

# cidepint

ISSN-0325-4186



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

**ANALES 1984**

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

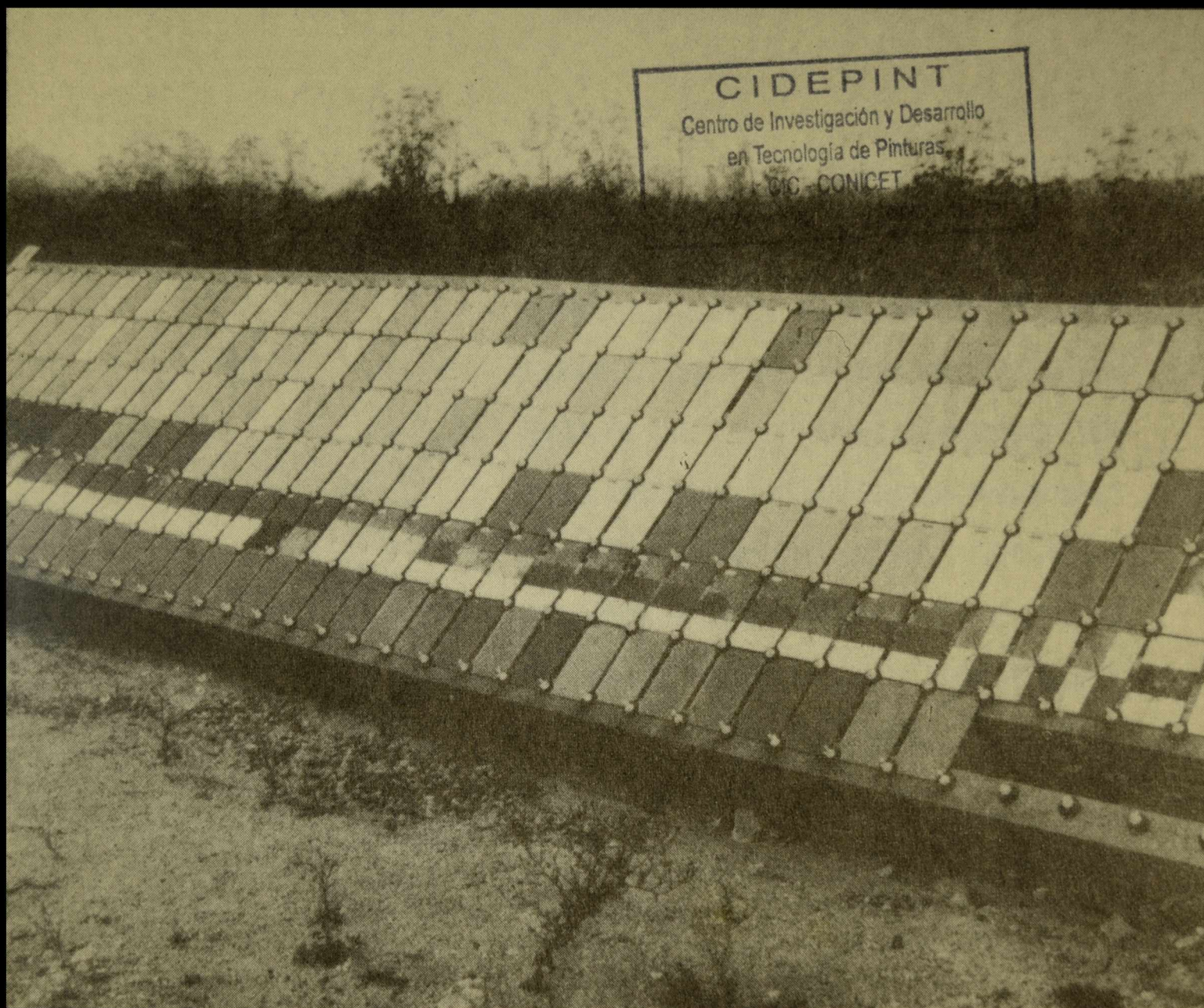
Los objetivos fundamentales de su creación fueron los siguientes: obtener nuevos desarrollos tecnológicos relativos a pinturas y revestimientos protectores, particularmente en aquellos aspectos que puedan resultar de mayor interés desde el punto de vista nacional; formar y perfeccionar investigadores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

Desarrolla sus actividades en las siguientes áreas de investigación: estudios electroquímicos aplicados a problemas de corrosión y anticorrosión; propiedades fisicoquímicas de películas de pintura; propiedades protectoras de películas de pintura; planta piloto; análisis orgánico; química analítica general. Por convenio con el Instituto Nacional de Investigación y Desarrollo Pesquero se trabaja también en temas relacionados con incrustaciones biológicas y biodeterioro en medio marino.

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

# **cidepint**

ISSN-0325-4186



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

**ANALES 1984**

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

---

COMITE DE REPRESENTANTES

---

CIC: A designar  
CONICET: Ing. Ascensio C. Lara

---

DIRECTOR

---

Dr. Vicente J. D. Rascio

---

RESPONSABLES DE AREAS

---

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

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

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

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

Lic. Mirta E. Stupak  
Incrustaciones biológicas

Dr. Reynaldo C. Castells  
Cromatografía

Lic. Raúl Pérez Duprat  
Espectrofotometría

Tco. Quím. Rodolfo R. Iasi  
Absorción Atómica

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

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

- pág. 1 PINTURAS ANTIINCRUSTANTES. RELACION ENTRE PARAMETROS DE FORMULACION Y METODOS DE ELABORACION  
V. Rascio
- pág. 21 DISOLUCION Y ADSORCION DE HIDROCARBUROS EN SULFOLANO. SU ESTUDIO POR CROMATOGRAFIA GASEOSA  
R. C. Castells  
A. M. Nardillo  
E. L. Arancibia
- pág. 35 METODO DE DETERMINACION DE CINCO METALICO EN POLVO DE CINCO  
R. R. Iasi  
M. Rocca  
R. H. Pérez
- pág. 45 DETERMINACION DEL EFECTO PROTECTOR DE PELICULAS DE POR MEDIO DE UNA TECNICA CRONO-AMPEROMETRICA  
V. F. Vetere  
R. Romagnoli
- pág. 63 DESARROLLO DE FOSFOROS LUMINESCENTES A LOS RAYOS X  
A. G. Alvarez  
J. G. Reyna Almandos  
J. F. Meda
- pág. 79 ESTUDIO DE LA REACCION HETEROGENEA HIERRO - OXIDOS DE PLOMO  
V. F. Vetere  
R. Romagnoli
- pág. 101 CALIBRACION DE UN VISCOSIMETRO TORSIONAL DE CILINDROS CONCENTRICOS ROTATORIOS  
O. Slutzky  
G. A. Pellegrini

- pág. 121 APLICACION DE LA COMPUTACION AL REORDENAMIENTO DE TAREAS. EJEMPLO DEL CONTROL DE SUBREDES EN LA CONSTRUCCION NAVAL
- J. J. Caprari  
J. G. Arellano  
J. F. Meda  
M. P. Damia
- pág. 145 INFLUENCIA DE LA VELOCIDAD DE DISOLUCION DEL LIGANTE SOBRE LA BIOACTIVIDAD DE LAS PINTURAS ANTIINCRUSTANTES
- B. del Amo  
C. A. Giúdice  
V. Rascio
- pág. 173 EVALUACION DE LA BIOACTIVIDAD DE PINTURAS ANTIINCRUSTANTES A BASE DE COLOFONIA Y CAUCHO CLORADO POR INMERSION EN AGUA DE MAR
- C. A. Giúdice  
J. C. Benítez  
B. del Amo
- pág. 187 VELOCIDAD DE DISOLUCION DEL OXIDO CUPROSO Y SU INFLUENCIA SOBRE LA EFICACIA TOXICA DE LAS PINTURAS ANTIINCRUSTANTES
- C. A. Giúdice  
B. del Amo  
V. Rascio
- pág. 209 ESTUDIO SOBRE LOS PROCESOS DE EPIBIOSIS DE LAS COMUNIDADES INCRUSTANTES DEL PUERTO DE MAR DEL PLATA
- M. T. de Mandri  
V. L. de Bastida  
R. Bastida
- pág. 233 INFLUENCIA DE INHIBIDORES SOBRE LOS PROCESOS DE CORROSION DEL SISTEMA ACERO NAVAL/ADHESIVO-CINTA PLASTICA/AGUA DE MAR ARTIFICIAL
- A. R. Di Sarli  
E. E. Schwiderke  
J. J. Podestá



PINTURAS ANTIINCRUSTANTES  
RELACION ENTRE PARAMETROS DE FORMULACION  
Y METODOS DE ELABORACION\*

VICENTE J. D. RASCIO\*\*

- \* Conferencia Plenaria. III Congreso Nacional y I Iberoamericano de Corrosión y Protección. Madrid, España, junio de 1983.
- \*\* Director del CIDEPINT, Miembro de la Carrera del Investigador Científico del CONICET y del Comité International Permanent pour la Recherche sur la Préservation des Matériaux en Milieu Marin.



