Spivak, E., Addabo, H.- **Corrosión y Protección** **8** (8-9), 33 (1977).
- [12] Bastida, R., Lischstchein, V.- **Corrosión y Protección**, **10** (3), 7 (1979).
- [13] Li, J.C.R.- **Statistical Inference I**. Edwards Brothers, Michigan (1964).
- [14] Duckworth, W.E.- **Statistical Techniques in Technological Research**. Mathuen & Co. Ltd., London (1968).
- [15] Box, G.E.P., Hunter, W.G., Stuart Hunter, J.- **Statistics for Experimenters**. John Wiley & Sons, Inc., New York (1978).
- [16] Partington, A.- **Paint Technology**, **28** (3), 24 (1964).
- [17] de la Court, F.H.- **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, **69** (9), 241 (1986).

**INFLUENCE OF SOME VARIABLES ON BEHAVIOUR OF ZINC-RICH
PAINTS BASED ON ETHYL SILICATE AND EPOXY BINDERS***

B. del Amo and C.A. Giúdice*****

- * Comunicación remitida al 11th International Congress on Metallic Corrosion, Florencia, Italia, 1990.
- ** Miembro de la Carrera del Investigador Científico del CONICET.
- *** Miembro de la Carrera del Investigador Científico del CONICET y Responsable del Area Planta Piloto del CIDEPINT.

SUMMARY*

The application of zinc-rich coatings on ferrous surfaces is a very efficient method for anticorrosive protection. In this paper two zinc dust samples of different particle average diameter were selected for studying the influence of this variable on anticorrosive paints properties.

Experimental paints based on epoxy or ethyl silicate as binder were manufactured on laboratory scale; different zinc dust content and dispersion times were considered.

Paints were applied on sandblasted steel plates attaining two dry film thicknesses. Immersion tests of painted panels in 0.1 M sodium chloride solution at 25°C and pH 7.0 were made for evaluating electrode potential as a function of time during exposure and also degree of rusting.

Results corresponding to degree of rusting were statistically treated (factorial design 2x2x2x2x5, 80 samples elaborated and tested in duplicate) in order to establish the influence of variables studied.

*del Amo, B., Giúdice, C.A.- Influence of some variables on behaviour of zinc-rich paints based on ethyl silicate and epoxy binders, CIDEPINT-Anales, 233-247 (1990).

INTRODUCTION

Zinc dust coatings are efficient for protecting steel against corrosion. They are based on anticorrosive properties of metallic zinc [1-3].

Zinc dust consists of chemically pure metallic zinc, in form of near-spherical particles of selected sizes and distribution. It is very important that the number of particles of various sizes is adequate, thus the smaller particles slip in among the bigger ones and a very large amount of zinc is accumulated in the paint film. This dense packing leads to a contact among zinc particles, making the paint film electrically conductive and enabling it to form galvanic cells which control the corrosion of the steel [4]. Besides, the dense packing of particles in the film gives a coat of long effective life and high mechanical resistance.

Different types of resins were suggested as binders to be used in the formulation of zinc dust paints. The question whether organic or inorganic zinc-rich paints are more effective for steel protection has been made for many years. It is possible the use of both types of paints, being important to consider the scheme selected and the environmental conditions.

In this paper, zinc-rich paints based on epoxy or ethyl silicate as binder were tested at laboratory in order to establish the influence of some variables on the ability for steel protection.

VARIABLES UNDER ANALYSIS

The following variables were considered in this paper:

a) **Average diameter of zinc particle.** Two commercial zinc dust samples (Table I) having an average diameter of particle of 4 μm (fine) and 8 μm (regular) [5] were used in this research (Fig. 1).

b) **Zinc content.** Zinc dust was used in 70, 75, 80, 85 and 90 % by weight on the paint dry film. These amounts, expressed as pigment volume concentration, are shown in Table II.

c) **Type of binder.** Two binders were used in the formulations [6-9]: epoxy and ethyl silicate (Table III).

d) **Dispersion time.** Zinc dust was incorporated to the binders employing a high speed mixer (Table IV) and dispersing for 30 and 180 seconds.

e) **Dry film thickness.** Two different dry film thicknesses were tested: 45-50 and 75-80 μm .

EXPERIMENTAL

SAE 1010 steel plates were used for the tests. The plates were previously sandblasted to Sa 2 $\frac{1}{2}$ (SIS Specification 05 59 00/67), with 40 μm maximum roughness.

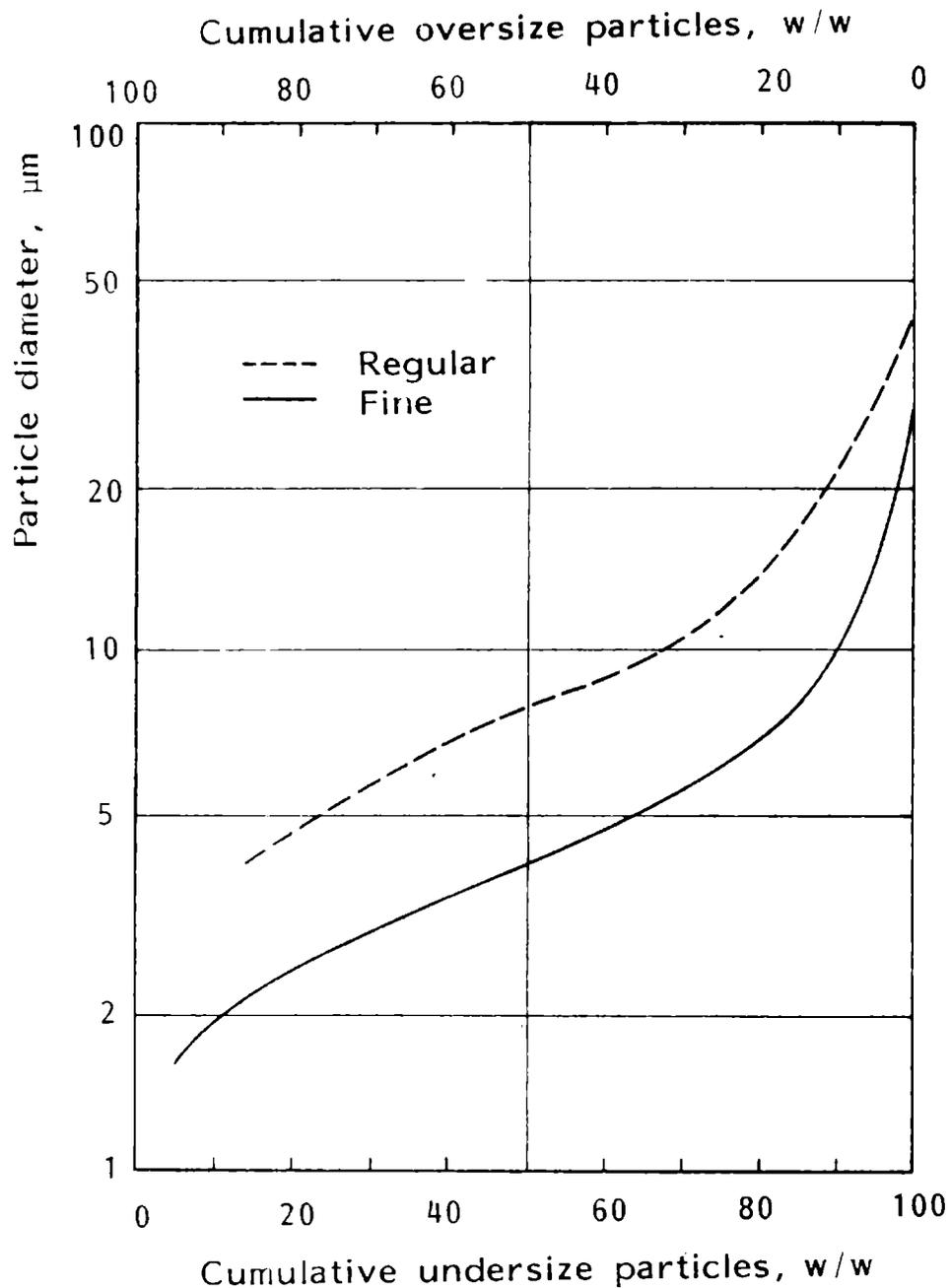


Fig. 1.- Particle size distribution of zinc dusts employed

In order to cure the ethyl silicate and epoxy films, the painted panels were kept at $20 \pm 2^\circ\text{C}$ and $65 \pm 5\%$ relative humidity for seven days.

Painted plates were immersed in 0.1 M sodium chloride solution at 25°C and pH 7.0 .

Electrode potential was determined as a function of exposure time (60 days); two cylindrical tubes of transparent acrylic were fixed on each plate. The tubes were 10 cm long and approximately 5 cm diameter, with a flattened lower edge; the geometrical area of cell was 20 cm^2 , a graphite rod (area ca. 20 cm^2), axially placed, was used as auxiliary electrode and a saturated calomel electrode (SCE) was used as reference. The potential was measured with a digital electrometer having a high input impedance.

Degree of rusting on painted steel surfaces was evaluated by according

TABLE I
PHYSICAL AND CHEMICAL CHARACTERISTICS OF THE ZINC
DUSTS EMPLOYED

Sample	Fine	Regular
Total zinc, %	98.1	98.3
Metallic zinc, %	94.1	94.2
Zinc oxide, %	5.0	5.1
Calcium as calcium oxide, %	0.7	0.7
Specific area, cm ² .g ⁻¹	2 282	1 162
Average diameter of zinc particles, μm	4	8
Density at 20°C, g.cm ⁻³	7.10	7.10

TABLE II
ZINC CONTENT EXPRESSED AS PIGMENT
VOLUME CONCENTRATION

Zinc dust/binder ratio, w/w	Pigment volume concentration, v/v	
	Epoxy	Ethyl silicate
70/30	26.6	46.1
75/25	31.7	52.3
80/20	38.3	59.4
85/15	46.7	67.5
90/10	58.2	76.7

TABLE III

**PHYSICAL AND CHEMICAL CHARACTERISTICS
OF BINDERS EMPLOYED**

Type of binder	Epoxy	Ethyl silicate
Solvents solubility	esters, cetones, chlorinated solvents	ethanol, isopropanol
Water solubility	insoluble	insoluble
Density at 20°C, g.cm ⁻³	1.10	2.60
Molecular weight	1 192	744
Number of epoxide groups	2	----
Number of hydroxyl groups	3	----
Curing agent	amine	----
Hydrolisis degree, %	---	80.0

TABLE IV

CHARACTERISTICS OF THE HIGH SPEED MIXER

Total capacity of the vat	2 400 ml
Height/diameter ratio	2.07
Vat diameter/paddle diameter	1.93
Vat diameter/paddle elevation ratio	3.2
Paddle type: turbine	6 blades
Rotating shaft speed	1 400 rpm

ASTM D 610/68 (reapproved 1974) after 100 days immersion.

RESULTS

When immersed for 5 to 8 days in 0.1 M sodium chloride solution, according to visual observations the zinc-rich paints based on ethyl silicate became more covered with zinc corrosion products than those based on epoxy: cathodic activity of the metallic zinc exposed in the painted surface was greater in samples with ethyl silicate than in epoxy ones.

Figure 2 shows the **electrode potential measurement as a function of the immersion time** for zinc-rich epoxy and ethyl silicate paints. During the first 20 days, plates coated with epoxy paints showed in general a more pronounced displacement of potential electrode towards more positive values than those with ethyl silicate paints. Some ethyl silicate paints displayed only a very little increase of potential electrode in this period.

After the initial above-mentioned period, in general the samples with ethyl silicate showed also a potential electrode more negative. **Ethyl silicate paints had longer cathodic protective activity than epoxy ones** [10].

Both types of binders show a significant influence of **dry film thickness** on potential electrode (Fig. 2); more negative values were obtained with the highest dry film thickness studied. Also, slight differences in potential electrode could be attributed to **average diameter of zinc particle**; better galvanic activity in samples elaborated with the lowest particle size was observed.

Referring to **dispersion time**, only in ethyl silicate samples some influence could be noticed; the 30 seconds dispersion period was the best.

Concerning **zinc content** in the dry film, paints elaborated with 90 % zinc dust showed electrode potential values more negative than the others; more cathodic protective activity was observed when zinc content in the paint film increased. Figure 2 displays electrode potential evolution corresponding to epoxy and ethyl silicate paints with 75 and 90 % zinc content; some samples attained values close to the potential of corroding steel, indicating a complete loss of cathodic activity of zinc particles in the paint film.

Results corresponding to **degree of rusting** on painted steel surfaces are shown in Table V; mean values of tests in duplicate are only included.

In judging the results, degree of rusting was evaluated employing the scale of ASTM D 610-68 Standard Method, which ranges from 0 (approximately 100 % of surface rusted) to 10 (no rusting or less than 0.01 % of surface rusted).

Values obtained were statistically treated using a factorial design 2x2x2x2x5 (80 samples elaborated and tested in duplicate) [11-13]. Statistical study allowed to conclude that the variables type of binder, average diameter of zinc particle, zinc content, dispersion time and film thickness showed a significant influence (F test provided a positive result).