---

## SUMMARY\*

---

Structures immersed in sea water are colonized by benthonic species (fouling). After corrosion, fouling is the most important problem in the protection of ships' bottoms. Growth of vegetable or animal organisms on submerged surfaces increases the frictional resistance of vessels, causes damage to coatings and accelerates the corrosion due to differential aeration.

Up to now, antifouling paints have been the most adequate method to control the settlement of organisms on ships' hulls as well as on static structures.

Investigation team of CIDEPIINT has made numerous experiences during the last ten years, which they have permitted to attain antifouling formulations whose lethal action is fed from 12 to 36 months.

Different variables were studied in several papers.

Formulation variables allowed to determine the influence of the binder chemical composition and its dissolution rate in sea water, which regulates leaching rate of bioactive material; the influence of the main toxicant concentration (cuprous oxide) in paints with high, medium and low content; the use of reinforcing toxicants as mercurous arsenate and zinc oxide and finally the influence of extender type and content.

Elaboration variables were also considered, thus the reaction between binder acidic components of WW rosin with the pigments employed, which modifies film dissolution rate and paint bioactivity; dispersion time, in relation with the aforementioned reaction; pigments particle size distribution, as well as oxidation and dismutation of cuprous oxide producing cupric oxide and metallic copper which form insoluble compounds with the resin, reducing leaching rate; optimization of different variables which affect dispersion processes in ball mills, such as those referring to balls (load, density, shape and size), to paint content (volume, density and viscosity) and to the jars (relation between rotation speed of the jar and its diameter). Studies of scaling up considering problems of pilot plant or industrial fabrication were also realized.

With regard to painting and trial variables, it was established a correlation between results obtained in service (ships' bottoms) and on experimental raft. Ships of Argentine Navy were employed in these experiences and they sailed in South Atlantic Ocean or were anchored at Puerto Belgrano; the raft stayed at the same port, whose biological and hydrological

*characteristics were previously studied.*

*Finally, it is important to remark that as a consequence of the mentioned researches were obtained antifouling paints of high bioactivity and long useful life. Besides, different aspects related with raw materials properties and elaboration technology were explained.*

---

\* Rascio, V.- Antifouling paints; relation between formulation variables and elaboration methods. CIDEPINT-Anales, 1-19, 1984.

---

## INTRODUCCION

---

El desarrollo actual de la industria naval y las exigencias de servicio para diferentes tipos de embarcaciones, tanto mercantes como de guerra, plantea requerimientos cada vez más rigurosos en todo lo relativo a la conservación y protección, tanto del casco como de la superestructura.

En particular, el mantener limpia y sin deterioro la superficie de la carena, tiene una influencia decisiva sobre las condiciones operativas de la embarcación. Un aumento de la rugosidad superficial provoca pérdida de velocidad o incremento de consumo de combustible para mantener una determinada velocidad de desplazamiento. La fijación de organismos incrustantes acelera además el deterioro por corrosión y provoca la frecuente entrada a dique para reparación y pintado.

Para mantener la carena de una embarcación libre de incrustaciones biológicas durante un período de tiempo predeterminado, es imprescindible el uso de pinturas antiincrustantes. Hasta el momento no se ha desarrollado ningún otro método que sea efectivo tanto desde el punto de vista técnico como económico.

La manera de actuar de estas pinturas está basada en la liberación de pigmentos tóxicos por disolución de los mismos y del ligante en agua de mar. El control de la velocidad de disolución de la colofonia se realiza mediante el empleo de un plastificante adecuado, que puede ser un barniz fenólico u otras sustancias. Usualmente los tóxicos se disuelven más rápidamente que el ligante, por lo que la solubilidad de este último es el factor determinante de la vida útil de la pintura.

La colofonia (rosin WW) contiene aproximadamente 85 por ciento de ácidos resínicos, de los cuales el más importante es el ácido abiético. Los grupos carboxilo libres confieren a esta resina carácter ácido; es por ello que en contacto con agua de mar, cuyo pH normal es 8,2, forma resinatos solubles con los iones sodio y potasio e insolubles con los iones calcio y magnesio.

La acción de los tóxicos puede ser de repelencia hacia los organismos mencionados, pueden producir la muerte de los mismos antes de su fijación definitiva o pueden actuar después de la fijación, alterando en este último caso los procesos metabólicos y produciendo finalmente la muerte. Es importante, cuando se selecciona un tóxico, que su acción esté encuadrada dentro de los dos primeros mecanismos, ya que si el organismo muere luego de haberse fijado en forma definitiva, se manifestarán los problemas de fricción puntualizados precedentemente.

En la formulación de pinturas antiincrustantes se prefiere el empleo de tóxicos de amplio espectro, como el óxido cuproso. Estos tóxicos actúan sobre la mayor parte de los organismos animales y vegetales. Cuando se encuentran presentes en el medio especies altamente resistentes, tales como las algas *Enteromorpha intestinalis* o *ectocarpus*, los cirripedios *Balanus amphitrite* y *Balanus trigonus* o algunos Serpúlidos, es conveniente el empleo de sustancias de refuerzo, tales como óxidos o sales de mercurio, compuestos organoestánnicos u organoplúmbicos, etc.

Al disolverse el tóxico en el agua de mar, se forma una capa laminar, de alta concentración, en contacto con la superficie a proteger. Si la misma se encuentra en una situación estática (caso de los barcos anclados en puertos), el desgaste del "film" tóxico es menor que en una condición dinámica (barcos en navegación). De ahí que resulte tan complejo el estudio de este tipo de pinturas, por la gran cantidad de variables involucradas.

El ajuste de las formulaciones se realizó, en una primera etapa, trabajando en escala de laboratorio y ensayando las pinturas en paneles ubicados en balsas experimentales, fondeadas en las bases navales Mar del Plata y Puerto Belgrano. En una segunda etapa, y con el apoyo del Servicio Naval de Investigación y Desarrollo (SENID) se comenzó a experimentar en embarcaciones de la Marina de Guerra, primero sobre algunas zonas del casco y luego sobre la carena completa.

El grupo de trabajo del CIDEPINT ha realizado numerosas experiencias a lo largo de los últimos diez años, lo que ha permitido lograr formulaciones antiincrustantes cuya acción letal se mantiene durante períodos variables entre 12 y 36 meses.

Paralelamente, el desarrollo de las tareas mencionadas obligó a crear una infraestructura adecuada, incorporando equipamiento y formando los recursos humanos necesarios. Se construyó y equipó una planta piloto, lo que permite actualmente el estudio de variables relacionadas con el cambio de escala y su influencia sobre la bioactividad de las pinturas. Algunos de los equipos incorporados fueron diseñados por investigadores o profesionales del Centro, los cuales a su vez supervisaron la construcción.

Los estudios en servicio, si bien se justifican por cuanto las condiciones experimentales son más adecuadas que las que proporciona una balsa, no permiten un diagnóstico acelerado del comportamiento de las pinturas, ya que requieren lapsos entre 1 y 3 años para su concreción. Presentan además el inconveniente de que las condiciones del ensayo varían de un barco a otro (lo que ha obligado a realizar estudios sobre embarcaciones de diferentes características operativas), las condiciones de aplicación de las pinturas no son siempre similares, como tampoco lo es el estado general de la carena (grado de ataque del metal, tipo de pre-

paración de superficie, recubrimiento anticorrosivo utilizado), pudiendo además las embarcaciones navegar por zonas de diferente "fouling". Como inconveniente secundario debe indicarse que las observaciones sólo pueden realizarse en el momento de la entrada a dique seco, por no contarse hasta el presente con equipos de buceo autónomo o de fotografía o televisión submarina o porque el empleo de los mismos se ve en muchos casos dificultado por la turbidez del agua de los puertos.

Pese a lo expuesto, una buena programación experimental permite la obtención permanente de resultados: siempre hay barcos en etapa de pintado, en navegación o fondeados en puertos y en observación.

---

## VARIABLES ESTUDIADAS Y RESULTADOS OBTENIDOS

---

A lo largo del lapso mencionado precedentemente y en etapas que comprendieron en cada caso diferentes embarcaciones, se estudiaron variables relacionadas con los parámetros de formulación, con los procesos y equipos utilizados en la preparación de las pinturas y las relacionadas con las condiciones de ensayo.

Se hará a continuación una breve reseña de los aspectos más importantes vinculados con la influencia que dichas variables ejercen sobre la efectividad de las formulaciones antiincrustantes y con los resultados obtenidos.

### 1. VARIABLES QUE INVOLUCRAN PARAMETROS DE FORMULACION

#### 1.1 Influencia del tipo y contenido de tóxico

Como ya se expresó, el tóxico habitualmente empleado en nuestro medio es el óxido cuproso ( $\text{Cu}^{1+}$ ), obtenido electrolíticamente, con alta pureza y prácticamente exento de compuestos cúpricos ( $\text{Cu}^{2+}$ ) y de cobre metálico ( $\text{Cu}^0$ ), pudiéndose utilizar además como refuerzo compuestos inorgánicos de arsénico, cinc y/o mercurio, así como también organoestánicos u organoplúmbicos.

El mecanismo de disolución del óxido cuproso en agua de mar está basado en la formación de compuestos solubles del tipo  $(\text{CuCl}_2)^{-1}$  y  $(\text{CuCl}_3)^{-2}$ . Su máxima acción letal se manifiesta en la zona adyacente a la película de pintura y decrece rápidamente o desaparece en zonas más alejadas.

La composición química del pigmento y la distribución de tamaño de partícula tienen influencia sobre la eficacia tóxica. Dichas características quedan definidas por las condiciones de trabajo en el proceso electrolítico de obtención del óxido cuproso.

El rendimiento de la citada operación depende de la densidad de corriente aplicada, de la temperatura, pH y concentración del electrolito utilizado. Así, por ejemplo, la temperatura del baño incide en la pureza, en el tamaño de partícula y en el color final, como lo ha demostrado Vetere en trabajos realizados en el CIDEPINT, ya publicados. Una densidad de corriente no adecuada modifica el tamaño de los cristales y la pureza, por formación de compuestos cúpricos.

Como en este proceso electrolítico se pueden generar cantidades variables de  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Cu}^0$ , se deben ajustar las condiciones de trabajo a fin de reducir al mínimo la cantidad presente en el producto final. Además, la facilidad con que el cobre pasa de su estado de oxidación  $1+$  a  $2+$  y/o  $0$ , por oxidación o por dismutación, hace necesario lograr una buena estabilización del pigmento inmediatamente después de finalizado el proceso de obtención.

El pigmento comercial empleado en las investigaciones contenía 99,84 % de óxido cuproso, excluido el agente estabilizante.

Los resultados logrados con pinturas con alto, mediano y bajo contenido de tóxico (50, 30 y 15 % de óxido cuproso sobre la pintura) han sido similares en ensayos en servicio de hasta 15 meses de duración y que comprendieron dos períodos de fijación intensa de "fouling" (verano) (1, 2). Tiempos de inmersión más prolongados permiten establecer mayores diferencias de comportamiento.

Cuando el contenido de tóxico es menor (p.ej. 7,5 % sobre la pintura), se observa cierta pérdida de efectividad en períodos mayores a un año, excediéndose el límite de fijación establecido como admisible, luego de 16 meses en servicio (2).

En todos los casos, la dispersión del óxido cuproso se realizó durante el tiempo estrictamente indispensable para obtener una adecuada distribución del tamaño de partícula y para que el grado de avance de las reacciones entre los ácidos resínicos y el tóxico sea reducido. Hay que mencionar que el contenido de tóxico por sí solo no define la bioactividad de las pinturas, dado que para lograr una concentración letal adecuada en la interfase película de pintura/agua de mar, la velocidad de disolución del ligante desempeña un papel preponderante. En un trabajo actualmente en desarrollo se estudia la influencia del pH, temperatura y concentración de ion cloruro sobre la velocidad de disolución del óxido cuproso en agua de mar, con diferentes ligantes. Sobre la

base de los resultados que se obtengan, se podrán formular pinturas que liberen tóxico por encima del mínimo letal necesario y que estén ajustadas a las características del medio (agua de mar) en que deban actuar.

El empleo de tóxicos de refuerzo (p. ej. arseniato mercurioso, arsenito cuproso, etc.) pareció tener influencia significativa en las primeras experiencias realizadas en balsa. Sin embargo, sobre la carena de las embarcaciones las pinturas que contienen estos tóxicos no manifestaron incremento de bioactividad (3, 4) con respecto a las que contenían solamente óxido cuproso. Esto indicaría toxicidad suficiente y un amplio espectro de acción para este último tóxico, a lo que se sumaría la acción erosiva del agua sobre el casco durante la navegación, que contribuiría a eliminar los organismos débilmente adheridos o las impurezas acumuladas sobre la superficie de la película, favoreciendo así la acción biocida de la pintura.

### *1.2 Influencia del tipo y contenido de inerte*

Los extendedores se emplean para complementar las propiedades de los pigmentos fundamentales, ya que permiten aumentar el contenido de sólidos con reducción de la cantidad de pigmento tóxico. Con ello se logra una disminución del costo de la pintura.

En las primeras etapas de las investigaciones se empleó óxido férrico (ferrite rojo), carbonato de calcio (tiza), sulfato de calcio (lencina) y silicato de magnesio (talco). Al incorporar los mismos se tuvieron en cuenta tanto las propiedades de la película como el aspecto económico, ya mencionado. Los estudios actuales han quedado circunscriptos al uso de los dos primeros, por los motivos que se indican a continuación.

El óxido férrico tiene la ventaja de su elevado poder cubritivo y estabilidad de color; su uso trae como consecuencia una importante acción de refuerzo sobre las propiedades mecánicas de la película. Tiene el inconveniente de ser muy poco soluble en agua de mar.

El carbonato de calcio en cambio, si bien tiene poco poder cubritivo, por su bajo peso específico reduce la sedimentación en el envase y además, al hidrolizarse parcialmente en agua de mar, influye sobre el pH de la interfase película de pintura/agua de mar y contribuye así al control del "fouling".

El primero es completamente inerte, por lo que no trae aparejados problemas durante la elaboración de las pinturas; el segundo, en cambio, reacciona con la colofonia, lo que obliga a tomar determinadas precauciones durante la manufactura.

Desde las primeras experiencias destinadas a establecer la relación entre extendedor y poder biocida, se observó que el carbonato de calcio (tiza), al ser incorporado a la formulación reemplazando parcialmente al tóxico, no provocaba disminución de la bioactividad de la pintura. Más aún, productos con carbonato de calcio mostraron ser más eficientes que otros formulados exclusivamente con óxido cuproso (<sup>5</sup>, <sup>6</sup>). Esto se explicaría por la mencionada solubilidad del carbonato de calcio, que contribuye a incrementar el contenido de materiales solubles de la película. Es importante señalar que el carbonato de calcio puede ser empleado para reemplazar tanto pigmento como pigmento y ligante simultáneamente, habiéndose observado que es posible formular pinturas antiincrustantes oleorresinosas (<sup>7</sup>) con relaciones pigmento /ligante variables entre 1/0,5 y 1/0,25 en peso, sin que queden afectadas significativamente las propiedades fisicomecánicas (flexibilidad, adhesión al sustrato) ni la bioactividad de la película.