In order to reach the best anticorrosive protection, the mean values

TABLE V

DEGREE OF RUSTING ON PAINTED STEEL SURFACES
(ASTM D 610-68, reapproved 1974)

Type of binder		Epoxy							
Film thickness		45-50 μm				75-80 μm			
Particle diameter		4 μm		8 μm		4 μm		8 μm	
Dispersion time		30 s	180 s	30 s	180 s	30 s	180 s	30 s	180 s
Zinc content	70%	0	0	0	0	1	1	1	2
	75%	2	3	2	1	3	4	3	2
	80%	6	5	4	3	7	7	6	5
	85%	7	6	5	5	8	7	6	6
	90%	7	7	6	7	9	8	8	8

Type of binder		Ethyl silicate							
Film thickness		45-50 μm				75-80 μm			
Particle diameter		4 μm		8 μm		4 μm		8 μm	
Dispersion time		30 s	180 s	30 s	180 s	30 s	180 s	30 s	180 s
Zinc content	70%	3	2	1	0	4	3	3	1
	75%	5	4	3	3	7	6	5	3
	80%	7	6	6	5	8	7	7	7
	85%	8	7	7	7	9	8	7	8
	90%	9	8	8	7	10	9	8	8

TABLE VI

MEAN VALUES OF STATISTICAL TREATMENT

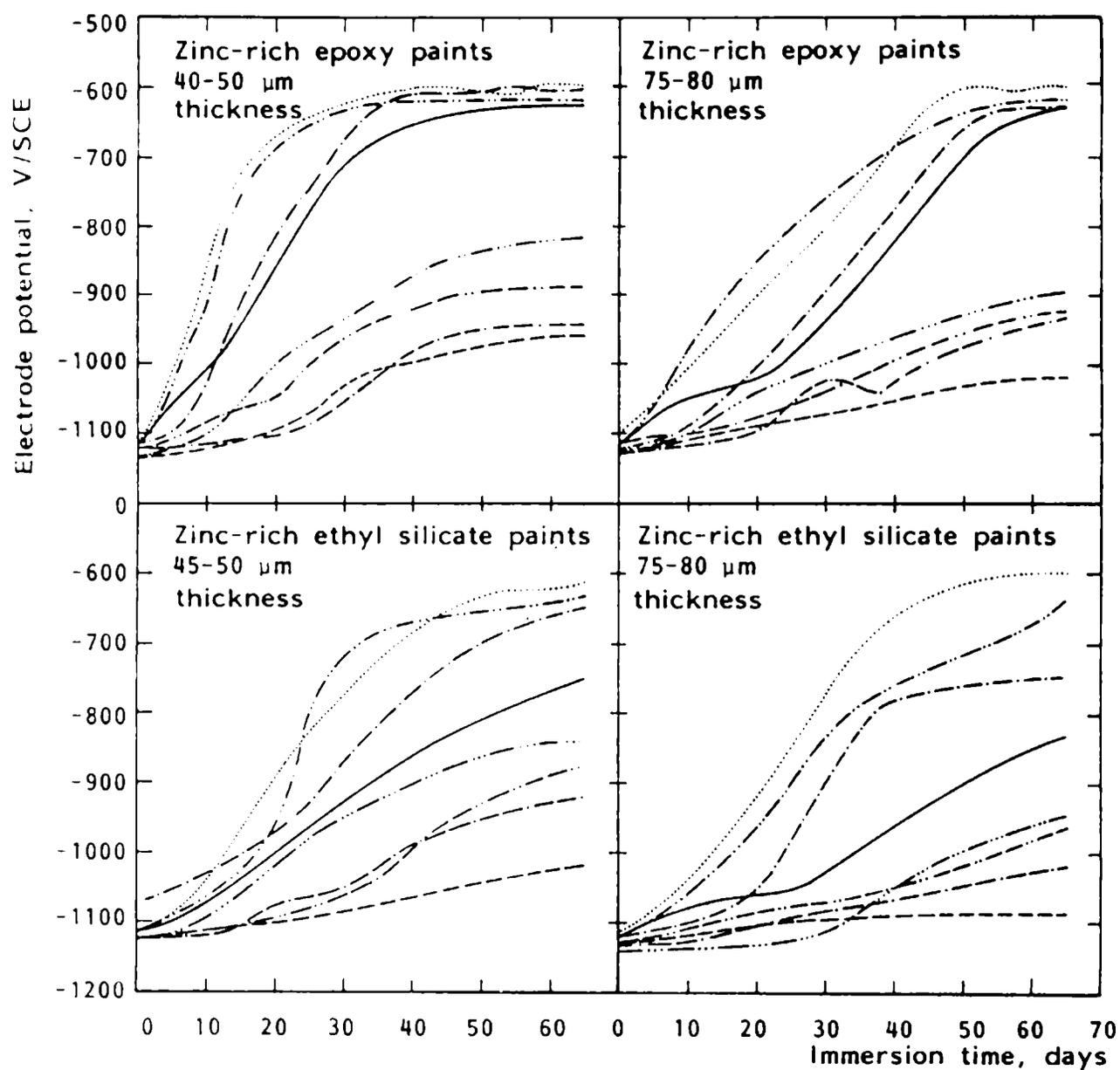
Nature of effect	Type of effect	Simultaneous analysis of all the effects	Separate analysis according to the type of binder	
			Epoxy	Ethyl silicate
Type of binder	Epoxy	4.45	---	---
	Ethyl silicate	5.85	---	---
Average diameter of zinc particle	4 μm	5.70	4.90	6.50
	8 μm	4.60	4.00	5.20
Zinc content	70 %	1.38	0.62	2.12
	75 %	3.50	2.50	4.50
	80 %	6.00	5.38	6.62
	85 %	6.94	6.25	7.62
	90 %	7.94	7.50	8.38
Dispersion time	30 sec	5.40	4.55	6.25
	180 sec	4.90	4.35	5.45
Dry film thickness	45-50 μm	4.55	3.80	5.30
	75-80 μm	5.75	5.10	6.40

indicate that ethyl silicate binder, 4 μm particle size, 90 % zinc content, 30 seconds dispersion time and 75-80 μm film thickness must be used (Table VI).

Nevertheless, a separate analysis taking into account the type of binder was made in order to determine the best level of each effect for zinc-rich paints based on epoxy and ethyl silicate. Results showed that for ethyl silicate paints, the same effects that those determined in the simultaneous analysis are significant while for epoxy paints among all effects only dispersion time is not significant.

According to mean values shown in Table VI, **the most efficient behaviour for zinc-rich epoxy paints** was attained with 4 μm particle size, 90 % zinc content and 75-80 μm dry film thickness, for both dispersion times considered (similar degree of rusting).

In the case of **zinc-rich ethyl silicate paints**, the best anticorrosive



REFERENCES	Part. size, μm	Dispersion time, s	Zn content, %
—	4	30	75
- - -	4	180	75
- - -	4	30	90
- - -	4	180	90
- · - · -	8	30	75
· · · · ·	8	180	75
- · - · -	8	30	90
- · - · -	8	180	90

Figure 2
 Electrode potential as a function of immersion time in 0.1 M sodium chloride at 25°C and pH 7.0

protection was attained with the above-mentioned levels and dispersing zinc dust for 30 seconds.

FINAL CONSIDERATIONS

1. To explain the great tendency of zinc particles to corrode at the film surface of zinc-rich ethyl silicate paints as comparing with those of zinc-rich epoxy ones, it is necessary to consider that ethyl silicate is a non-polar binder and as a consequence wets with difficulty the zinc particles while epoxy is a polar binder and then is a better dispersing medium than ethyl silicate [10].

The above-mentioned characteristic explains the great porosity of zinc-rich ethyl silicate films and their high cathodic protective activity as comparing with zinc-rich epoxy films. Besides, non-polar characteristic of ethyl silicate also explains that a larger dispersion time leads to a worse anticorrosive protection. The increase of dispersion time improves the process efficiency decreasing the film porosity (lesser protective activity).

On the other hand, polar epoxy binder wets quickly zinc particles and the dispersion times does not modify the film porosity in a significant way.

2. Referring to zinc content, results of laboratory tests demonstrated that a higher amount of zinc leads to a longer useful life of the paint. However, it is important to mention that the choice of zinc content must be made by considering the physical characteristics of the paint film required for each particular case since when pigment volume concentration exceeds largely the critical value [14] film properties such as adhesion, flexibility, abrasion resistance, etc. are significantly reduced.

3. With regard to average diameter of zinc particle, size diminution of particles increases significantly the surface area for a given weight. Since all surfaces have a free energy content, the ratio of surface energy to mass in small particles is so great that the particles adhere strongly themselves. For this reason, a lesser particle size in a poor dispersion originates a greater flocculates (a high number of unitary particles are associated) which lead to zinc-rich paint films of high porosity and as a consequence of good cathodic protective activity. Besides, a lower particle size (attributed to great attraction for each other) could lead to films with a higher electrical contact and with a current of lesser density but with better superficial distribution (more efficient coating). During immersion tests in 0.1 M sodium chloride solution, visual inspection of plates protected with zinc-rich paints (both epoxy and ethyl silicate) showed a more localized steel attack when zinc dust of the highest particle size was used.

4. Concerning dry film thickness and due to that zinc-rich paints are porous when just applied, the protection is only galvanic during their early life. After that, basic zinc compounds formed fullfill the pores in the film increasing barrier effect and anticorrosive protection [3]. A higher film thickness implies a greater content of metallic zinc and zinc compounds per unit area. The quoted consideration justify the fact that films with 75-80 μm thickness showed better protection than those with 45-50 μm thickness.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors are grateful to the Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires and to the Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas of Argentine for their sponsorship for this research.

REFERENCES

- [1] Giúdice, C.A.- **Protección de la corrosión por medio de pinturas.** Programa latinoamericano de lucha contra la corrosión, OEA, Buenos Aires, 179 (1989).
- [2] Bishop, H.W., Dorsey, C.P. and Fisher, J.R.- **Proc. The International Corrosion Forum Devoted Exclusively to the Protection and Performance of Materials,** Toronto, paper n°76 (1975).
- [3] Velsboe, O.P.- **Corrosion in Marine Environment,** ed. D.H. Deere. John Wiley & Sons, New York, 17 (1977).
- [4] Kafka, A.S.- **Pigment Handbook,** vol 1, ed. T.C. Patton. John Wiley & Sons, New York, 819 (1973).
- [5] Kinsman, S.- **Measurement of Particle Size in Pigment Handbook,** vol III, ed. T. C. Patton. John Wiley & Sons, New York, 101 (1973).
- [6] Lee, H. and Neville, K.- **Handbook of epoxy resins.** Mc Graw. Hill, Inc., New York (1967).
- [7] Payne, H.F.- **Organic Coating Technology,** vol. 1. John Wiley & Sons, Inc., New York, 594 (1954).
- [8] Berger, D.M.- **Metal Finishing 73,** 46 (1975).
- [9] Ranney, M.W.- **Coatings. Recent Developments.** Noyes Data Corporation, New Jersey, 165 (1976).
- [10] Lidqvist, S.A., Mészáros, L. and Svenson, L.- **J. Oil Col. Chem. Assoc.** **62,** 93 (1979).
- [11] Box, G.E., Hunter, W. and Hunter, S.- **Statistics for experimenters; an introduction to design, data analysis and model building.** John Wiley & Sons, New York (1978).
- [12] Duckworth, W.E.- **Statistical Techniques in Technological Research.** Methuen, London (1968).
- [13] del Amo, B., Giúdice, C.A., Rascio, V. and Sindoni, O.- **J. Oil & Col. Chem. Assoc.** **69,** 178 (1986).
- [14] Patton, T.C.- **Paint Flow and Pigment Dispersion.** John Wiley & Sons, New York, 179 (1979).

**REGRESSION AGAINST TEMPERATURE OF
GAS-CHROMATOGRAPHIC RETENTION DATA***

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

*** Trabajo remitido a Journal of Chromatography, agosto 1989.**

**** CIDEPINT y División Química Analítica, Facultad de Ciencias Exactas, Univ. Nacional de La Plata.**

***** Instituto de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias Exactas y Tecnología, Univ. Nacional de Tucumán.**

SUMMARY*

Specific retention volumes were measured in the range 25-75°C for benzene + squalane, benzene + triethylene glycol and n-hexane + squalane, and in the range 15-55°C for benzene + tetraethylene glycol dimethyl ether, in steps of 5°C. Values for the solution thermodynamic properties and their errors were obtained by fitting the experimental data to equations with two or more constants by using the method of Clarke and Glew. The best thermodynamic results were obtained by means of the three constants equation; adding a fourth constant does not improve the adjustment. However, when the objective is interpolation, the results obtained with the classical, two constants equation, are of adequate accuracy.

* R.C. Castells, E.L. Arancibia and A.M. Nardillo.- Regression against temperature of gas-chromatographic retention data, CIDEPINT- Anales, 247-264 (1990).

INTRODUCTION

Gas chromatography has been profusely used to measure the free energy change associated with the solution process. There is a high degree of agreement between activity coefficients measured by GC and those derived by extrapolating values obtained by means of static techniques at finite concentrations [1-3]. Values thus obtained can be correlated with molecular or macroscopic properties of the solutes and of the stationary phases; the predictions of theoretical models have in many instances been successfully tested against chromatographic results [4-5].

The dependence on temperature of the specific retention volume, V_g , can in principle be employed to determine first order (enthalpy) and second order (heat capacity) partial molar quantities. However, with the exception of a small number of authors, a linear relationship between $\ln V_g$ and $1/T$ has been assumed, this implying a zero partial molar heat capacity. The exceptions are the papers by Meyer and Baiocchi [6-8], Hammers and de Ligny [9], and Roth and Novák [10]; the systems they studied were composed of hydrocarbon solutes and stationary phases that were either another hydrocarbon or a poly(dimethylsiloxane). The reproducibility of the results was tested in only one opportunity [7] where, unfortunately, an equation without sound theoretical basis was employed.

In the present work the specific retention volumes of benzene were measured in three stationary phases with important chemical differences: squalane (SQ), triethylene glycol (TEG) and tetraethylene glycol dimethyl ether (TEGDME); data for the system n-hexane + SQ are also reported. Duplicate runs were performed over relatively broad temperature ranges; measurements were carefully made, using conventional equipment. Data were processed by the method of Clarke and Glew [11], that furnishes values both for the standard thermodynamic functions and for their standard deviations.

The system benzene + TEG was chosen on the assumption that, being TEG a self-associating liquid, the dissolution of a non-polar solute could be decreasingly exothermic as the temperature increases [12, and references therein]; while it can be demonstrated that retention in chromatographic columns packed with TEG on Chromosorb W is due exclusively to gas-liquid partitioning [13], important contributions from adsorption at the gas-liquid interface can be expected when more strongly associated liquids (such as formamide, glycerol or ethylene glycol) are used as stationary phases. Small temperature effects on the heats of solution were expected for the systems benzene + SQ and n-hexane + SQ, and an intermediate behavior for the solutions of benzene in TEGDME. The system n-hexane + TEG could not be studied because of important adsorption effects [13].

The number of calorimetric studies on excess heats of solution and heat capacities has grown in recent years as a consequence of the introduction of highly precise instruments [14-16], and it is highly improbable that chromatographic data could compete in quality against them. A comparison between both sets of data is difficult because calorimetric measurements are regularly performed at finite concentrations

and on mixtures with limited chromatographic interest; the two types of information can thus be complementary.

THEORY

In gas-liquid chromatography a solute (component 1) distributes between a solution in a non volatile solvent (component 2) and a gas phase composed of solute vapors and a gas (component 3), which is insoluble in the solution; when equilibrium is attained, the solute molar fraction and activity coefficient in solution are x_1 and γ_1 , respectively, and the fugacity of the vapors is \hat{f}_1 . It can be proven [17] that the change in the solute partial molar free energy upon its transfer from the pure ideal vapor phase at $p=1$ atm to a hypothetical solution at unit molar fraction and obeying Henry's law is related to the equilibrium properties by the equation

$$\Delta \bar{G}_1^\circ = -RT \ln (\gamma_1 x_1 / \hat{f}_1) = -RT \ln K_x \quad (1)$$

where, according with the standard state chosen for the solute, $\gamma_1 \rightarrow 1$ when $x_1 \rightarrow 0$. \hat{f}_1 , in turn, can be expressed in terms of the gas pressure p , the solute molar fraction in the vapor y_1 , and the second virial coefficients B_{ij} for the interactions in the gas [18]:

$$\hat{f}_1 = y_1 p \exp\left\{ B_{11} + 2(1-y_1) \left[B_{13} - (1/2)(B_{11} + B_{33}) \right] \right\} \quad (2)$$

In the limit of infinite dilution of 1, combination of eq. (1) and eq. (2) gives

$$K_x = K_x^\circ \exp\left\{ -(2B_{13} - B_{33})p/RT \right\} \quad (3)$$

where $K_x^\circ = \lim(x_1/y_1 p)$ when $x_1 \rightarrow 0$. From equations (2) and (3),

$$\Delta \bar{G}_1^\circ = -RT \ln K_x^\circ \quad (4)$$

where $K_x^\circ = \lim K_x$ when $p \rightarrow 0$.

The partition coefficient is defined by the quotient $K_L = \lim (c_1^L / c_1^G)$ when $c_1^L \rightarrow 0$, where c_1^L and c_1^G represent the solute concentrations in the stationary and mobile phases, respectively. It is easily demonstrated that K_L and K_x are related by eq. (5):

$$K_L = (K_x / v_2) (RT + B_{33} p) \quad (5)$$

where v_2 is the stationary phase molar volume. Therefore, when $p \rightarrow 0$, $K_L = KTK_x^\circ / v_2$, and eq. (4) can be written

$$\Delta \bar{G}_1^\circ = -RT \ln (K_L^\circ v_2 / RT) \quad (6)$$

Cruickshank et al [19] have shown that, at moderate pressures, when the carrier gas is behaving almost ideally, the net retention volume, V_N , can be expressed by

$$\ln V_N = \ln K_L^\circ V_2 + (2B_{13} - \bar{v}_1^\infty) p_o J_3^4 / 41.303 \quad (7)$$

where V_2 is the volume of stationary phase, \bar{v}_1^∞ is the solute partial molar volume at infinite dilution in the solvent (usually approximated by v_1), and J_3^4 is a function of the column inlet (p_i) and outlet (p_o) pressures:

$$J_3^4 = (3/4) \{ (p_i/p_o)^4 - 1 \} / \{ (p_i/p_o)^3 - 1 \} \quad (8)$$

By combining eq. (6) and eq. (7), and using the relation between specific and net retention volumes, it can be written

$$\Delta \bar{G}_1^\circ = -RT \ln (VgM_2 / 273.15R) + (2B_{13} - v_1) p_o J_3^4 / 41.303 \quad (9)$$

where M_2 is the stationary phase molecular weight. Using the definition of Gibbs free energy, eq. (9) becomes

$$\ln Vg = -(\Delta \bar{H}_1^\circ / RT) + (\Delta \bar{S}_1^\circ / R) - \ln (M_2 / 273.15R) + (2B_{13} - v_1) p_o J_3^4 / 41.303RT \quad (10)$$

If it is assumed that ΔH_1° and ΔS_1° are independent of temperature and that effects of non-ideality of the vapor phase are negligible, eq. (10) can be simplified to

$$\ln V_g = A + (B/T) \quad (11)$$

where $B = -\Delta H_1^\circ / R$ and $A = (\Delta S_1^\circ / R) - \ln (M / 273.15 R)$. In usual gas chromatographic practice, experimental V_g values are fitted to eq. (11) by the least squares method, thus obtaining the best estimates for ΔH_1° and ΔS_1° and their standard errors. This approach is justified over short temperature ranges or with retention volumes of limited accuracy.

When accurate V_g values are obtained over a broad temperature range, non linearity in the plots of $\ln V_g$ against $1/T$ can sometimes be detected. This effect, which cannot be ascribed to experimental error, can in principle be attributed to changes in ΔH_1° and ΔS_1° with temperature. According with eq. (9), the problem of improving the regression of chromatographic retention data against temperature pertains to the more general problem of obtaining ΔH , ΔS and C_p values by fitting ΔG data (obtained through measurements of equilibrium constants, solubilities, vapor pressures, etc.) to some reasonable function of T . With this objective, and although there are some other options available [20], the method of Clarke and Glew [11], or some variant of it, is still one of the preferred choices.

Clarke and Glew begin with the very plausible assumption that the standard enthalpy change in a given process, ΔH°_T , can be expressed as a perturbation on the value ΔH°_θ at some reference temperature θ by means of the Taylor's series expansion. Then, using formal thermodynamic equations, they deduced the following expression for the standard free energy change:

$$\begin{aligned} -\Delta G_T^\circ / T = & -\Delta G_\theta^\circ / \theta + \Delta H_\theta^\circ \{ (1/\theta) - (1/T) \} + \\ & \Delta C_p^\circ \{ (\theta/T) + \ln(T/\theta) - 1 \} + \\ & (\theta/2) (\partial \Delta C_p^\circ / \partial T)_\theta \{ (T/\theta) - (\theta/T) - 2 \ln(T/\theta) \} + \dots \end{aligned} \quad (12)$$

By introducing the temperature variable $x = (T - \theta) / \theta$, eq. (12) can be written

$$-\Delta G_T^\circ / T = -\Delta G_\theta^\circ / \theta + \sum_{j=0}^q \frac{\theta^{j-1}}{j!} \left(\frac{\partial^j \Delta H^\circ}{\partial T^j} \right)_\theta \left[x^{j+1} \sum_{n=0}^{\infty} (n/n+j) (-x)^{n-1} \right] \quad (13)$$

In order to fit this equation to a set of experimental values by the method

of least squares, the following definitions are adopted:

$$b_0 = -\Delta G_{\theta}^{\circ} / \theta \quad (14)$$

$$b_{j+1} = (\theta^{j-1} / j!) (\partial^j \Delta H^{\circ} / \partial T^j)_{\theta} \quad (15)$$

$$u_{j+1} = x^{j+1} \sum_{n=0}^{\infty} (n/n+j) (-x)^{n-1} \quad (16)$$

In this way eq. (13) is reduced to a linear function in the variables u_1, u_2, \dots, u_{q+1} :

$$-\Delta G_T^{\circ} / T = b_0 + b_1 u_1 + b_2 u_2 + \dots + b_{q+1} u_{q+1} \quad (17)$$

The number of terms in the series is based on the application of the t-test: q is taken as the highest value of j for which b_{j+1} is significantly different from zero. Alternatively, the results obtained by applying successive polynomials may be compared by means of the F-test, in order to determine if the inclusion of an additional term has produced a meaningful improvement in the regression [21].

Equation (13) can be applied to the distribution of a volatile solute between a solution and a vapor phase. Thus, when $q=0$, eq. (13) reduces to:

$$\begin{aligned} -\Delta \bar{G}_{1,T}^{\circ} / T &= -\Delta \bar{G}_{1,\theta}^{\circ} / \theta + \Delta \bar{H}_{1,\theta}^{\circ} \left\{ (1/\theta) - (1/T) \right\} \\ &= \Delta \bar{S}_{1,\theta}^{\circ} - \Delta \bar{H}_{1,\theta}^{\circ} / T \end{aligned} \quad (18)$$

The combination of eq. (18) and eq. (9), under the assumption of an ideal vapor phase, results in eq. (11). The same calculation, but for $q=1$, conduces to

$$\ln Vg = A' + (B'/T) + C' \ln T \quad (19)$$

where

$$A' = (1/R) \left\{ \Delta \bar{S}_{1,\theta}^{\circ} - \Delta \bar{C}_p^{\circ} \ln(1+\theta) \right\} - \ln(M_2 / 273.15R)$$

TABLE I
STANDARD PARTIAL MOLAR THERMODYNAMIC PROPERTIES FOR
THE SOLUTIONS OF BENZENE IN SQUALANE AT $\theta = 323.15$ K

RUN		q=0	q=1	q=2
A	$s \times 10^3$	11.725	4.852	5.089
B		11.766	8.181	7.701
W		12.796	7.428	8.567
A	$\bar{\Delta G}^\circ_{1,\theta}$	944.3 \pm 1.18	-940.8 \pm 0.71	940.7 \pm 0.78
B		-947.9 \pm 1.15	-944.9 \pm 1.22	-945.0 \pm 1.16
W		-935.9 \pm 1.57	-932.9 \pm 1.27	-932.9 \pm 1.56
A	$\bar{\Delta H}^\circ_{1,\theta}$	7250. \pm 24.	-7276. \pm 11.	-7264. \pm 26.
B		-7283. \pm 24.	-7273. \pm 17.	-7218. \pm 42.
W		7320. \pm 44.	-7274. \pm 29.	-7280. \pm 77
A	$\bar{\Delta C}_p^\circ_{1,\theta}$		9.42 \pm 1.412 (<.1%)	9.94 \pm 1.781
B			8.19 \pm 2.514 (1.2%)	7.57 \pm 2.408
W			15.46 \pm 4.695 (3.4%)	15.92 \pm 7.699
A	$\left[\frac{\partial \bar{\Delta C}_p^\circ}{\partial T} \right]_\theta$			-0.177 \pm 0.342 (63%)
B				-0.798 \pm 0.560 (10%)
W				0.159 \pm 1.870 (>80%)

RUN A & RUN B: experimental data obtained in the present work.

RUN W: experimental data from ref. (26).

$$B' = -(1/R) (\Delta\bar{H}_{1,\theta}^\circ - \theta \Delta\bar{C}_{p1,\theta}^\circ)$$

$$C' = \Delta\bar{C}_{p1,\theta}^\circ / R$$

Infinite dilution activity coefficients measured at several temperatures have been fitted by Roth and Novák (10) to an equation similar in form to eq. (19).

EXPERIMENTAL

Apparatus

Measurements were carried out in a modified Perkin-Elmer Sigma 300 gas chromatograph, equipped with a thermal conductivity detector, and an LCI-100 Computing Integrator. Hydrogen, dried by passing through a trap containing Molecular Sieve 5A, was used as carrier gas. The instrument flow controller was connected by means of an 1 m x 1/8" copper coil (submerged in the same bath as the column) with a stainless steel "H", the other arms of which were connected to a mercury manometer, to a silicon gum septum, and to the analytical column. A Haake N3B water bath, constant to $\pm 0.01^\circ\text{C}$, was used as column thermostat. A short piece of stainless steel tube, 0.51 mm id, wrapped with a heating tape, was used to connect the column outlet to the detector. Inlet and outlet pressures were measured to ± 0.5 Torr by means of a mercury manometer and a barometer, respectively; a soap-bubble flowmeter with an air jacket was used to measure the flow rates. Temperatures were measured to $\pm 0.05^\circ\text{C}$ by means of a mercury thermometer graduated by 0.1°C that had been contrasted against two certified thermometers (Cannon, for ASTM kinematic viscosity, 28.5 to 31.5°C and 58.5 to 61.5°C , respectively).

Columns and Reagents

The columns were stainless steel tubes, 0.53 cm id; Chromosorb W 60/80 was used as the solid support. The following columns were used: 9.29 % w/w SQ (Hewlett-Packard), 1 m in length; 8.18 % w/w TEGDME (Aldrich), 0.6 m in length, and 10.82 % w/w TEG (C. Erba RPE), 1 m in length. Packings were prepared in a rotary evaporator, under a flow of dry nitrogen, using n-hexane as the solvent for SQ and dry methanol for TEG and TEGDME. A 25 cm precolumn, containing the same packing as the analytical column and immersed in the same water bath, was intercalated

TABLE II
STANDARD PARTIAL MOLAR THERMODYNAMIC PROPERTIES FOR
THE SOLUTION OF n-HEXANE IN SQUALANE AT $\theta = 323.15$ K

RUN		q=0	q=1	q=2
A	$s \times 10^3$	15.085	9.089	8.410
B		12.989	4.345	3.890
W		10.138	4.911	4.747
A	$\Delta \bar{G}^\circ_{1,\theta}$	-711.7 ± 1.47	-707.4 ± 1.36	-707.6 ± 1.26
B		-711.6 ± 1.27	-707.4 ± 0.65	-707.5 ± 0.59
W		-693.9 ± 1.24	-691.5 ± 0.84	-691.1 ± 0.86
A	$\Delta \bar{H}^\circ_{1,\theta}$	-7390. ± 31.	-7377. ± 19.	-7312. ± 45.
B		-7393. ± 26.	-7376. ± 9.	-7343. ± 21.
W		-7393. ± 35.	-7355. ± 19.	-7398. ± 43.
A	$\Delta \bar{C}_p^\circ_{1,\theta}$		11.45 ± 2.793 (.4%)	10.71 ± 2.269
B			11.35 ± 1.334 (<.1%)	10.74 ± 1.247
W			12.91 ± 3.104 (1.5%)	16.35 ± 4.266
A	$\left[\frac{\partial \Delta \bar{C}_p^\circ}{\partial T} \right]_{\theta}$			-0.936 ± 0.612 (18%)
B				-0.484 ± 0.281 (14%)
W				1.173 ± 1.036 (37%)

RUN A & RUN B: experimental data obtained in the present work.

RUN W: experimental data from ref. (26).

in the runs with TEGDME and TEG. The solutes were 99+% in purity (Aldrich), and were used as received.

Procedure

Columns were preconditioned before each run by heating during four hours at the maximum operating temperature under hydrogen flow. All measurements were made in quadruplicate over a temperature interval ranging from 25 to 75°C for SQ and TEG and from 15 to 55°C for TEGDME, in steps of about 5°C. After each run the V_g of the solute was measured at the lower temperature and compared with the value initially obtained; no significant loss of stationary phase could be detected. On column injection of the solutes under the vapor form were made with 100- and 250 μ L Hamilton syringes. Carrier gas flow rate measurements (about 30 mL/min) were started as soon as the solute was injected, and repeated as many times as was possible during the time required for its elution.

Data treatment

Specific retention volumes were calculated from corrected peak retention times and operating conditions using the expression derived by Littlewood et al (22). $\Delta\bar{G}_1^\circ$ values were calculated by means of eq. (9), using mixed second virial coefficients computed from the corresponding states equation of McGlashan and Potter (23). Critical constants for the pure compounds were taken from the compilation by Kudchadker et al (24); critical volumes and temperatures for the mixtures were calculated by means of the Lorentz rule and the equation proposed by Hudson and McCoubrey (25), respectively.

Temperatures, which were measured with greater accuracy than the retention volumes, were considered to be error-free. Percentage coefficients of variation, $CV = [s(V_g)/\bar{V}_g]100$, where \bar{V}_g represents the mean and $s(V_g)$ the standard deviation for the sample of data obtained at a given temperature, ranged between 0.05 and 0.25 %. Since the influence of temperature on the CV values calculated for a given run was erratic, it was assumed that the retention volumes were affected by the same percent random error over all the temperature range. In other words, it has been assumed that the experimental data resulting from a run can be considered as a set of $\ln V_g$ values with constant precision, measured at exactly known temperatures. On the basis of this simplifying hypothesis, $\Delta\bar{G}_1^\circ/T$ data were fitted to eq. (17) by means of least squares multiple linear regression (21). Best estimates of the b_j coefficients and their standard deviations were thus obtained; these, in turn, were transformed into thermodynamic functions by means of equations (14) and (15).