Se pudo establecer también la influencia que ejerce el tipo de carbonato de calcio sobre la eficiencia tóxica de las pinturas antiincrustantes de tipo oleorresinoso. Se observó que las muestras elaboradas con tiza natural mostraron mayor bioactividad en los ensayos en servicio, mientras que en la balsa experimental se lograron mejores resultados con tiza de precipitación (mayor riqueza en carbonato de calcio). Esta diferencia es atribuible a la distinta absorción de aceite y solubilidad en agua de mar de ambos extendedores.

Lo señalado precedentemente indica, una vez más, la complejidad que presenta el desarrollo de formulaciones antiincrustantes eficientes como así también las dificultades que existen si se quieren preparar o controlar las mismas sobre la base exclusiva de una especificación (<sup>8</sup>, <sup>9</sup>).

### *1.3 Influencia de la composición química del ligante y de su solubilidad en agua de mar*

La película de pintura antiincrustante modifica permanentemente su composición en contacto con el agua de mar. En los productos de tipo matriz insoluble, el tóxico se solubiliza fundamentalmente por difusión a través de la misma, lo que obliga a utilizar en las formulaciones alto contenido de óxido cuproso. En las pinturas de tipo matriz soluble, al proceso difusional mencionado se suma la solubilización del ligante (de carácter ácido) por reacción con el agua de mar (ligeramente alcalina). El tóxico puesto en libertad es, en ambos casos, el que tiene acción letal sobre los organismos incrustantes.

En las investigaciones realizadas sobre pinturas oleorresinosas tipo matriz soluble se ha puesto particular énfasis en estudiar las características físicas y químicas de la resina formadora de película y la acción ejercida por el plastificante so-

bre la velocidad de disolución del ligante (<sup>10</sup>).

Se determinó la solubilidad de la resina colofonia pura en agua de mar sintética, estableciéndose la influencia que sobre la misma ejerce la variación del pH, contenido salino y concentración de iones calcio y magnesio y temperatura, como así también la oxidación previa que la mencionada resina pueda sufrir durante el almacenamiento, dando lugar a cambios químicos constatados por espectrofotometría infrarroja.

En esta etapa de las investigaciones se ha logrado preparar, para ser usado como plastificante, un barniz fenólico (resina fenólica modificada procesada con un standoil de linaza), cuya efectividad ha quedado demostrada en experiencias de 12, 24 y 36 meses de duración. Nuevos plastificantes están siendo utilizados actualmente con el objeto de reproducir esos resultados y simplificar la tecnología de elaboración de las pinturas.

Seleccionado el plastificante adecuado, debe ser determinada la relación resina/plastificante más conveniente. Numerosas experiencias con relaciones 2/1, 3/1, 4/1 y 5/1 resina/plastificante (en peso) fueron ensayadas en los diferentes trabajos realizados.

La velocidad de disolución del ligante crece en el sentido de las relaciones mencionadas más arriba y ello incide sobre la durabilidad de las pinturas. Relaciones 3/1 y 5/1 demostraron ser adecuadas para lograr productos de buena bioactividad y dichos valores deben asociarse con el tipo y contenido de pigmento tóxico.

## 2. VARIABLES QUE AFECTAN LOS PROCESOS DE ELABORACIÓN DE LAS PINTURAS

Para lograr una pintura antiincrustante eficiente, es necesaria una correcta formulación y cuidar cada una de las diferentes etapas del proceso de elaboración. La tecnología empleada adquiere particular relevancia en el comportamiento final del producto.

La preparación de una pintura antiincrustante en planta piloto o en escala semi-industrial, tal como se ha realizado en el CIDEPINT, a partir de la formulación optimizada previamente en escala de laboratorio, se efectuó estudiando las variables que intervienen en el cambio de escala de los equipos utilizados (<sup>11</sup>) y también siguiendo la reacción mediante la determinación del óxido cúprico que se forma durante la preparación (<sup>12</sup>). Esta metodología permitió obtener productos de similar bioactividad partiendo de una misma formulación y utilizando equipos de tamaño y características operativas diferentes.

## *2.1 Variables que afectan en el cambio de escala*

Teniendo en cuenta que los molinos de bolas han sido los equipos más empleados hasta el presente en la elaboración de pinturas antiincrustantes, en una primera etapa se realizaron los estudios necesarios para determinar la influencia de las distintas variables.

Para estos equipos se evaluaron las variables referentes a las bolas utilizadas, a la carga y a la jarra del molino.

Para realizar una dispersión efectiva, es importante determinar la carga óptima de bolas y las características de las mismas, a fin de lograr el máximo número de impactos. Una carga excesiva provocará un gran consumo de energía, mientras que una carga insuficiente producirá un retardo en la acción dispersante. Entre estas dos situaciones extremas hay un valor óptimo, que es el que se debe determinar. Además, si bien las bolas de mínimo diámetro proporcionan un máximo número de impactos específicos y una máxima área de dispersión, el menor espacio intersticial generado reduce la carga del molino, disminuyendo el rendimiento del proceso.

El volumen óptimo de bolas se determinó experimentalmente, trabajando con diferentes porcentajes de carga (entre 20 y 80 por ciento del total de la jarra), tomando muestras de pintura periódicamente a lo largo de dos días de dispersión, con control de la velocidad de rotación de la jarra y de la temperatura de la muestra. Se estableció que la carga óptima es la que corresponde al 50 por ciento del volumen del recipiente.

La práctica aconseja cargar el molino con un cierto exceso de producto, de manera tal que en el fondo de la cascada quede una capa de amortiguamiento, lo que evita el impacto entre las bolas y el de éstas con la pared de la jarra. El exceso de pintura no debe ser grande pues se requerirá mayor tiempo de dispersión para llegar a un producto final de iguales características.

Es también de importancia fundamental el diámetro de la jarra y su velocidad de rotación. Ambos aspectos están ligados y la determinación de su influencia debe hacerse simultáneamente.

El recorrido de las bolas en el interior del recipiente dependerá de la velocidad de rotación; un elevado número de revoluciones hace que las bolas queden firmemente adheridas a la pared interna de la jarra; una velocidad adecuada permitirá el desplazamiento de las bolas sobre la cara interna de la jarra, hasta una determinada altura sobre el eje diametral horizontal y luego caerán, provocando un efecto de cascada que produce la dispersión.

En una etapa posterior y coincidente con la incorporación a

la planta piloto de un molino de arena y de una dispersora de alta velocidad, se pudo establecer la eficiencia de estos equipos y en el caso de molino de arena cuál era el tiempo necesario para lograr una pintura de acción tóxica similar a la obtenida en los molinos de bolas.

### *2.2 Influencia de la reactividad del tóxico con los componentes ácidos del ligante*

Se estudiaron las reacciones químicas involucradas en la preparación de pinturas antiincrustantes. La eficiencia de estas pinturas, cuando se emplea óxido cuproso como tóxico, está influido por la composición química de éste (pureza en óxido cuproso), por la distribución de tamaño de partícula y por las reacciones con el ligante ácido (13).

La presencia de compuestos de cobre cúpricos, generados durante la manufactura del pigmento, en la preparación de la pintura o durante el almacenamiento de la misma, modifican la solubilidad de la matriz. La misma se reduce y ello afecta la velocidad de disolución de la película. La generación de  $\text{Cu}^{2+}$  es significativa durante la dispersión. La conclusión más importante obtenida radica en el hecho de que dispersión y molienda pueden ser controladas por la presencia de  $\text{Cu}^{2+}$  en el medio, mientras que el envejecimiento en el envase se caracteriza por la presencia de  $\text{Cu}^0$ . Si la relación resina/plastificante es alta (matrices muy solubles) y el contenido de óxido cuproso bajo, la influencia de la dispersión y almacenamiento no resulta importante; por otra parte, para una determinada cantidad de resina colofonia en la formulación, si la relación resina/plastificante es baja, la cantidad que reacciona puede ser alta, reduciéndose la solubilidad.