TABLE III
STANDARD PARTIAL MOLAR THERMODYNAMIC PROPERTIES FOR
THE SOLUTIONS OF BENZENE IN TEG AND IN TEGDME AT $\theta = 323.15$ K

RUN	q=0	q=1	q=2
TEG A $s \times 10^3$	15.298	6.732	6.064
TEG B	14.489	5.164	5.521
TEGDME	12.354	4.564	4.959
TEG A $\overline{\Delta G^\circ}_{1,\theta}$	168.9 \pm 1.49	173.7 \pm 1.01	173.9 \pm 0.92
TEG B	172.5 \pm 1.41	177.1 \pm 0.77	177.1 \pm 0.83
TEGDME	-846.8 \pm 2.01	-848.2 \pm 0.77	-848.1 \pm 0.90
TEG A $\overline{\Delta H^\circ}_{1,\theta}$	-7621. \pm 32.	-7604. \pm 14.	-7655. \pm 33.
TEG B	-7603. \pm 30.	-7581. \pm 11.	-7581. \pm 30.
TEGDME	-8228. \pm 30.	-8017. \pm 33.	-8006. \pm 55.
TEG A $\overline{\Delta C_p^\circ}_{1,\theta}$		13.43 \pm 2.165 (<.1%)	14.24 \pm 2.009
TEG B		12.84 \pm 1.620 (<.1%)	12.85 \pm 1.840
TEGDME		13.50 \pm 2.005 (<.1%)	16.08 \pm 9.594
TEG A $\left[\frac{\partial \overline{\Delta C_p^\circ}}{\partial T} \right]_{\theta}$			0.794 \pm 0.469 (14%)
TEG B			0.002 \pm 0.411 (>80%)
TEGDME			0.169 \pm 0.612 (70%)

RESULTS AND DISCUSSION

The results of the regression analysis for $q=0, 1$ and 2 have been gathered in Tables I-III. The values under Run A and B in Tables I and II correspond to regressions performed with experimental data obtained in the present work (eleven points per run), while those under Run W correspond to regressions performed on the seven data points reported by Wicarová et al (26). Values under Run TEG A, TEG B and TEGDME in Table III correspond to the fitting of the experimental data obtained using TEG (eleven points per run) or TEGDME (nine points) as the stationary phase. s represents the residual standard deviation, i.e. the square root of the quotient between the residual sum of squares for the N observed values about the corresponding regression equation (as defined by q) and the number of degrees of freedom, $N-q-2$; s is an estimator of the standard error in the measurement of $\Delta \bar{G}_1^\circ / T$. Numbers preceded by the \pm symbol are the standard deviations of the thermodynamic properties, calculated from s and from the elements of the inverse matrix. Values for the thermodynamic properties and for their standard deviations at the reference temperature have been gathered in the tables; however, values at any other temperature within the experimental range are easily calculated by means of the computer program, and are independent of the chosen reference temperature. Figures between parentheses are the percentage significance level for the values of the thermodynamic functions; they were calculated by the t -test and represent estimates of the probability that the value of the function calculated in the last place for a given value of q differs from zero by chance.

The value of s suffers an important drop in passing from $q=0$ to $q=1$, and the values obtained for $\Delta \bar{Cp}_1^\circ$ are significantly different from zero in all the cases; the s values for $q=2$ are not very different from those for $q=1$, and all the results for $(\partial \Delta Cp_1^\circ / \partial T)_\theta$ are of poor signification. On the other side, the smallest standard errors for the heat of solution are obtained with the three constants equation; it can be concluded that this equation gives a better fit to the experimental data than the two or the four constants equations.

Our results show a very good reproducibility between runs. In Tables I and II they are compared with those obtained by applying the same regression technique to the experimental data reported by Wicarová et al [26]. Specific retention volumes for benzene and n -hexane in SQ were measured by these authors in a high precision instruments; even though their measurements were performed at only seven different temperatures, over a temperature range narrower than ours, each V_g represents the arithmetic mean of 15-20 measurements. With the exception of the $\partial \Delta Cp_0^\circ$ value for benzene in SQ, the comparison with our results is highly encouraging. Unfortunately, there are no calorimetric data available for the systems studied in the present paper.

Corrections for non ideality of the vapour phase are hardly justifiable when hydrogen is used as carrier gas: corrected and uncorrected values for the heats of solution of n -hexane and benzene differ by less than 5 cal/mol when the equation of McGlashan and Potter is used to calculate second virial

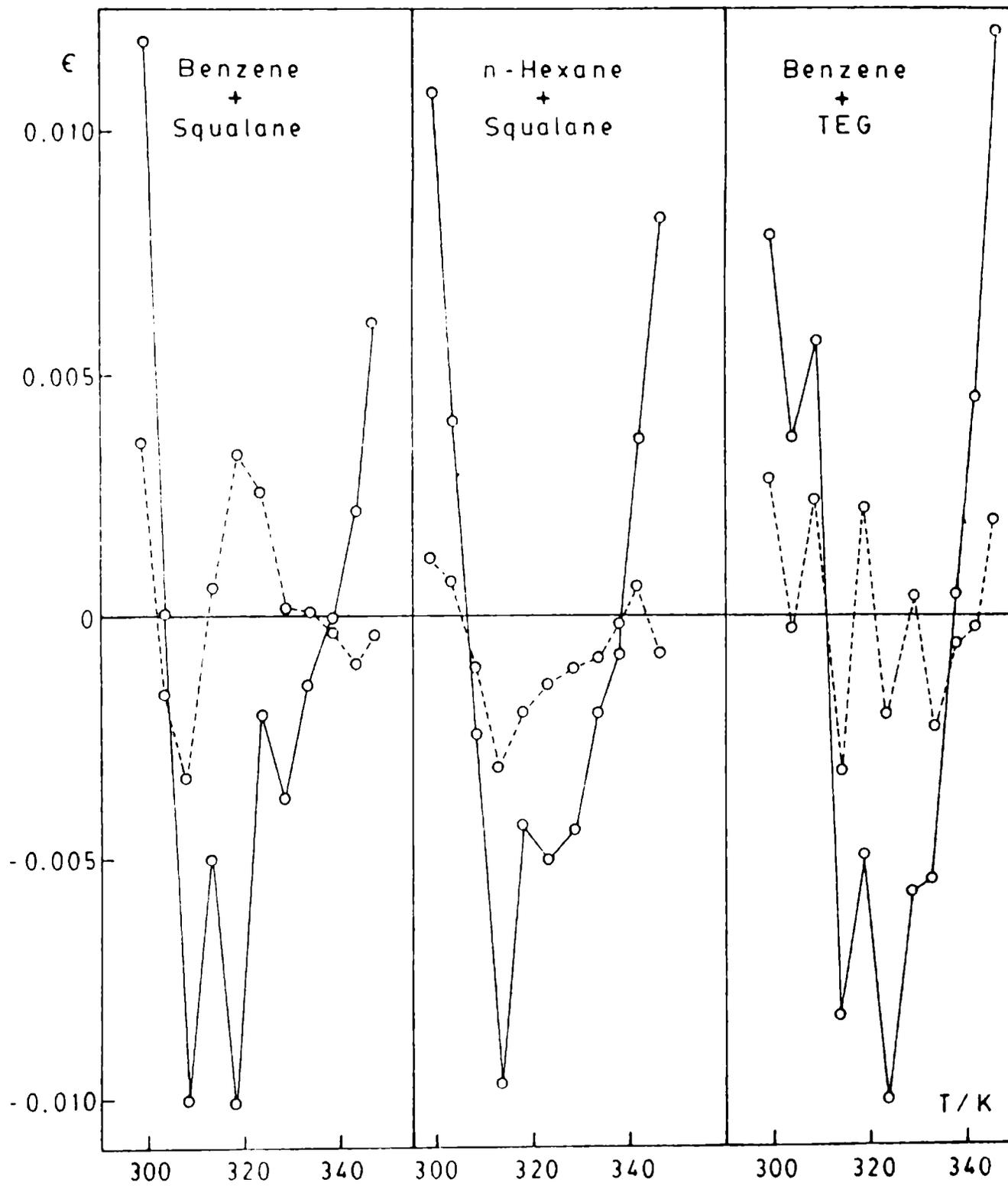


Figure 1.- Plot of $\epsilon = \ln V_g(\text{experimental}) - \ln V_g(\text{correlation})$ against $1/T$. Solid lines: $q=0$ (eq. 11). Dashed lines: $q=1$ (eq. 19).

coefficients and their dependence on temperature. However, when nitrogen is the carrier gas that difference can amount to 30 cal/mol, and the correction cannot be neglected.

In Figure 1 residuals (defined as the difference between the values of $\ln V_g$ experimentally obtained and those calculated from the correlations) for $q=0$ and $q=1$ have been plotted as a function of the temperature; it is evident that the three constants equation brings in a considerable improvement in the fitting. However, the difference between the experimental V_g and the value calculated by means of the two constants equation can amount, as a maximum, to about 1 %, and this at the extremes of a rather broad temperature range. When the objective is interpolation, the use of more sophisticated regression techniques is not justified, at least for the heat capacity values of the systems studied in the present paper.

To summarize, the application of the Clarke and Glew's regression method to chromatographic data means an improvement in the measurement of thermodynamic solution properties, but not in the interpolation of retention volumes.

ACKNOWLEDGMENT

This work was sponsored by the Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) and by the Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CIC).

REFERENCES

- [1] Ashworth, A.J.- **J. Chem. Soc., Faraday Trans. I**, **69**, 459 (1973).
- [2] Locke, D.C.- **Adv. Chromatogr.**, **14**, 87 (1976).
- [3] Vogel, G.L., Hamzavi-Abedi, M.A., Martire, D.E.- **J. Chem. Thermodyn**, **15**, 739 (1983).
- [4] Laub, R.J., Pecsok, R.L.- **Physicochemical Applications of Gas Chromatography**, Wiley-Interscience, New York (1978).
- [5] Conder, J.R., Young, C.L.- **Physicochemical Measurement by Gas Chromatography**, Wiley, New York (1979).
- [6] Meyer, E.F., Baiocchi, F.A.- **J. Chem. Thermodyn.**, **9**, 1051 (1977).
- [7] Meyer, E.F., Baiocchi, F.A.- **Anal. Chem.**, **49**, 1029 (1977).
- [8] Meyer, E.F., Baiocchi, F.A.- **J. Chem. Thermodyn**, **10**, 823 (1978).
- [9] Hammers, W.E., de Ligny, C.L.- **J. Polym. Sci.**, **12**, 2065 (1974).
- [10] Roth, M., Novák, J.- **Macromolecules**, **19**, 364 (1986).
- [11] Clarke, E.C.W., Glew, D.N.- **Trans. Faraday Soc.**, **62**, 539 (1966).
- [12] Grunwald, E.- **J. Am. Chem. Soc.**, **106**, 5414 (1984).

- [13] Arancibia, E.L., Catoggio, J.A.- **J. Chromatogr.**, **197**, 135 (1980).
- [14] Fortier, J.L., Benson, G.C., Picker, P.- **J. Chem. Thermodyn.**, **8**, 289 (1976).
- [15] Costigan, M.J., Hodges, L.J., Marsh, K.N., Stokes, R.H., Tuxford, C.W. **Aust. J. Chem.**, **33**, 2103 (1980).
- [16] Marsh, K.N.- **Pure & Applied Chem.**, **55**, 467 (1983).
- [17] Castells, R.C.- **J. Chromatogr.**, **350**, 339 (1985).
- [18] Guggenheim, E.A.- **Thermodynamics**, 5th ed., North-Holland, Amsterdam, eq. 4.08.3 (1967).
- [19] Cruickshank, A.J.B., Windsor, M.L., Young, C.L.- **Proc. Roy. Soc. A.**, **295** (1966).
- [20] Wilhelm, E.- **Thermochim. Acta**, **119**, (1987).
- [21] Draper, N.R., Smith, H.- **Applied Regression Analysis**, 2nd ed., J. Wiley, New York (1981).
- [22] Littlewood, A.B., Phillips, C.S.G., Price, D.T.- **J. Chem. Soc.**, 1480 (1955).
- [23] McGlashan, M.L., Potter, D.J.B.- **Proc. Roy. Soc. A.**, **267**, 478 (1962).
- [24] Kudchadker, A.P., Alani, G.H., Zwolinski, B.J.- **Chem. Rev.**, **68**, 659 (1968).
- [25] Hudson, G.H., McCoubrey, J.C.- **Trans. Faraday Soc.**, **56**, 761 (1960).
- [26] Wicarová, O.; Novák, J., Janák, J.- **J. Chromatogr.**, **51**, 3 (1970).

**ANALISIS DE LA RESPUESTA DE POTENCIAL DE UN ELECTRODO
METALICO SOMETIDO A DIVERSOS TRATAMIENTOS
PARA SU EMPLEO CON FINES ANALITICOS**

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

- * Profesional Adjunto del CONICET y Profesor Adjunto Dedicación Exclusiva de Química Analítica II, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP.**
- * * Responsable del Area Estudios Electroquímicos aplicados a problemas de corrosión y anticorrosión y Profesor Titular a cargo de Química Analítica II, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP.**

SUMMARY*

The response of a metallic electrode depends on its chemical nature and on the characteristics of its environment. The response time and the repeatability of the measurements depend on the electrode previous history and are determined by its superficial structure. In a very general sense, it can be said that the metallic electrodes seldom acquire the potential predicted by the Nernst equation, because the equilibrium $M^0 \rightleftharpoons M^{Z+} + ne^-$ is not easily established at the electrode surface.

In this work, the response of an anodically polarized electrode was studied in connection with the response time and the repeatability of the measurements. When the electrode give quick and reproducible measurements are suitable for analytical purposes.

Disc copper electrodes and disc lead electrodes, 0.5 cm in diameter, were polarized with 100, 50 and 25 μ A. The electrode potential and the time elapsed for the electrode to stabilize were recorded.

Polarizing a metallic electrode with low anodic current intensities less response time and good repeatability were achieved. The response time is less than 10 seconds. This procedure proved to be better than electrocoating the electrode with the corresponding metal at constant current intensities. The potential measurement does not depend on the previous history of the electrode.

The polarizations raising at the electrode surface were insignificant and the electrode slope appeared to be "nernstian". The cation concentration generated at the interface does not compete with the analytical concentration of metal because of current intensities are low.

This procedure enables unnooble metallic electrodes to be employed in curent analytical works, for which platinum, gold or mercury electrodes were preferred.

* R. Romagnoli, V.F. Vetere.- Analysis of the potentiometric response of a metallic electrode under different treatments to be employed in the field of analytical chemistry. CIDEPINT-Anales, 265-278 (1990).