Es de fundamental importancia entonces realizar la dispersión del óxido cuproso en un medio no reactivo, hasta alcanzar una adecuada distribución de tamaño de partícula, e incorporarlo luego en la etapa final del proceso de elaboración de las pinturas. De esta manera se reducen significativamente las reacciones químicas ya mencionadas, como lo demuestran los diferentes índices de acidez de los distintos ligantes elaborados por el método propuesto y aquél que incorpora el tóxico durante la elaboración de la pintura.

### *2.3 Influencia del tiempo de dispersión del óxido cuproso*

Formulaciones similares pueden conducir a productos de diferente efectividad, según la tecnología de elaboración adoptada para el procesamiento de las materias primas.

Resultados de ensayos de laboratorio y de inmersión en balsa demostraron que para un nivel dado de tóxico, con ligantes de

reducida velocidad de disolución, se requiere un mayor tiempo de dispersión (menor tamaño medio de partícula) que para el caso de aquéllos que tienen alta velocidad de disolución, para que ambas formulaciones proporcionen productos de igual poder biocida. Se deduce que, adoptando un mayor tiempo de dispersión y simultáneamente evitando reacciones químicas entre éste y el ligante, es posible disminuir el contenido de óxido cuproso en la formulación sin influir sobre la eficiencia de la pintura antiincrustante.

En escala de planta piloto y semi-industrial se establecieron además las variables que intervienen en el cambio de escala, fundamentalmente en relación con la eficiencia tóxica de los productos obtenidos, tanto por la definición de los parámetros característicos de la operación como por medio de la evaluación de las propiedades físicas y químicas del producto obtenido, y en particular por la determinación de la relación  $\text{Cu}^0/\text{Cu}^{1+}/\text{Cu}^{2+}$ .

### 3. VARIABLES DE PINTADO SOBRE LA CARENA

#### 3.1 *Influencia del espesor de película y de las condiciones de flujo*

Muchas de las muestras ensayadas en balsa y en servicio, a pesar que el espesor de película seca de pintura antiincrustante en ambos casos fue marcadamente diferente, presentaron similitud de comportamiento.

Las experiencias efectuadas indican que para las condiciones de servicio de las embarcaciones utilizadas, un espesor de 80-100  $\mu\text{m}$  de pintura tóxica resulta suficiente para controlar la acción del "fouling" por lapsos de hasta 24 meses, incluyendo uno o dos períodos de intensa fijación, con especies de alta agresividad.

Este tipo de pintura pierde la mayor parte de su veneno cuando el barco se encuentra en movimiento, es decir cuando las posibilidades de fijación de organismos incrustantes es mínima. Este hecho no ha incidido, sin embargo, sobre la efectividad de los productos ensayados.

En los paneles de la balsa experimental, por ser menor la velocidad de flujo, la disolución de la película de pintura se produce más lentamente que en las embarcaciones. En consecuencia, los requerimientos en cuanto a espesor de pintura antiincrustante deberían ser menores. Se observa, sin embargo, que en muchas muestras, la fijación resulta mayor en los paneles de la balsa que sobre el casco. Es posible que por falta de reactivación de la película tóxica, restos de matriz o de productos de reacción de la misma con el agua de mar, al quedar adheridos sobre la superficie, bloqueen aunque sea parcialmente el funcionamiento de las pinturas.

En los barcos, y como consecuencia de la navegación y del movimiento del agua sobre la superficie pintada, ésta se mantiene limpia y en consecuencia permanentemente activa.

### 3.2 Zonas de aplicación en el casco

Las diferentes condiciones hidrodinámicas en las distintas zonas del casco podrían crear exigencias que llevarían a un agotamiento más rápido o más lento de la pintura antiincrustante.

Para establecer si este aspecto era realmente relevante y digno de ser tenido en cuenta, los paneles se ubicaron sobre ambos costados de las embarcaciones (babor y estribor), duplicándose así el ensayo. Además los paneles se ubicaron hacia proa o popa y en muchos casos en orden inverso.

En general no se apreciaron diferencias significativas debidas al diferente ordenamiento o situación en las embarcaciones de diferentes características operativas seleccionadas.

### 3.3 Condiciones operativas de las embarcaciones

Siendo éste un aspecto reiteradamente citado en la bibliografía existente, para las experiencias se seleccionaron embarcaciones de diferente tipo:

- a) Destruyores, que navegan durante lapsos prolongados y que son los que tienen los períodos menores de estadía en puerto, por lo que las condiciones experimentales presentan diferencias significativas con respecto a la balsa, pudiendo éstas provocar un más rápido agotamiento de la película.
- b) Crucero y/o portaaviones, con tiempo de navegación menor y lapsos mayores de estadía en puerto. En este caso podría ser menor la acción de solubilización y mayor la acción agresiva del "fouling".
- c) Remolcadores y/o avisos, que navegan durante períodos prolongados, dentro y fuera del puerto pero a velocidades reducidas (menores en el caso de los remolcadores y algo mayores en el de los avisos). Esta sería la condición experimental más parecida a la de los ensayos en balsa.

Como resultado de las experiencias realizadas no se observaron diferencias significativas de comportamiento de las pinturas en relación con el tipo de embarcación.

La rugosidad de la carena debe ser tenida en cuenta en este

tipo de ensayo, ya que puede variar significativamente de un barco a otro y en consecuencia ser un factor importante que afecte el comportamiento de las pinturas al influir sobre las condiciones de flujo del agua de mar, creando zonas de turbulencia que acelerarían la disolución.

#### 4. VARIABLES DE ENSAYO

##### 4.1 *Relación entre experiencias en carena y en balsa*

Estudiar el comportamiento de una pintura antiincrustante es, como ya se estableció anteriormente, una tarea compleja, ya que su principal propiedad, es decir su acción tóxica frente al "fouling" sólo puede establecerse de manera confiable por inmersión en el medio natural y durante un tiempo prolongado.

El empleo de paneles de acero naval nuevos asegura, para los ensayos en balsa, un sustrato de características similares para todas las experiencias. El material utilizado es química y mecánicamente parecido al del casco de las embarcaciones, pero en este último caso el grado de ataque puede ser muy variado y no siempre se consigue realizar una correcta limpieza de la superficie.

Otro aspecto que debe ser considerado es la necesidad de conocer adecuadamente las características hidrológicas y biológicas donde se llevarán a cabo las experiencias.

Ello es perfectamente factible en los puertos que se citaron anteriormente, pero no se conocen las características de otros lugares de escala durante los diferentes viajes que realizan los navíos. Corresponde destacar que en este aspecto, investigadores del CIDEPINT fueron los primeros en efectuar estudios sobre esta especialidad en la Argentina, como puede comprobarse consultando los trabajos de Bastida y colaboradores.

Observaciones periódicas durante los ensayos en balsa permiten efectuar registros del "fouling" fijado tanto sobre los paneles testigo, no tóxicos, como sobre los recubiertos con pinturas. Inicialmente se realizaron observaciones mensuales, luego se pasó a trimestrales y cuatrimestrales hasta que, finalmente, y al prolongarse los lapsos de ensayo, se realizaron en forma semestral. En cada caso se procedió al registro fotográfico en color y blanco y negro y a la toma de muestras de los organismos fijados.

Para la evaluación de la eficiencia de las pinturas se empleó una escala numérica, donde 0 corresponde a una superficie sin fijación y 5 a la totalmente incrustada. Los valores intermedios son: 1 (muy poco), 2 (poco), 3 (regular) y 4 (abundante).

Una pintura antiincrustante eficiente debe mantener permanentemente la superficie con una fijación no superior a 1 (80 % de eficiencia).

Los ensayos en balsa de las formulaciones antiincrustantes diseñadas mostraron una apreciable correlación con los resultados obtenidos en servicio, en todos los casos en que el período de inmersión no superó los 12 meses. Para períodos mayores (p. ej. dos años), la fijación sobre los paneles de la balsa fue en general mayor que sobre el casco de las embarcaciones. La mejor reproductibilidad de resultados correspondió a las formulaciones con alto y mediano contenido de tóxico, independientemente de la solubilidad del ligante. La diferencia de comportamiento fue más significativa en las muestras de bajo contenido de tóxico, para todas las solubilidades de matriz, y se acentúa a medida que el ensayo se prolonga (14).