INTRODUCCION

El propósito de la investigación realizada fue desarrollar una técnica potenciométrica con electrodos polarizados que pudiera ser aplicable en el campo de la electroanalítica. En este caso particular **se aplicó a la determinación de constantes de estabilidad de iones complejos**. Para ello se estudió en primer lugar la respuesta de un electrodo metálico polarizado con bajas densidades de corriente anódica. En una segunda etapa se utilizó el electrodo así estudiado para desarrollar la técnica potenciométrica sugerida, la cual fue empleada para la determinación de constantes de estabilidad de complejos. Para ello fue necesario, además, implementar el procedimiento de cálculo pertinente. La metodología desarrollada se probó con varios complejos cuyas constantes se conocían con certeza.

La respuesta de un electrodo metálico depende, en principio, de su naturaleza química y del medio particular en el cual está inmerso. El tiempo que tarda en estabilizarse el potencial y la reproductibilidad de las medidas dependen de la historia previa del electrodo y están determinados básicamente por su estructura superficial. Por esta razón, en potenciometría se prefiere el electrodo de platino como electrodo indicador pues es relativamente inerte y no participa en muchas reacciones químicas. Los electrodos de plata, cobre, cinc, cadmio y mercurio pueden ser usados, aunque con algunas limitaciones, como electrodos indicadores para sus iones en solución acuosa. La mayoría de los metales no son convenientes para este propósito pues el equilibrio $M^z \rightleftharpoons M^{z+} + n e^-$ no se establece fácilmente en la superficie metálica [1]. Estos electrodos, en muchos casos, bajo condiciones prácticas, no adquieren el potencial predicho por la ecuación de Nernst [2].

En la bibliografía figuran diversos tratamientos para solucionar este problema. Cada uno de estos tratamientos tiende a reproducir una estructura superficial definida [3-5]. Algunos de estos tratamientos no son lo suficientemente efectivos y otros resultan laboriosos y complejos, lo cual los hace inconvenientes para los fines analíticos corrientes.

En este trabajo se analizó la respuesta de potencial de un electrodo metálico polarizado con bajas densidades de corriente anódica en relación al tiempo de respuesta y a la reproductibilidad de la medida. **Cuando el electrodo metálico es capaz de dar una medida rápida y reproducible es apto para ser utilizado en aplicaciones analíticas**. El tratamiento aplicado al electrodo se compara con otros tratamientos que se utilizan para obtener superficies reproducibles.

PARTE EXPERIMENTAL

Se eligieron **cuatro electrodos de cobre y cuatro electrodos de plomo** en forma de disco, de 0,5 cm de diámetro. En el caso de las medidas sin pasaje de corriente el área expuesta de las varillas fue mayor (aproximadamente 4 cm²). Los metales utilizados eran de pureza espectroscópica. Cada uno de los electrodos se pulió con papel esmeril N° 600 y se desengrasó con sus-

TABLA I

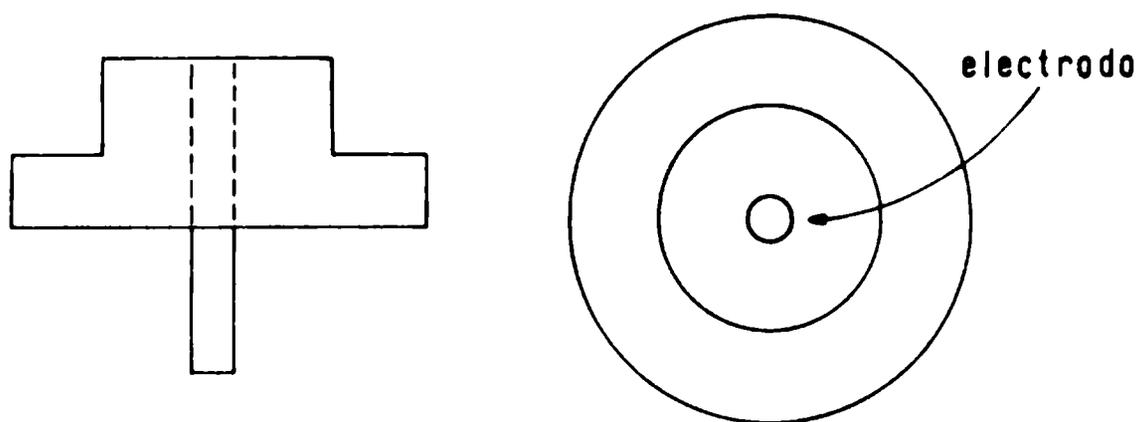
**Potencial del electrodo de cobre para distintas concentraciones
molares de catión agregado y distintas polarizaciones**

I (μA) electrodo	100	50	25	0
0	- 27,5	- 41,0	53,9	87,0
1,0 x 10 ⁻⁴	10,8	- 13,3	- 14,4	- 14,9
1,0 x 10 ⁻³	+ 15,5	+ 15,2	+ 15,1	+ 15,0
1,0 x 10 ⁻²	+ 45,1	+ 45,0	+ 44,8	+ 45,2
1,0 x 10 ⁻¹	+ 75,0	+ 75,2	+ 74,9	+ 75,1

TABLA II

**Potencial del electrodo de cobre para distintas concentraciones
molares de catión agregado y distintas polarizaciones**

I (μA) electrodo	100	50	25	0
0	- 515,6	- 524,6	- 531,0	- 575,0
1,0 x 10 ⁻⁴	- 495,6	- 497,1	- 497,8	- 499,0
1,0 x 10 ⁻³	- 467,6	467,8	- 467,9	- 468,1
1,0 x 10 ⁻²	- 437,0	- 437,0	- 436,8	- 437,1
1,0 x 10 ⁻¹	- 406,0	- 406,1	- 406,2	- 406,0



a) Corte longitudinal

b) vista desde la parte superior

Figura 1.- Electrodo de trabajo

tancias alcalinas. A tres de los electrodos correspondientes a cada metal se les aplicó tratamientos diferentes:

- a) inmersión durante 30 minutos en solución de ácido perclórico al 10 % ;
- b) inmersión durante 30 minutos en solución de amoníaco al 10 % ;
- c) electrodeposición del metal correspondiente a partir de una solución 1 M de perclorato del metal correspondiente (cobre o plomo) con una corriente de 5 mA durante 5 minutos.

Al cuarto electrodo no se le aplicó ningún tratamiento.

El electrodo de trabajo se esquematiza en la figura 1.

Los cuatro electrodos así acondicionados se sumergieron en soluciones de perclorato del catión correspondiente (cobre o plomo), con concentraciones variables desde 10^{-4} hasta 0,1 M y se midió el potencial de cada uno de ellos. La fuerza iónica se ajustó con una solución de perclorato de sodio concentrada hasta un valor final de 1 M. También se midieron los potenciales para el caso en el cual la concentración de catión era nula. Este procedimiento se repitió cuatro veces.

Se utilizó como referencia un electrodo de calomel saturado ORION, Modelo 90-01. La celda utilizada en las medidas puede verse en la figura 2. La medida de potencial se efectuó con un voltímetro ORION Modelo 701 A.

En otra serie de ensayos los electrodos tratados de la manera descrita fueron sumergidos en una serie de soluciones similares a las anteriores, pero se aplicó a cada electrodo una polarización anódica de distinta magnitud: 100, 50 y 25 μ A. En todos los casos se midió el tiempo que tardó en estabilizarse el potencial y el valor final alcanzado. Luego se cortó la corriente y se hicieron las mismas medidas. Este procedimiento se repitió cuatro veces. El circuito de polarización utilizado se esquematiza en la figura 3. Los resultados obtenidos (promedio de las cuatro determinaciones) figuran en las Tablas I y II.

La temperatura de trabajo fue de $20 \pm 0,2^\circ\text{C}$.

Las medidas se efectuaron en soluciones agitadas (1800 rpm).

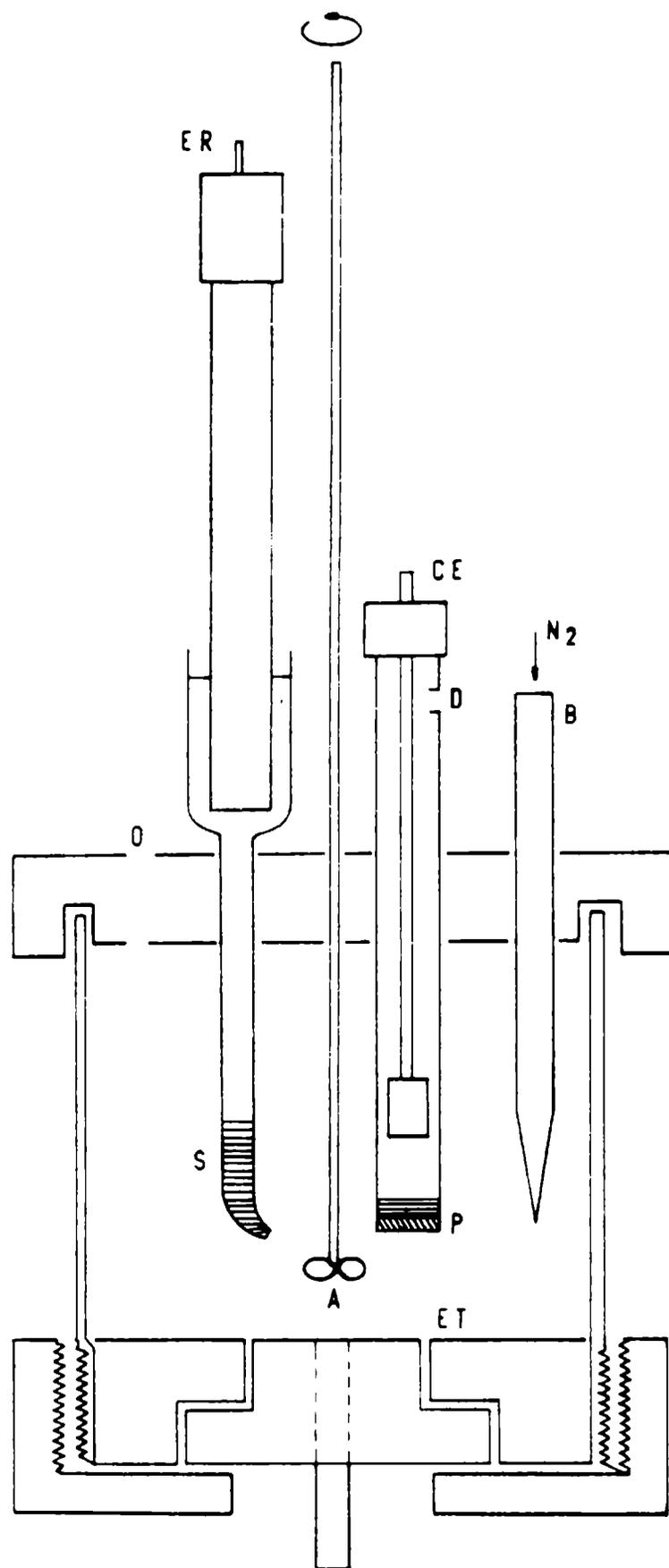


Figura 2.- Celda electrolítica

ET electrodo de trabajo, CE contraelectrodo, ER electrodo de referencia,
 P placa de vidrio sinterizado, S puente salino, A agitador,
 B tubo burbujeador de N₂, O y D orificios

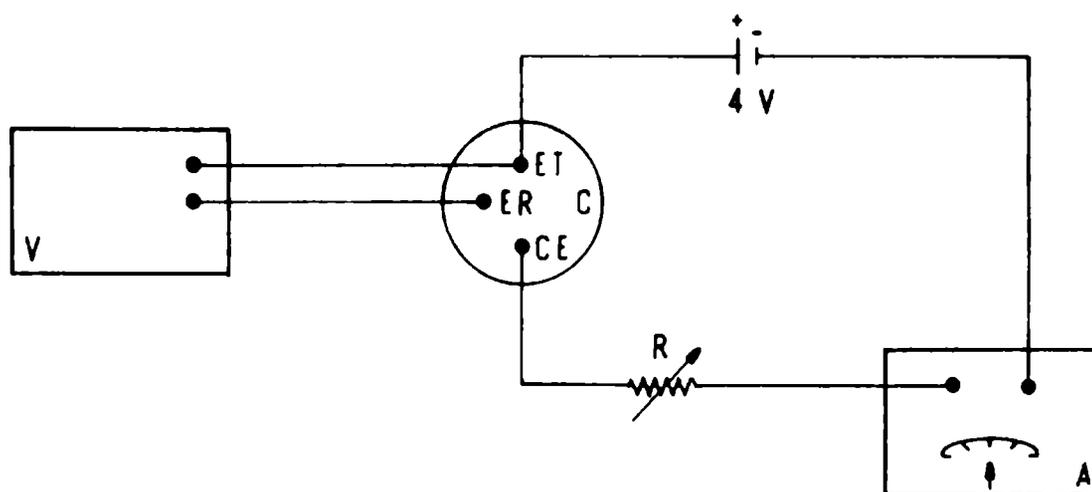


Figura 3.- Circuito de polarización.

ET electrodo de trabajo, CE contraelectrodo, ER electrodo de referencia,
C celda electrolítica, V fuente de voltaje, A amperímetro,
R resistencia variable

ANÁLISIS DE LA RESPUESTA DEL ELECTRODO

En relación a los distintos tratamientos estudiados se puede decir que, salvo en los casos en que se aplica polarización anódica, la **estabilización del potencial** tarda entre dos y cuatro horas y la diferencia entre los valores de los distintos electrodos oscila entre 20 y 50 mV. Los electrodos polarizados tuvieron un tiempo de estabilización inferior a 10 segundos y una dispersión despreciable entre las repeticiones de una misma medida.

En el caso de los electrodos polarizados, se trató de plantear un modelo simplificado que permitiera seguir la respuesta del electrodo. Cuando se alcanza el equilibrio electroquímico el potencial del electrodo puede describirse por una ecuación similar a la de Nernst, teniendo en cuenta dos casos:

1. Cuando no se agrega un agente complejante al sistema:

$$E_0 = K + a \log[C_{Mo} + C_{Ma}] \quad (1)$$

(sin pasaje de corriente)

$$E = K + a \log[C_{Mo} + C_{Ma} + ki] + \eta(e) \quad (2)$$

(con pasaje de corriente)

2. Cuando se agrega un agente complejante al sistema:

$$E'_o = K + a \log[C_{Mo} + C_{Ma}] f \quad (3)$$

(sin pasaje de corriente)

$$E' = K + a + \log[C_{Mo} + C_{Ma} + ki] f + n'(e) \quad (4)$$

(con pasaje de corriente)

donde:

- E potencial del electrodo respecto al electrodo de calomel saturado.
 - K constante del electrodo (recuerda el valor E° de la ecuación de Nernst)
 - a pendiente de Nernst ($a = 2,3 RT/z F$)
 - C_{Mo} actividad del catión que se genera espontáneamente en la interfase.
 - C_{Ma} actividad del catión agregado
 - ki actividad del catión que se genera en la interfase por el pasaje de corriente (en estado estacionario)
 - f fracción del catión no complejado
- $$f = \frac{\text{actividad del catión libre}}{\text{concentración total del catión}}$$
- $n(e)$ representan las eventuales polarizaciones, distintas de la polarización por concentración (por ejemplo, transferencia de carga y/o caída óhmica).
 - $n'(e)$ da óhmica).

En resumen, al pasar corriente por el electrodo el potencial variará porque se genera sustancia en la interfase electrodo-solución y por la aparición de polarizaciones en el electrodo.

A fin de comprender cuál es la naturaleza de la medida que se hizo con los electrodos polarizados fue necesario analizar cada uno de los términos y factores de las ecuaciones anteriores:

Cálculo de la pendiente de Nernst y de la constante del electrodo

Con este fin se midieron los potenciales de los electrodos en cuestión en diferentes soluciones (con concentraciones de catión variables desde 10^{-1} hasta 10^{-4} M, ajustando la fuerza iónica al valor que corresponde a una solución de perclorato de sodio 1 M. En cada caso se aplicaron las siguientes polarizaciones anódicas: 100, 50 y $25 \mu A$, registrándose la medida al cortar la corriente de polarización ($0 \mu A$). Se puede demostrar con facilidad que

la pendiente de E vs C_{Ma} es $a/2,3$ y se puede calcular para cada serie de valores a partir de los valores de potencial de la Tabla I y II. Para ello se deriva respecto de $\ln C_{Ma}$ la ecuación (2):

$$\frac{dE}{d \ln C_{Ma}} = \frac{a}{2,3} \left[\frac{C_{Ma}}{C_{Mo} + C_{Ma} + ki} \right] \quad (5)$$

Cuando

$$C_{Ma} \gg C_{Mo} + ki$$

$$\frac{dE}{d \ln C_{Ma}} = \frac{a}{2,3} \quad (6)$$

Para el electrodo de cobre $a = 30$ mV/década y $K = +105$ mV vs ECS.

Para el electrodo de plomo $a = 31$ mV/década y $K = -375$ mV vs ECS.

A partir de estos valores y con las medidas de potencial a corriente cero se puede calcular C_{Mo} mediante la ecuación (1), es decir la concentración aproximada de metal en la interfase cuando no circula corriente ni se ha agregado catión.

$$C_{Mo} = 4 \times 10^{-7} \text{ M para el electrodo de cobre}$$

$$C_{Mo} = 3,5 \times 10^{-7} \text{ M para el electrodo de plomo}$$

Cálculo de la fracción f

El conocimiento de este valor es necesario para calcular las constantes de estabilidad de los complejos en la segunda parte de esta investigación. En esta oportunidad se trabajó sin agregado de catión ($C_{Ma} = 0$) y con distintas concentraciones de ligando. Para cada una de esas concentraciones se midió el potencial del electrodo polarizado, con distintas corrientes: 100, 50 y 25 y 0 μ A (Tabla III). La fracción f se calculó a partir de las ecuaciones (2) y (4)

$$E' - E = a \log f + \eta'(e) - \eta(e) \quad (7)$$

De la ecuación (7) la cantidad que resultó desconocida fue la diferencia de sobrepotenciales. Sin embargo el hecho experimental de que los valores $E' - E$ fueran semejantes a $E'_O - E_O$ indicaría que la diferencia $\eta'(e) - \eta(e)$ tiende a cero. Esto último puede deberse a que ambas polarizaciones son semejantes o al hecho de que ambas son despreciables. Se puede ver fácilmente que la cantidad $\eta(e)$ no es significativa. Despejando k de la ecuación (2) y haciendo $C_{Ma} = 0$

$$k = \frac{10^{E-k-\eta(e)/a} - C_{Mo}}{i} \quad (8)$$

Si $\eta(e)$ es despreciable se obtendría un valor constante de k . La Tabla IV muestra una constancia aceptable del mencionado valor, lo cual indica, desde un punto de vista práctico, que $\eta(e)$ es despreciable.

De todos modos, el hecho de que $E'-E$ sea similar aplicando o no corriente indica que cualquier cálculo que se haga utilizando electrodos polarizados no se verá afectado por la polarización aplicada.

Cálculo de la concentración de metal en la interfase para las distintas corrientes de polarización

A partir de la ecuación (2) y considerando que $\eta(e)$ es cero y que $C_{Ma} = 0$ se puede deducir que la concentración de metal en la interfase viene dada por:

$$C_{Mo} + ki = 10^{E-k/a} \quad (9)$$

Los resultados para las distintas corrientes de polarización se detallan en la Tabla V.

CONCLUSIONES

1. Al polarizar un electrodo metálico con bajas densidades de corriente anódica se logra reproductibilidad en la medida y menor tiempo de estabilización, aún en relación con la técnica de electrodeposición de metal sobre el electrodo pretratado. La medida de potencial no depende de la historia previa del electrodo.

2. Al emplear bajas densidades de corriente anódica las polarizaciones del electrodo son despreciables desde el punto de vista práctico; de esta manera no afectan los cálculos que se realicen a partir de las medidas de potencial. Al trabajar a bajas densidades de corriente las pendientes de los electrodos son "nerstianas".

3. Otro efecto beneficioso del empleo de bajas densidades de corriente anódica es que las concentraciones generadas en la interfase electrodo-solución no pueden competir con las concentraciones analíticas de metal, cosa que sí sería posible cuando las densidades de corriente son altas.

4. El electrodo polarizado con baja densidad de corriente anódica

TABLA III

Potencial de electrodo vs ECS para distintas intensidades de corriente y concentración de catión agregado nula ($C_{Ma} = 0$)

electrodo \ I (μA)	100	50	25	0
Cu	- 27,5	- 41,0	- 53,9	- 87,0
Pb	- 515,6	- 524,6	- 531,0	- 575,0

TABLA IV

Valores de k para polarización de electrodos nula ($n_e = 0$)

electrodo \ I (μA)	100	50	25
Cu	$3,8 \times 10^{-7}$	$2,6 \times 10^{-7}$	$1,9 \times 10^{-7}$
Pb	$2,9 \times 10^{-7}$	$2,9 \times 10^{-7}$	$3,6 \times 10^{-7}$

TABLA V

Cálculo de la concentración de catión en la interfase electrodo-solución para distintas intensidades de corriente anódica

catión \ I (μA)	100	50	25	0
Cu^{2+}	$3,8 \times 10^{-5}$	$1,4 \times 10^{-5}$	$5,1 \times 10^{-6}$	$4,0 \times 10^{-7}$
Pb^{2+}	$2,9 \times 10^{-5}$	$1,5 \times 10^{-5}$	$9,3 \times 10^{-6}$	$3,5 \times 10^{-7}$

**ESTUDIO DE EQUILIBRIOS DE COMPLEJACION EMPLEANDO
ELECTRODOS METALICOS POLARIZADOS**

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

- * Responsable del Area Estudios Electroquímicos aplicados a problemas de corrosión y anticorrosión y Profesor Titular a cargo de Química Analítica II, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP.**
- ** Profesional Adjunto del CONICET y Profesor Adjunto Dedicación Exclusiva de Química Analítica II, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP.**

puede servir también para determinar concentraciones de metal libre de la misma manera que un electrodo de primera especie, siempre que $[M^{n+}] \gg C_{Mo}$. En relación a estos últimos tiene la ventaja de tener mejor reproductibilidad y menor tiempo de respuesta.

5. Con esta técnica de trabajo pueden emplearse electrodos no nobles en trabajos analíticos corrientes, para los cuales se han empleado hasta el presente electrodos de platino, de mercurio o de oro [4].

BIBLIOGRAFIA

- [1] Harris, D.C.- **Quantitative Chemical Analysis**. W.H. Freeman & Co. Nueva York, EE.UU. (1987).
- [2] Delahay, P.- **New instrumental methods in electrochemistry**. Interscience Publishers Inc. Nueva York, EE.UU. (1954).
- [3] Bard, A.J. (Editor).- **Encyclopedia of Electrochemistry of the elements**. Marcel Dekker, Inc. Nueva York, EE.UU. (1978).
- [4] Charlot, G., Badoz-Lambling, J., Trémillon, B.- **Electrochemical reactions**. Elsevier Publishing Company. Amsterdam, Holanda (1962).
- [5] Cerviño, R.M., Triaca, W.E., Arvía, A.J.- **J. Electroanal. Chem.**, 182, 51-60 (1985).

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la CIC (Comisión de Investigaciones Científicas) y al CONICET (Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas) por el apoyo brindado para la realización de esta investigación.

SUMMARY*

The voltametric techniques are often used to study the metal-ligand equilibrium in solution. The complexation of the ions affect the position of the waves; this displacement depends on the ligand concentration on the bulk solution and on the stability constants of the complexes. It also depends on the state of the electrode surface.

The potentiometric determination of stability constants with metallic electrodes offers some difficulties which are related to the fact that the equilibrium $M^{Z+} + ze^{-} \rightleftharpoons M^{\circ}$ is hardly established on the electrode surface. These difficulties increase as the complexes are made weaker and the electrode becomes less noble.

The purpose of this work is to employ polarized metallic electrodes to determine stability constants of complex ions. The values obtained by this procedure are compared with those presented in the literature.

It was chosen a metallic electrode (according with the cation which complexes were to be studied) and was anodically polarized with different current intensities. The potential for such electrode, for increasing ligand concentrations, was recorded. The systems copper-acetate, lead-acetate, and lead-oxalate were studied. To calculate the constants from experimental data, it was developed an adequate calculating methodology.

This particular technique has some advantages with respect to the most common methodologies known at present. The problem concerned with the dependence of the shape and the position of the polarization curves with the stability constants of the complex ions is solved on working at low anodic current intensities and measuring when the electrochemical equilibrium was reached. The equilibrium $M^{Z+} + ze^{-} \rightleftharpoons M^{\circ}$ is readily achieved at the electrode surface when the electrode is polarized; this makes a considerable advance with respect to general potentiometric techniques.

The total cation concentration did not change during the determination and it depended on the magnitude of the polarizing current. The free ligand concentration practically coincides with the total ligand concentration

because the amount of cation generated at the interface is about 10^{-5} M.

The calculating procedure makes possible to obtain one stability constant each time and according to its relative importance, without any extrapolations.

* V.F. Vetere, R. Romagnoli.- Study of complexation equilibrium employing polarized metallic electrodes. CIDEPINT-Anales, 279-295 (1990).

INTRODUCCION

Las técnicas voltamétricas se utilizan para estudiar equilibrios metal-ligando en solución. Para ello es necesario contar con procesos de electrodo reversibles y equilibrios químicos rápidos. El efecto de la complejación es un corrimiento de las ondas, el cual depende de la concentración de ligando en el seno de la solución y de las constantes de estabilidad de los complejos involucrados, siempre que el ligando esté en exceso con respecto al catión metálico. Las primeras aplicaciones se limitaban a equilibrios simples y luego se extendieron a equilibrios múltiples que implicaban uno o varios ligandos [1-4]. Recientemente Gampp [5] ha desarrollado una técnica para calcular constantes de estabilidad de complejos para bajas relaciones ligando/metal utilizando cuadrados mínimos y métodos de simulación a partir de datos obtenidos de voltametrías cíclicas o de barrido lineal. La concentración de ligando y las constantes de estabilidad afectan la forma y posición de los voltagramas [6-10]. Además, la naturaleza de la superficie del electrodo también afecta la forma y posición de las curvas corriente-potencial [11]. Por otro lado muchos de estos trabajos hacen uso casi exclusivo del electrodo de mercurio o del platino [11,12].

La determinación potenciométrica de las constantes de estabilidad con electrodos metálicos ofrece alguna dificultad en relación a que el equilibrio $M^{Z+} + ze^{-} \rightleftharpoons M$ no se establece fácilmente sobre la superficie del electrodo; la dificultad es mayor cuanto más débil es el complejo y cuanto menos noble es el electrodo. Por otro lado, los electrodos metálicos raras veces adquieren, bajo condiciones prácticas, el potencial predicho por la ecuación de Nernst; sin embargo, como se miden cambios de potencial vinculados a cambios de concentración, los electrodos metálicos son igualmente utilizados en esta clase de trabajos [13-14].

El propósito de este trabajo es utilizar electrodos metálicos polarizados para determinar constantes de estabilidad de complejos. Estos electrodos, sean nobles o no, tienen una respuesta rápida y reproducible. El electrodo se polariza en soluciones de ligando de diferente concentración y se mide la respuesta de potencial del mismo. La concentración analítica de metal es siempre la misma en tanto que no cambie la corriente de polarización. Al no ser necesario agregar metal para estudiar los equilibrios se puede trabajar con iones que son inestables frente a la oxidación atmosférica, evitándose así el problema del manipuleo de los mismos. A partir de estos datos y adaptando procedimientos de cálculo conocidos [16-18], se obtuvieron los valores de las constantes de estabilidad para algunos complejos conocidos; de esta manera se pretende verificar la metodología desarrollada.

PARTE EXPERIMENTAL

La metodología empleada consistió en **polarizar anódicamente el electrodo de trabajo** (elegido de acuerdo al catión cuyas constantes se quieren determinar) y **registrar el potencial del mismo para el agregado de**

cantidades crecientes de agente complejante. La celda que fue empleada, el electrodo de trabajo y el circuito de polarización se describieron en un trabajo previo [15].

El electrodo de trabajo se construyó con varillas del metal en cuestión (cobre y plomo en este caso), de pureza espectroscópica y de 0,5 cm de diámetro. El electrodo de cobre se insertó en un cilindro de teflón y el de plomo en una matriz de resina Araldite. A ambos electrodos se les aplicó el mismo tratamiento superficial: pulido con papel esmeril 600, desengrasado con sustancias alcalinas, inmersión durante 1 minuto en solución de HClO_4 1+1 y lavado con agua destilada. Los electrodos fueron polarizados con corrientes del orden de 100, 50 y 25 μA . También se registraron las medidas de potencial del electrodo de trabajo en ausencia de polarización. Se empleó como referencia un electrodo de calomel saturado, marca ORION, Modelo 90-01. Las medidas de potencial se realizaron con un voltímetro ORION Modelo 701 A.

Se trabajó a una temperatura de 20°C.

Como **ligandos** se eligieron dos aniones, **oxalato** y **acetato** y se estudiaron los sistemas: cobre-acetato, plomo-oxalato y plomo-acetato. Para ello se prepararon soluciones de ligando con concentraciones desde 10^{-4} hasta 2 M para el acetato, y desde 10^{-4} hasta 0,1 M para el oxalato. En todos los casos la fuerza iónica se mantuvo constante en el valor que corresponde a una solución 1 M de perclorato de sodio. Antes de efectuar las medidas de potencial las soluciones se degasaron pasando por las mismas nitrógeno purificado. Los resultados obtenidos se presentan en las tablas I a III.

DESARROLLO DE UNA METODOLOGIA DE CALCULO PARA LAS CONSTANTES DE ESTABILIDAD

Cuando un catión forma una serie de complejos con un mismo ligando el cálculo de las constantes de estabilidad sucesivas de los complejos es complicado y, en general, requiere aproximaciones y/o extrapolaciones que introducen ambigüedad en los resultados.