#### *4.2 Influencia de períodos experimentales diferentes*

Las experiencias en balsa se inician preferentemente en primavera y se debe tener muy en cuenta que el período primavera-verano corresponde, en puertos de aguas templadas, al de fijación intensa de incrustaciones biológicas. Lo importante para el juzgamiento de las pinturas es computar no sólo el número de meses durante los cuales la pintura manifiesta efectividad, sino también cuántos de dichos períodos (uno, dos o tres) están incluidos dentro del lapso de ensayo.

Los períodos de "fouling" intenso resultaron de mayor extensión en Mar del Plata y Quequén, por la mayor temperatura del agua (hasta de 6 meses de duración), mientras que en Puerto Belgrano, con aguas más frías, son más reducidos (3-4 meses).

En el caso de las embarcaciones, los diferentes períodos de navegación y de estadía en puerto, así como los distintos itinerarios, también han sido considerados.

En resumen, el problema en relación con este punto, al incluir gran número de experiencias en condiciones diversas, debió ser evaluado en forma estadística, pero considerando siempre como aspecto fundamental que la pintura debe mantener sus condiciones de toxicidad durante el mayor tiempo posible.

#### *4.3 Evaluación de otras propiedades*

Paralelamente a lo expuesto se deben considerar otras propiedades complementarias pero igualmente importantes: la pintura deberá poseer un tiempo de secado lo más corto posible, pero sin

que esto dificulte su aplicación por diferentes métodos (pincel, rodillo, soplete con aire comprimido, soplete sistema "airless spray, etc.), la película deberá ser fácilmente retocable durante la aplicación, a fin de lograr una superficie uniforme y exenta de desniveles, corrimientos o chorreaduras; deberá ser compatible con fondos anticorrosivos de naturaleza diversa, aunque es conveniente formular todas las pinturas del esquema con el mismo tipo de material resinoso; deberá adherir bien al sustrato en las diferentes condiciones climáticas (p. ej. alta humedad) existente en los diques de carena; y, finalmente, deberá poseer una adecuada estabilidad en el envase durante períodos no menores de un año, a fin de facilitar su comercialización.

---

#### REFERENCIAS

---

- (<sup>1</sup>) Rascio, V., Giúdice, C. A., Benítez, J. C., Presta, M.- Ship's trials of oleoresinous antifouling paints. Part I. Formulations with high and medium toxicant contents. *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, 61, 383, 1978.
- (<sup>2</sup>) Rascio, V., Giúdice, C. A., Benítez, J. C., Presta, M.- Ship's trials of oleoresinous antifouling paints. Part II. Formulations with medium and low toxicant content. *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, 62, 282, 1979.
- (<sup>3</sup>) Bastida, R. O., Adabbo, H. E., Rascio, V.- Toxic action of antifouling paints with different toxicant concentration. *Corrosion Marine-Fouling*, 1, 5, 1976.
- (<sup>4</sup>) Rascio, V., Caprari, J. J., Chiesa, M. J., Ingeniero, R. D.- The use of arsenates as reinforcing toxicants in soluble antifouling paints based on cuprous oxide. *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, 60, 161, 1977.
- (<sup>5</sup>) Rascio, V., Caprari, J. J.- Study of some variables affecting antifouling paints' performance. *Lat. Am. J. Chem. Eng. & Appl. Chem.*, 2, 117, 1972.
- (<sup>6</sup>) Rascio, V., Caprari, J. J.- New approach to the use of extenders in toxin leachable antifouling paints. *J. Coat. Technol.*, 50, 65, 1978.
- (<sup>7</sup>) Rascio, V., Caprari, J. J.- Nuevas consideraciones sobre variables de composición en formulaciones antiincrustantes de tipo oleorresinoso. *CIDEPINT-Anales*, 93, 1977.
- (<sup>8</sup>) Giúdice, C. A., Benítez, J. C., Rascio, V.- Efecto de las pro-

iedades del carbonato de calcio sobre la bioactividad de las pinturas antiincrustantes. Remitido a la Rev. Iberoam. de Corrosión y Protección, 1983.

- (<sup>9</sup>) Giúdice, C. A., del Amo, B., Rascio, V. y Sánchez, R.- Reactivity of calcium carbonate with binder acid components of antifouling paints. J. Coat. Technol., 55, 23, 1983.
- (<sup>10</sup>) Giúdice, C. A., del Amo, B. y Rascio, V.- Velocidad de disolución de ligantes de pinturas antiincrustantes. CIDEPINT-Anales, 233-249, 1983.
- (<sup>11</sup>) Giúdice, C. A., Benítez, J. C., Rascio, V.- Study of variables which affect dispersion of antifouling paints in ball mills. J. Oil Col. Chem. Assoc., 63, 153, 1980.
- (<sup>12</sup>) Giúdice, C. A., del Amo, B., Benítez, J. C.- Determination of metallic copper, cuprous oxide and cupric oxide during manufacture and storage of antifouling paints. J. Oil Col. Chem. Assoc., 64, 12, 1981.
- (<sup>13</sup>) Giúdice, C. A., Benítez, J. C., Rascio, V.- Influencia de la distribución de tamaño de partícula del óxido cuproso sobre la eficiencia tóxica de las pinturas antiincrustantes. Remitido al III Congreso Nacional y I Iberoamericano de Corrosión y Protección, Madrid, España, 1983.
- (<sup>14</sup>) Rascio, V., Giúdice, C. A., Benítez, J. C., Presta, M.- Comportamiento de pinturas antiincrustantes oleorresinosas en servicio y en balsa experimental. Rev. Iberoam. de Corrosión y Protección, 11, 23, 1980.

NOTA.- La presente comunicación fue elaborada sobre la base de la bibliografía citada en el listado precedente. El autor agradece muy especialmente al Ing. Quím. Carlos A. Giúdice y a la Lic. en Química Beatriz del Amo la colaboración prestada para el ajuste y revisión del texto.



DISOLUCION Y ADSORCION DE HIDROCARBUROS EN SULFOLANO  
SU ESTUDIO POR CROMATOGRAFIA GASEOSA

R. C. CASTELLS (\*), A. M. NARDILLO (\*\*), Y E. L. ARANCIBIA (\*\*)

- \* Miembro de la Carrera del Investigador Científico del CONICET y Responsable del Area Cromatografía del CIDEPINT
- \*\* Miembros de la Carrera del Investigador Científico del CONICET; CIDEPINT y Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata.



---

## SUMMARY

---

Sulfolane is probably the most usual solvent for the extraction of aromatic hydrocarbons from refinery process streams. In spite of its importance, studies on phase equilibria involving sulfolane plus hydrocarbons are scarce.

The retention volumes of seventeen hydrocarbons representative of different families were measured at four temperatures within the range 44-54°C, on columns containing five different percentages of sulfolane as the stationary phase.

Chromatographic retention in these systems results from simultaneous processes of partition between the bulk liquid and gas phases, and of adsorption on the gas-liquid interface. The partition and adsorption coefficients were calculated from the variation of the retention volumes with changes in the sulfolane concentration in the column packing. Molar partial enthalpies of solution and of adsorption were determined from the dependence on the temperature of the respective coefficients. The hydrocarbons activity coefficients at infinite dilution in sulfolane were computed from the partition coefficients and the pure solute saturation vapour pressures.

All the hydrocarbons studied exhibit highly positive deviations from Raoult's law; for molecules with the same number of carbon atoms the deviations diminish in the sequence alkanes > cycloalkanes > olefins > cycloolefins > aromatics. Adsorbability at the gas-liquid interface follows the same trend; while the adsorption and the solution thermodynamic properties of the saturated hydrocarbons are affected by errors of the same order, the adsorption of aromatic hydrocarbons is very weak, and their adsorption thermodynamic properties are very imprecise.

The aromatic hydrocarbons molar partial heats of solution are slightly less negative than the heats of condensation. For saturated hydrocarbons, and in a lesser degree for olefins, the heats of solution are appreciably less negative than the heats of condensation, but the adsorption enthalpies of these hydrocarbons are almost identical with the respective heats of condensation. The lower exothermicity of the solution process may be attributed to some especial characteristic of the sulfolane surface molecules or, more probably, to the cavitation work involved in the solution process.