El método de cálculo presentado en este trabajo está adaptado a la metodología experimental descrita en el párrafo anterior y al tipo de respuesta que ofrecen los electrodos cuando se los polariza.

Considerando el catión M^{2+} (el cual desde ahora en adelante se designará simplemente como M por razones de simplicidad en la escritura) y un ligando LY^- (el cual se designará como L) y suponiendo que ambos forman una serie de complejos de fórmulas: ML, ML_2 , ML_3 , (donde se ha omitido la carga de los complejos). Las ecuaciones de balance de material correspondiente son:

$$C_M = [M] + [ML] + [ML_2] + [ML_3] + \dots \quad (1)$$

$$C_L = [L] + [ML] + 2 [ML_2] + 3 [ML_3] + \dots \quad (2)$$

donde:

C_M = concentración total de metal

C_L = concentración total de ligando

Introduciendo en las ecuaciones (1) y (2) las constantes de formación de los diferentes complejos se tiene:

$$C_M = [M] (1 + k_1 [L] + k_1 k_2 [L]^2 + k_1 k_2 k_3 [L]^3 + \dots) \quad (3)$$

$$C_L = [L] + [M] (k_1 [L] + 2 k_1 k_2 [L]^2 + 3 k_1 k_2 k_3 [L]^3 + \dots) \quad (4)$$

Para resolver las ecuaciones (3) y (4) es necesario conocer C_M y C_L y, además, determinar experimentalmente $[M]$ y $[L]$. En un trabajo anterior [15] se estableció que, al polarizar el electrodo metálico con bajas densidades de corriente anódica, la concentración de catión generada era del orden de 10^{-5} M, de manera que puede considerarse que $[L] = C_L$ en todo momento. Tampoco será necesario conocer el valor individual de C_M y de $[M]$ dado que se trabajará con la relación $C_M/[M]$.

Si E_{CM} es el valor de potencial medido cuando no se agrega ligando ($C_L = 0$) y E_M el valor medido cuando se agrega ligando ($C_L = 0$) al aplicar la ecuación de Nernst se tiene:

$$E_{CM} = K + p \log C_M \quad (5)$$

$$E_M = K + p \log [M] \quad (6)$$

K en condiciones "normales" sería equivalente al potencial normal del par redox en cuestión y p es la pendiente experimental, la que idealmente equivaldría a $0,059/z$. Restando la ecuación (6) de la (5) y reordenando se obtiene:

$$C_M/[M] = 10^{-(E_{CM} - E_M)/p} \quad (7)$$

Aplicando la ecuación (7) se pueden calcular todos los valores de $C_M/[M]$ y éstos, a su vez, según la ecuación (3) se pueden igualar a:

$$y = C_M/[M] = 1 + k_1 [L] + k_1 k_2 [L]^2 + k_1 k_2 k_3 [L]^3 + \dots \quad (8)$$

Derivando la ecuación (8) respecto de $[L]$ resulta:

$$d(C_M/[M])/d[L] = dy/d[L] = y'$$

$$y' = k_1 + 2k_1k_2[L] + 3k_1k_2k_3[L]^2 + 4k_1k_2k_3k_4[L]^3 + \dots \quad (9)$$

Para calcular con buena aproximación el valor de la derivada en un punto de la función $y = f(x)$ es necesario considerar una serie de puntos, (x_1, y_1) , (x_2, y_2) y (x_3, y_3) , de tal manera que la derivada en el punto (x_2, y_2) se puede obtener aplicando la ecuación:

$$(dy/dx)_{(x_2, y_2)} = \frac{(y_1 - y_2)(y_2 - y_3)}{(y_1 - y_3)} \cdot \frac{(x_1 - x_3)}{(x_1 - x_2)(x_2 - x_3)} \quad (10)$$

Por otro lado se define la función R_1

$$R_1 = y - 1/[L] = k_1 + k_1k_2[L] + k_1k_2k_3[L]^2 + k_1k_2k_3k_4[L]^3 + \dots \quad (11)$$

y se combinan las ecuaciones (9) y (11) de la siguiente manera:

$$2R_1 - y' = k_1 - k_1k_2k_3[L]^2 - 2k_1k_2k_3k_4[L]^3 + \dots \quad (12)$$

Del tramo donde la función $2R_1 - y'$ es constante se obtiene el valor de k_1 (Tablas IV-VI).

También se define una función R_2 por la ecuación:

$$R_2 = [R_1 - k_1]/[L]k_1 \frac{1}{[L]k_1} = k_2 + k_2k_3[L] + k_2k_3k_4[L]^2 + \dots \quad (13)$$

De forma similar al caso anterior puede obtenerse el valor de k_2 (Tablas IV-VI). La función R_3 estaría definida por:

$$R_3 = [R_2 - k_2]/[L]k_2 = k_3 + k_3k_4[L] + \dots \quad (14)$$

derivando la ecuación (14) respecto de $[L]$ se tiene:

$$dR_3/d[L] = k_3k_4 \quad (15)$$

de tal forma que:

$$k_3 = R_3 - k_3k_4[L] \quad (16)$$

Combinando las ecuaciones (15) y (16) se obtiene k_4 .

Observando las tablas de cálculo (Tabla IV-VI) se obtiene una serie de valores para cada constante con buena reproductibilidad. En la Tabla VII se comparan los valores obtenidos utilizando esta metodología con los valores que se encuentran en la bibliografía [19].

CONSIDERACIONES FINALES

La metodología que se presenta, aplicada a la determinación de constantes de estabilidad de complejos, posee algunas ventajas sobre las conocidas hasta ahora, y que se relacionan con el uso de electrodos polarizados. En un trabajo previo ya citado [15] se ha demostrado que **al polarizar un electrodo con bajas densidades de corriente anódica se mejora sensiblemente el tiempo de respuesta del electrodo y la reproducibilidad de las medidas.**

Con relación a las **técnicas voltamétricas** se puede decir que, al trabajar a bajas densidades de corriente anódica y efectuar las medidas al alcanzar realmente el equilibrio electroquímico, se elimina el problema de la dependencia de la forma y posición de las curvas de polarización de las constantes de los complejos involucrados. En relación a las técnicas potenciométricas convencionales se puede decir que el equilibrio $M^{z+} + ze^- \rightleftharpoons M^0$ se alcanzó más fácilmente al polarizar el electrodo. La reproductibilidad, aún para electrodos no nobles, es excelente.

A lo largo de toda la determinación **la concentración total de catión es constante** mientras se mantenga constante la corriente de polarización; y, el procedimiento de cálculo hace innecesario conocer tal valor. La **concentración de ligando libre** coincide prácticamente con la analítica, aún en las zonas de bajas concentraciones de ligando, dado que la concentración de catión generada en la interfase es del orden de 10^{-5} M.

El **procedimiento de cálculo** empleado permite obtener las constantes de estabilidad de a una por vez, según su importancia relativa y sin necesidad de extrapolaciones.

Esta metodología de trabajo **posibilita la obtención de constantes de complejos muy disociados.** Además, se puede utilizar cualquier electrodo **metálico**, no necesariamente los nobles, siempre que no se pasive en el medio estudiado. Además, el hecho que no sea necesario manejar soluciones de sales del catión en estudio (dado que este se genera en la interfase electrodo-solución por polarización) hace que el método sea útil para estudiar complejos de cationes que son inestables frente a la oxidación atmosférica.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Bard, A.J., Faulkner, L.R.- **Electrochemical Methods.** Wiley. N.Y.

(1980).

- [2] Lingane, J.J.- **Chem. Rev.** **29**, 1 (1941).
- [3] De Ford, D.D., Hume, D.N.- **J. Am. Chem. Soc.** **73**, 5321 (1951).
- [4] Schaap, W.B., Mc Masters, D.L.- **J. Am. Chem. Soc.**, **83**, 4699 (1961).
- [5] Gampp, H.- **Anal. Chem.** **59**, 2456 (1987).
- [6] Killa, H.M., Mercer, E.E., Philp, R.H.- **Anal. Chem.**, **56**, 2401 (1984).
- [7] Killa, H.M., Philp, R.H.- **J. Electroanal. Chem.**, **175**, 223 (1984).
- [8] Savéant, J.M., Xu, F.- **J. Electroanal. Chem.**, **208**, 197 (1986).
- [9] Spell, J.E., Philp, R.H.- **J. Electroanal. Chem.**, **112**, 281 (1980).
- [10] Castleberry, A.A., Mercer, E.E., Philp, R.H.- **J. Electroanal. Chem.**, **216**, 1 (1987).
- [11] Charlot, G., Badoz-Lambling, J., Trémillon, B.- **Electrochemical reactions**. Elsevier Publishing Company. Amsterdam (1962).
- [12] Kolthof, I.M., Lingane, J.- **Polarography**. Vol. 1. Interscience Publishers Inc., N.Y. (1952).
- [13] Delahay, P.- **New instrumental methods in electrochemistry**. Interscience Publishers Inc., N.Y.(1954).
- [14] Harris, D.C.- **Quantitative Chemical Analysis**. W.H. Freeman & Co. N.Y. (1987).
- [15] Romagnoli, R, Vetere, V.F. - **CIDEPINT-Anales**, 267-278 (1990).
- [16] Yatsimirskii, K.B., Vasil'ev, V.P.- **Instability constants of complex compounds**. Consultant Bureau Enterprises, Inc. N.Y. (1960).
- [17] Sullivan, J.C., Hindman, J.C.- **J. Am. Chem. Soc.**, **74**, 6091 (1952).
- [18] Rossotti, F.J.C., Rossotti, H.S.- **Acta Chem. Scand**, **9**, 1166 (1955).
- [19] Materll, A.E., Smith, J.M.- **Critical stability constants**. Vol. B. Other organic ligands. Plenum Press. N.Y. (1979).

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la CIC (Comisión de Investigaciones Científicas) y al CONICET (Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas) por el apoyo brindado para la realización de esta investigación.

TABLA I

Potencial del electrodo de cobre vs ECS para diferentes intensidades de corriente anódica en solución de ácido acético-acetato de sodio (relación HAcO:NaAcO 1: 1). Pendiente del electrodo 30 mV/década.

[AcO ⁻]	E					E _{CM} - E _M					E _{CM} - E _M			
	100	50	25	0	0	100	50	25	0	0				
0														
1,0 x 10 ⁻⁴	-27,5	-41,0	-53,9	-87,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
5,0 x 10 ⁻⁴	-27,5	-41,0	-54,0	-87,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
1,0 x 10 ⁻³	-27,9	-41,3	-54,2	-87,3	0,4	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
2,5 x 10 ⁻³	-28,3	-41,4	-54,6	-87,5	0,8	0,4	0,7	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,6
5,0 x 10 ⁻³	-28,8	-42,8	-55,5	-88,6	1,3	1,8	1,6	1,7	1,6	1,7	1,6	1,7	1,6	1,6
7,5 x 10 ⁻³	-30,2	-44,1	-57,3	-90,2	2,7	3,1	3,4	3,2	3,1	3,2	3,1	3,2	3,1	3,1
1,0 x 10 ⁻²	-32,5	-45,2	-58,5	-91,2	5,0	4,2	4,6	4,2	4,2	4,2	4,2	4,2	4,2	4,5
2,5 x 10 ⁻²	-33,0	-47,0	-59,7	-92,9	5,5	6,0	5,8	5,9	5,8	5,9	5,8	5,9	5,8	5,8
5,0 x 10 ⁻²	-39,6	-53,7	-66,2	-99,9	12,1	12,7	12,3	12,9	12,3	12,9	12,3	12,9	12,5	12,5
7,5 x 10 ⁻²	-47,5	-62,5	-75,4	-108,0	20,0	21,5	21,5	21,0	21,5	21,0	21,5	21,0	21,0	21,0
0,10	-55,6	-68,2	-81,5	-114,1	28,1	27,2	27,6	27,1	27,6	27,1	27,6	27,1	27,5	27,5
0,25	-61,0	-72,6	-86,4	-121,4	33,5	31,6	32,5	34,4	32,5	34,4	32,5	34,4	33,0	33,0
0,50	-83,2	-95,8	-109,1	-141,7	55,7	54,8	55,2	54,7	55,2	54,7	55,2	54,7	55,1	55,1
0,75	-103,7	-118,0	-130,7	-163,8	76,2	77,0	76,8	76,8	76,8	76,8	76,8	76,8	76,7	76,7
1,00	-119,3	-132,0	-145,2	-178,1	91,8	91,0	91,3	91,1	91,3	91,1	91,3	91,1	91,3	91,3
1,25	-130,0	-143,5	-156,4	-189,5	103,0	101,4	102,6	103,0	102,6	103,0	102,6	103,0	102,5	102,5
1,50	-139,8	-153,0	-165,4	-197,6	112,3	112,0	111,5	110,6	111,5	110,6	111,5	110,6	111,6	111,6
1,75	-147,4	-160,0	-172,6	-206,6	119,9	119,0	118,7	119,6	118,7	119,6	118,7	119,6	119,3	119,3
2,00	-153,3	-167,7	-179,3	-213,1	125,8	126,7	125,4	126,1	125,4	126,1	125,4	126,1	126,0	126,0
	-158,3	-173,5	-186,1	-219,1	130,8	132,5	132,2	132,1	132,2	132,1	132,2	132,1	131,9	131,9

Nota.- En las cuatro últimas determinaciones no se ha respetado el valor de la fuerza iónica prefijado a fin de poder obtener las constantes k₃ y k₄.

TABLA II

Potencial del electrodo de plomo vs ECS para diferentes intensidades de corriente anódica en solución de ácido acético-acetato de sodio (relación HAcO:NaAcO 1:1). Pendiente del electrodo 31 mV/década.