There is a good coincidence between the infinite dilution

*activity coefficients measured in the present paper and those calculated by extrapolation of the values measured by static techniques at finite concentration that appear in the bibliography. Sulfolane selectivities for the pairs benzene/n-hexane and benzene/cyclohexane and the capacity for benzene are compared with the respective values for other industrial solvents. Sulfolane and dimethylsulfoxide exhibit the best characteristics.*

---

\* Castells, R. C., Nardillo, A. M. & Arancibia, E. L.- Solution and adsorption of hydrocarbons in sulfolane studied by gas chromatography. CIDEPINT-Anales , 1984, 21-34.

---

## INTRODUCCION

---

A pesar de ser el sulfolano uno de los solventes más utilizados en procesos de extracción de hidrocarburos aromáticos, la bibliografía registra escasos datos de equilibrios de fases. En particular no existen estudios acerca del comportamiento del sulfolano frente a una gama amplia de hidrocarburos de diferentes familias, que permitan detectar los efectos que variaciones estructurales en la molécula de hidrocarburo producen sobre el equilibrio.

Los coeficientes de actividad a dilución infinita son de gran importancia en el área de proyectos con el objeto de comparar selectividades o capacidades de distintos solventes y estudiar los efectos de la temperatura sobre el equilibrio <sup>(1)</sup>. También han sido empleados para el cálculo de los parámetros de la ecuación de Wilson <sup>(2, 3)</sup> o de los parámetros de interacción grupales de la correlación UNIFAC <sup>(4)</sup> para predicción de coeficientes de actividad a concentraciones finitas en sistemas de dos o más componentes.

La cromatografía gas-líquido permite determinar coeficientes de actividad a dilución infinita con gran precisión <sup>(5, 6)</sup>. Despreciando la corrección por no idealidad de la fase vapor, el coeficiente de actividad del soluto (subíndice 1) infinitamente diluido en la fase estacionaria (subíndice 2),  $\gamma_1^\infty$  está relacionado con el coeficiente de partición del soluto entre las fases líquido y vapor,  $K_L = C_{1(L)} / C_{1(G)}$ , por la ecuación:

$$\gamma_1^\infty = RT / (v_2 p_1^\circ K_L) \quad (1)$$

en la que  $v_2$  es el volumen molar de la fase estacionaria y  $p_1^\circ$  es la presión de vapor del soluto puro a la temperatura T.

La obtención de resultados termodinámicamente significativos depende de una correcta interpretación del fenómeno retentivo en términos de las propiedades de la fase estacionaria, del soporte sólido y de la familia de solutos en estudio. En la cromatografía de hidrocarburos usando una fase estacionaria polar distribuida sobre la superficie de un soporte derivado de tierra de diatomeas en concentraciones lo suficientemente altas como para asegurar una total cobertura del soporte, las posibilidades de adsorción del soluto sobre la interfase gas-soporte son remotas y los únicos mecanismos de retención posibles serán disolución en la fase estacionaria y adsorción sobre la interfase gas-fase estacionaria <sup>(7)</sup>. La ecuación que relaciona el volumen de retención neto por gramo de relleno,  $V_N^\circ$ , con los parámetros básicos del sistema, es la siguiente:

$$V_N^\circ = K_L V_L^\circ + K_A A_L^\circ \quad (2)$$

en la que  $V_L^\circ$  es el volumen de fase estacionaria por gramo de relleno,  $A_L^\circ$  es la superficie de interfase gas-líquido por gramo de relleno y  $K_A$  es el coeficiente de adsorción del soluto sobre dicha interfase, definido como la diferencia entre el número de moles de soluto por centímetro cuadrado de interfase y el número de moles de soluto por centímetro cuadrado en el seno de la solución, dividida por el número de moles de soluto por centímetro cúbico de vapor.

En el presente trabajo se describe el comportamiento retentivo de 17 hidrocarburos en columnas que contienen sulfolano como fase estacionaria, y la información obtenida se aplica al cálculo de algunos parámetros termodinámicos de interés en la comparación de solventes.

---

## EXPERIMENTAL

---

### *Aparato*

Se utilizaron columnas de acero inoxidable, de 1/4 de pulgada de diámetro externo y 25, 50 ó 150 cm de longitud, que se termos-tatizaron a  $\pm 0,05^\circ\text{C}$  por inmersión en un baño de agua. Se usó nitrógeno como gas portador; se lo secó en una trampa rellena con tamiz molecular 5A y su caudal se reguló con un controlador Brooks ELF, Mod. 8743. La presión de entrada se midió a  $\pm 0,5$  Torr con un manómetro de mercurio; la presión de salida fue siempre la atmosférica. La detección se realizó por medio de un detector de ionización de llama de Hidrógeno Hewlett-Packard 5750 y un registrador de igual marca, modelo 7127 A.

### *Columnas y reactivos*

Se empleó sulfolano Merck para espectrografía, conteniendo 0,05 % de agua como máximo; se lo conservó en recipiente hermético, con tamiz molecular 4A recientemente activado y dentro de un desecador. Como soporte sólido se utilizó Chromosorb P 60/80, lavado con ácidos sulfúrico y nítrico concentrados. Los rellenos se prepararon en evaporador rotatorio, usando diclorometano como solvente, a  $30^\circ\text{C}$  y en corriente de nitrógeno seco. Se estudiaron cinco rellenos, conteniendo 4,211, 5,584, 7,216, 9,275 y 13,99 % de sulfolano, peso en peso. Los hidrocarburos estudiados eran de diversos orígenes, todos con una pureza superior al 99 % y se usaron sin purificar.

### Procedimiento

Por medio de jeringas de 10 y 50  $\mu\text{L}$  se inyectaron vapores en equilibrio a temperatura ambiente con los hidrocarburos puros. El tamaño de muestra fue del orden de 0,01  $\mu\text{mol}$ , el menor compatible con el ruido instrumental. Con cada soluto se inyectó una pequeña cantidad de metano y el tiempo de retención ajustado se midió sobre la carta entre el pico de metano y el máximo del pico correspondiente al soluto. Todos los picos mostraron una excelente simetría, indicando así haberse alcanzado la zona de dilución infinita. Dentro del error experimental, los tiempos de retención fueron insensibles a variaciones en tamaño de muestra o caudal.

Las determinaciones se practicaron a cuatro temperaturas igualmente espaciadas dentro del rango 44-54°C. Debido a la elevada selectividad del sulfolano se constataron diferencias muy grandes entre los tiempos de retención de hidrocarburos de diferentes familias. Con el objeto de obtener tiempos razonables debieron emplearse diferentes caudales, entre 10 y 50 mL/min, y columnas de diferente longitud. Para cada soluto se realizaron no menos de tres mediciones en cada columna y a cada temperatura. Cada nueva columna fue acondicionada pasando a través de ella un caudal de 3-5 mL/min de gas portador a 30°C durante 15-20 horas.

---

### RESULTADOS

---

Los volúmenes de retención netos,  $V_N$ , fueron calculados a partir de los tiempos de retención ajustados,  $t_R'$ , por medio de la ecuación:

$$V_N = F^0 j t_R' \quad (3)$$

en la que  $F^0$  es el caudal de gas portador a la temperatura de la columna y a su presión de salida, y  $j$  es el factor de corrección por compresibilidad de la fase móvil. Los valores experimentales para cada soluto sobre cada columna fueron ajustados por cuadrados mínimos a la ecuación

$$\ln V_N = -\Delta H_s/RT + \text{constante} \quad (4)$$

en la que  $\Delta H_s$  es el calor de sorción. El significado de  $\Delta H_s$  está determinado por la identidad de los procesos responsables de la retención; cuando esta es consecuencia de disolución y de adsorción sobre la interfase gas-fase estacionaria, la expresión para el calor de sorción es (<sup>0</sup>):

$$\Delta H_s = (K_L V_L^0 / V_N^0) (\Delta H_K^0 - \Delta H_A^0) + \Delta H_A^0 \quad (5)$$

donde se ha simbolizado las entalpías de disolución y de adsorción interfasial por  $\Delta H_K^0$  y  $\Delta H_A^0$ , respectivamente. Los volúmenes de retención experimentales difirieron de los calculados por la ecuación (4) en un 0,5 % como máximo, mientras que las desviaciones típicas porcentuales de los calores de sorción oscilaron entre 0,4 y 1,0 %.