[AcO ⁻]	I (A)						E				ECM - EM				ECM-EM		
	100	50	25	0	100	50	25	0	100	50	25	0	100	50	25	0	0
0	-515,6	-524,6	-531,0	-575,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
1,0 x 10 ⁻⁴	-515,6	-524,7	-531,0	-575,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
5,0 x 10 ⁻⁴	-516,6	-525,3	-531,5	-576,5	1,0	0,7	0,5	1,0	0,7	0,5	1,0	0,8	0,8	0,5	1,0	0,8	0,8
1,0 x 10 ⁻³	-517,0	-526,5	-532,7	-576,9	1,4	1,9	1,7	1,4	1,4	1,9	1,7	1,6	1,6	1,7	1,4	1,6	1,6
2,5 x 10 ⁻³	-519,2	-528,5	-534,5	-579,3	3,6	3,9	3,5	3,8	3,6	3,9	3,5	3,7	3,7	3,5	3,8	3,7	3,7
5,0 x 10 ⁻³	-522,4	-531,6	-537,7	-582,2	6,8	7,0	6,7	6,8	6,8	7,0	6,7	6,8	6,8	6,7	6,7	6,8	6,8
7,5 x 10 ⁻³	-525,1	-533,7	-540,0	-585,1	9,5	9,1	9,0	9,3	9,5	9,1	9,0	9,3	9,3	9,1	9,6	9,3	9,3
1,0 x 10 ⁻²	-527,4	-535,9	-542,8	-587,0	11,8	11,3	11,8	11,6	11,8	11,3	11,8	11,5	11,6	11,3	11,8	11,5	11,6
2,5 x 10 ⁻²	-537,1	-545,6	-552,2	-596,2	21,5	21,0	21,2	21,1	21,5	21,0	21,2	20,7	21,1	21,0	21,2	20,7	21,1
5,0 x 10 ⁻²	-546,1	-555,7	-562,1	-606,8	30,5	31,1	31,1	31,0	30,5	31,1	31,1	31,3	31,0	31,1	31,1	31,3	31,0
7,5 x 10 ⁻²	-554,0	-562,4	-569,1	-613,6	38,4	37,8	38,1	38,1	38,4	37,8	38,1	38,1	38,1	38,4	38,1	38,1	38,1
0,10	-559,1	-567,8	-575,1	-619,5	43,5	43,2	44,1	43,7	43,5	43,2	44,1	44,0	43,7	43,5	44,1	44,0	43,7
0,25	-582,0	-590,3	-597,3	-640,7	66,4	65,7	66,3	65,9	66,4	65,7	66,3	65,2	65,9	66,4	65,7	65,2	65,9
0,50	-602,6	-611,4	-618,6	-663,3	87,0	86,8	87,6	87,3	87,0	86,8	87,6	87,8	87,3	87,0	87,6	87,8	87,3
0,75	-617,6	-625,6	-632,8	-676,7	102,0	101,0	101,8	101,5	102,0	101,0	101,8	101,2	101,5	102,0	101,8	101,2	101,5
1,00	-627,6	-636,4	-643,6	-688,7	112,0	111,8	112,6	112,4	112,0	111,8	112,6	113,2	112,4	112,0	111,8	113,2	112,4
1,25	-637,6	-646,4	-651,3	-695,8	122,0	121,8	120,3	121,1	122,0	121,8	120,3	120,3	121,1	122,0	121,8	120,3	121,1
1,50	-643,7	-654,5	-658,0	-704,5	128,1	129,9	127,0	128,5	128,1	129,9	127,0	129,0	128,5	128,1	129,9	127,0	128,5
1,75	-649,8	-659,9	-666,0	-710,6	134,2	135,3	135,0	134,9	134,2	135,3	135,0	135,1	134,9	134,2	135,3	135,0	134,9
2,00	-656,6	-665,8	-671,2	-715,5	141,0	141,2	140,2	140,6	141,0	141,2	140,2	140,0	140,6	141,0	141,2	140,2	140,6

Nota.- En las cuatro últimas determinaciones no se ha respetado el valor de la fuerza iónica prefijado a fin de poder obtener las constantes k_3 y k_4 .

TABLA III

Potencial del electrodo de plomo vs ECS para diferentes intensidades de corriente anódica en solución de oxalato: relación $H_2(COO)_2: HCOO^-$ 1: 0,2. Pendiente del electrodo 31 mV/década.

I (A) /[$(COO)_2^-$]	E						E _{CM} - E _M				E _{CM} - E _M	
	100	50	25	0	100	50	25	0				
0,0	-515,6	-524,6	-531,0	-575,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
1,0 x 10 ⁻⁴	-518,4	-527,4	-533,5	-577,8	2,8	2,8	2,8	2,3	2,5	2,3	2,6	2,6
5,0 x 10 ⁻⁴	-525,3	-534,2	-541,3	-586,3	9,7	9,7	9,6	10,8	10,3	10,8	10,1	10,1
1,0 x 10 ⁻³	-532,7	-541,2	-546,9	-591,5	17,1	17,1	16,6	16,0	15,9	16,0	16,4	16,4
2,5 x 10 ⁻³	-543,7	-552,5	-559,6	-604,1	28,1	28,1	27,9	28,6	28,6	28,6	28,3	28,3
5,0 x 10 ⁻³	-555,2	-565,1	-571,2	-614,8	39,6	39,6	39,5	39,3	40,2	39,3	39,9	39,9
7,5 x 10 ⁻³	-563,6	-572,4	-578,3	-622,8	48,0	48,0	47,8	47,3	47,3	47,3	47,6	47,6
1,0 x 10 ⁻²	-569,3	-577,4	-585,0	-629,4	53,7	53,7	52,8	53,9	54,0	53,9	53,6	53,6
2,5 x 10 ⁻²	-590,6	-599,8	-605,1	-648,8	75,0	75,0	75,2	73,3	74,1	73,3	74,4	74,4
5,0 x 10 ⁻²	-607,0	-615,9	-623,0	-667,0	91,4	91,4	91,1	91,5	92,0	91,5	91,5	91,5
7,5 x 10 ⁻²	-616,9	-626,9	-634,0	-676,5	101,3	101,3	102,3	101,0	103,0	101,0	101,9	101,9
0,10	-625,6	-634,4	-640,0	-684,3	110,0	110,0	109,8	109,0	109,0	108,8	109,4	109,4
0,25	-648,9	-656,6	-665,9	-709,3	133,3	133,3	132,0	133,8	134,9	133,8	133,5	133,5

TABLA IV
Cálculo de las constantes de estabilidad del sistema cobre-acetato

[AcO ⁻]	ECM-EM	C _M [M] ⁻¹	y'	R ₁	2R ₁ -y'	R ₂	R ₃	dR ₃ /d[AcO ⁻]	k ₃
0	0	0							
1,0 x 10 ⁻⁴	0	0	105,52	46,00	-13,52	-189,0			
5,0 x 10 ⁻⁴	0,3	1,023	49,78	47,00	44,22	-74,8			
1,0 x 10 ⁻³	0,6	1,047	55,70	52,40	49,10*	12,60*			
2,5 x 10 ⁻³	1,6	1,131	56,37	53,80	51,23*	11,81*			
5,0 x 10 ⁻³	3,1	1,269	58,39	55,07	51,75*	11,21*			
7,5 x 10 ⁻³	4,5	1,413	60,53	56,10	51,67*	10,43*			
1,0 x 10 ⁻²	5,8	1,561	77,88	64,40	50,92*	10,71*			
2,5 x 10 ⁻²	12,5	2,610	110,4	80,24	50,08*	11,59*			
5,0 x 10 ⁻²	21,0	5,012	148,4	96,72	45,04	12,05*	0,40		
7,5 x 10 ⁻²	27,5	8,254	187,8	115,9	44,0	12,81*	0,95		
0,10	33,0	12,59	501,6	270,6	39,6	17,39	1,92		
0,25	55,1	68,65	1677	718,6	-239,8	26,29	2,50	1,95	1,80
0,50	76,7	360,3	3986	1472	-1042	37,30	2,92	1,60	1,87*
0,75	91,3	1105	7666	2609	-2448	50,36	3,30	1,50	1,90*
1,00	102,5	2610	12997	4198	-4601	65,31	3,67	1,42*	1,92*
1,25	111,6	5248	20336	6317	-7702	82,23	4,01	1,42*	1,91*
1,50	119,3	9477	29952	9056	-11840	101,3	4,38	1,42*	1,93*
1,75	126,0	15849	---	12463	---	---	4,72	---	1,92*
2,00	131,9	24947	---	---	---	---	---	---	---
					k ₁ = 50,8	k ₂ = 11,6		k ₃ k ₄ = 1,41	k ₃ = 1,9
									k ₄ = 0,70

Nota.- Los valores de las constantes de estabilidad que figuran al pie de la tabla resultan de promediar los valores de la columna correspondiente señalados con *.

TABLA V

Cálculo de las constantes de estabilidad del sistema plomo-acetato

[AcO ⁻]	ECM·EM	CM/[M]	y'	R ₁	2R ₁ ·y'	R ₂	R ₃	dR ₃ /d[L]	k ₃
0	0	0	-	-	-	-	-	-	-
1,0 x 10 ⁻⁴	0	0	275,6	122,0	-31,6	-32,26	0,313	3,80	0,25
5,0 x 10 ⁻⁴	0,8	1,061	129,2	126,0	122,8*	16,13	1,463	1,32	1,30
1,0 x 10 ⁻³	1,6	1,126	130,1	126,4	122,7*	7,74*	1,979	0,93	1,16
2,5 x 10 ⁻³	3,7	1,316	135,8	131,4	127,0*	11,94*	2,222	1,74	1,74
5,0 x 10 ⁻³	6,8	1,657	141,7	132,7	123,7*	9,35*	2,444	0,74	1,80*
7,5 x 10 ⁻³	9,3	1,995	150,5	136,7	122,8*	10,24*	2,601	0,64*	1,80*
1,0 x 10 ⁻²	11,6	2,367	176,5	151,7	126,9*	8,94*	2,764	0,63*	1,80*
2,5 x 10 ⁻²	21,1	4,793	238,0	180,0	122,0*	9,03*	2,917	0,65*	1,80*
5,0 x 10 ⁻²	31,0	10,00	309,5	212,5	115,5	9,52*	3,088	-	1,81*
7,5 x 10 ⁻²	38,1	16,94	377,3	246,8	116,3	9,90*	-	-	-
0,10	43,7	25,68	953,7	530,4	107,1	13,11	0,313	3,80	0,25
0,25	65,9	133,6	2925	1308	-309,0	19,10	1,463	1,32	1,30
0,50	87,3	654,8	6438	2505	-1428	25,60	1,979	0,93	1,16
0,75	101,5	1880	11644	4224	-3196	33,06	2,222	1,74	1,74
1,00	112,4	4225	18609	6449	-5711	40,81	2,444	0,74	1,80*
1,25	121,1	8602	27883	9312	-9529	49,40	2,601	0,64*	1,80*
1,50	128,5	13969	39733	12840	-14053	58,60	2,764	0,63*	1,80*
1,75	134,9	22471	-	17207	-	68,8	2,917	0,65*	1,80*
2,00	140,6	34415	-	-	-	-	3,088	-	1,81*
					k ₁ = 124,0	k ₂ = 9,6		k ₃ k ₄ = 0,64	k ₃ = 1,80
									k ₄ = 0,36

Nota.- Los valores de las constantes de estabilidad que figuran al pie de la tabla resultan de promediar los valores de la columna correspondiente señalados con *.

TABLA VI

Cálculo de las constantes de estabilidad del sistema plomo-oxalato

$[(\text{COO})^-]$	$E_{\text{CM-E}_M}$	$\text{CM}/[\text{M}]$	y'	R_1	$2R_1 - y'$	R_2
0	0	0				
$1,0 \times 10^{-4}$	2,6	1,213	6475	2130	-2215	-
$5,0 \times 10^{-4}$	10,1	2,117	2372	2239	2096*	5331
$1,0 \times 10^{-3}$	16,4	3,381	2668	2381	2094*	94,21
$2,5 \times 10^{-3}$	28,3	8,183	3584	2873	2162*	128,1
$5,0 \times 10^{-3}$	39,9	19,37	5118	3674	2230*	137,6
$7,5 \times 10^{-3}$	47,6	34,31	6732	4441	2150*	138,8
$1,0 \times 10^{-2}$	53,6	53,58	8194	5258	2322*	141,6
$2,5 \times 10^{-2}$	74,4	251,2	16126	10008	3890	144,0*
$5,0 \times 10^{-2}$	91,5	894,6	31827	17872	3917	144,3*
$7,5 \times 10^{-2}$	101,9	1937	48431	25813	3195	144,8*
0,10	109,4	3381	62073	33800	5527	145,3*
0,25	133,5	20251	140339	81000	21661	144,9*
					$k_1 = 2176$	$k_2 = 144,7$

Nota.- Los valores de las constantes de estabilidad que figuran al pie de la tabla resultan de promediar los valores de la columna correspondiente señalados con *.

TABLA VII

Comparación de los valores experimentales obtenidos para las constantes de estabilidad con los valores que figuran en la bibliografía para medios de fuerza iónica 1 M

Ligando	Metal	Equilibrio	Valores tomados de la bibliografía		Valores experimentales	
			Temperatura (°C)	k	Temperatura (°C)	k
acetato	Cu	[ML]/[L][M]	25	51,3	20	50,8
		[ML ₂]/[ML][L]		10,0		11,6
		[ML ₃]/[ML ₂][L]		2,45		1,90
		[ML ₄]/[ML ₃][L]		0,63		0,70
oxalato	Pb	[ML]/[L][M]	25	126	20	124
		[ML ₂]/[ML][L]		7,58		9,60
		[ML ₃]/[ML ₂][L]		2,63		1,80
		[ML ₄]/[ML ₃][L]		0,20*		0,36
oxalato	Pb	[ML]/[M][L]	25	2089	20	2170
		[ML ₂]/[ML][L]		151		145

* Por carecer de valores confiables para esta fuerza iónica se ha incluido el valor correspondiente a la extrapolación a fuerza iónica cero.

**Este ejemplar se terminó
de imprimir el día 15 de
mayo de 1990**



SERVICIOS CALIFICADOS QUE PRESTA EL CENTRO

Estudios y asesoramiento sobre problemas de corrosión de materiales en contacto con medios agresivos.

Estudios y asesoramiento sobre protección de los mencionados materiales por medio de cubiertas orgánicas (pinturas), inorgánicas (silicatos) o metálicas (galvanizado, cromado, niquelado).

Estudios sobre protección de metales, maderas, hormigones, plásticos, etc., empleados en estructuras de edificios, puentes, diques, instalaciones industriales, instalaciones navales, etc.

Estudio de medios agresivos.

Asesoramiento sobre diseño de estructuras y selección de los materiales a utilizar.

Diseño de esquemas de protección de acuerdo a las diferentes condiciones de servicio.

Formulación de recubrimientos para protección de superficies y estructuras.

Suministro de información sobre tecnología de preparación de superficies metálicas y no metálicas.

Estudio de operaciones y procesos involucrados en la preparación de pinturas y revestimientos protectores.

Preparación, a requerimiento de usuarios, de pinturas en escala de laboratorio o de planta piloto.

Normalización, en casos especiales no cubiertos por IRAM.

Formación y perfeccionamiento de personal científico calificado.

Transferencia de conocimientos a la industria, organismos estatales, universidades, etc., a través del dictado de conferencias, cursos, etc.

SERVICIOS NO CALIFICADOS

Control de calidad para la industria de pinturas (pigmentos, aceites, resinas, aditivos, etc.).

Control de calidad de pinturas, barnices y materiales para revestimiento, a requerimiento de fabricantes o usuarios.

Ensayos de resistencia a agentes corrosivos o de envejecimiento acelerado.

Control de calidad de materiales para señalización vial.

Suministro de documentación a través del servicio de reprografía del Centro.

Análisis de metales, cementos, cales y materiales para edificios, materiales refractarios y arcillas, minerales, etc.