Los valores de  $V_L^0$  necesarios para la aplicación de la ecuación (2) se calcularon a partir de los datos de densidad del sulfuro de carbono a varias temperaturas compilados por Riddick y Bunger (9); los de  $A_L^0$  fueron estimados siguiendo la propuesta de Martire y otros (10). Las pendientes de los gráficos de  $V_N^0/A_L^0$  vs  $V_L^0/A_L^0$  y de  $V_N^0/V_L^0$  vs  $A_L^0/V_L^0$  permitieron el cálculo de  $K_L$  y  $K_A$ , respectivamente; los intervalos de confianza al nivel del 95 % se estimaron, convencionalmente, a partir de las desviaciones típicas de las pendientes y de los correspondientes factores t de Student.

Con los valores de  $K_L$  y  $K_A$  así calculados es posible estimar la contribución del proceso de adsorción a la retención total. En la Tabla I se han agrupado los resultados para los hidrocarburos de seis átomos de carbono de diversas familias en las dos columnas de composiciones extremas.

TABLA I  
CONTRIBUCION PORCENTUAL DEL PROCESO DE ADSORCION AL VOLUMEN  
DE RETENCION TOTAL A 47°C

Solutos	Columna	
	4,211 %	13,99 %
n-Hexano.....	70,5	29,1
1-Hexeno.....	59,2	20,1
Ciclohexano.....	40,6	10,6
Ciclohexeno.....	23,7	5,1
Benceno.....	6,1	1,0

Siendo tan pequeña la contribución de la adsorción a la retención de hidrocarburos aromáticos, la precisión de las propiedades termodinámicas de adsorción calculadas para estos solutos ha de ser, necesariamente, muy pobre. Eso se manifiesta en los intervalos de confianza para  $K_A$ , que llegan al 60 %. Los parámetros característicos del proceso de disolución, en cambio, pueden calcularse con una precisión

TABLA II  
 FUNCIONES TERMODINAMICAS DE DISOLUCION Y DE ADSORCION EN SULFOLANO A 47°C

Soluto	$K_L$	$\gamma_1^m$	$-\Delta H_k^m$ (Kcal/mol)	$10^3 K_A$ (cm)	$-\Delta H_A^m$ (Kcal/mol)	$-\Delta H_L^m$ (Kcal/mol)
1. n-Hexano.....	10,9 ± 0,2	52,1	4,0 ± 0,3	6,3 ± 0,4	7,2 ± 0,4	7,2
2. n-Heptano.....	22,4 ± 0,3	73,9	4,8 ± 0,2	16,2 ± 0,2	8,4 ± 0,3	8,4
3. n-Octano.....	45,6 ± 1,2	104	6,1 ± 0,3	41,6 ± 0,9	9,4 ± 0,3	9,5
4. n-Nonano.....	92,5 ± 2,3	145	7,1 ± 0,3	106 ± 1,7	10,2 ± 0,3	10,8
5. 1-Hexeno.....	20,6 ± 0,3	23,1	4,6 ± 0,2	7,3 ± 0,2	7,7 ± 0,4	7,0
6. 1-Hepteno.....	42,0 ± 0,5	32,9	5,3 ± 0,2	18,9 ± 0,4	8,7 ± 0,3	8,2
7. 1-Octeno.....	84,3 ± 0,6	46,6	6,7 ± 0,2	48,0 ± 0,6	9,3 ± 0,2	9,4
8. Ciclohexano.....	32,9 ± 0,5	25,9	4,4 ± 0,2	5,5 ± 0,3	7,8 ± 0,7	7,6
9. Metil-ciclohexano.....	44,7 ± 0,8	37,8	4,8 ± 0,2	12,4 ± 0,5	8,3 ± 0,5	8,2
10. Etil-ciclohexano.....	101 ± 2,4	52,7	6,2 ± 0,3	32,1 ± 1,9	9,0 ± 0,7	9,4
11. Ciclohexeno.....	79,8 ± 1,7	11,6	5,6 ± 0,3	6,0 ± 1,0	8,7 ± 1,7	7,7
12. Benceno.....	369 ± 8	2,32	7,5 ± 0,3	5,8 ± 3,5		7,8
13. Tolueno.....	716 ± 16	3,57	8,2 ± 0,3	23 ± 12		8,8
14. Etil-benceno.....	1330 ± 30	5,11	9,1 ± 0,4	66 ± 23		9,9
15. m-Xileno.....	1360 ± 30	5,66	9,2 ± 0,4	74 ± 22		10,0
16. p-Xileno.....	1280 ± 50	5,76	9,0 ± 0,4	73 ± 21		9,9
17. o-Xileno.....	1950 ± 40	4,83	9,5 ± 0,4	79 ± 34		10,2

áceptable para todos los hidrocarburos.

Las entalpías molares normales de disolución se calcularon con la ecuación

$$\Delta H_K^\circ = \Delta H_K^\circ - RT(1 - \eta_2 T) = RT^2(\partial \ln K_L / \partial T) - RT(1 - \eta_2 T) \quad (6)$$

en la que  $\eta_2$  es el coeficiente de expansión térmica de la fase estacionaria. Los valores así calculados corresponden a la transferencia de un mol de soluto desde una fase vapor ideal a una presión de 1 atm, a una solución hipotética de fracción molar unitaria y con interacciones características de la solución infinitamente diluida (<sup>11</sup>). Los intervalos de confianza al nivel del 95 % fueron calculados según el análisis de errores de Castells (<sup>8</sup>). Los coeficientes de actividad se calcularon por medio de la ecuación (1), utilizando los datos de presión de vapor compilados por Dreisbach (<sup>12</sup>).

Para calcular las entalpías de adsorción se empleó la expresión

$$\Delta H_A^\circ = RT^2 (\partial \ln K_A / \partial T) \quad (7)$$

y corresponden al proceso de transferencia de un mol de soluto desde una fase ideal a 1 atm a una película adsorbida en la que las interacciones son las mismas que para una película infinitamente diluida. El  $\Delta H_A^\circ$  de este proceso es independiente de la presión superficial del estado normal adsorbido (pues las moléculas de adsorbato sólo interaccionan con la superficie y no entre sí);  $\Delta G_A^\circ$  y  $\Delta S_A^\circ$ , en cambio, varían con la definición del estado normal. Los valores para hidrocarburos aromáticos se ven afectadas por imprecisiones de hasta el 80 % (en el caso del benceno), y por tanto no son informados.

Las propiedades termodinámicas así calculadas para una temperatura de 47°C, han sido reunidas en la Tabla II, junto con los calores latentes de condensación,  $\Delta H_L^\circ$ , calculados con las expresiones compiladas por Dreisbach (<sup>12</sup>). Los valores de  $\Delta G$  y  $\Delta S$  no se incluyeron en la Tabla II, pues su cálculo es directo a partir de la información allí existente.

---

## DISCUSION

---

Muy pocos de los resultados consignados en la Tabla II pueden ser comparados con datos de origen estático. Se trata de determinaciones de coeficientes de actividad a concentraciones finitas que han sido correlacionados por la ecuación NRTL (<sup>13</sup>); los parámetros de dicha correlación permiten calcular los coeficientes de

actividad a dilución infinita. Los escasos datos se reunieron en la Tabla III.

TABLA III  
COMPARACION DE COEFICIENTES DE ACTIVIDAD A DILUCION INFINITA  
CON DATOS DE ORIGEN ESTATICO DE LA BIBLIOGRAFIA (TEMP. 47°C)

Solute	Este trabajo	M. Karvo <sup>(14)</sup>	S.J.Ashcroft <sup>(15)</sup>
Benceno.....	2,32	2,46	--
Tolueno.....	3,57	4,75	3,59
Ciclohexano.....	25,9	26,6	--

Descontando el resultado de Karvo para tolueno, la coincidencia para los otros resultados es aceptable si se considera sus muy distintos orígenes. Incluso para tolueno el resultado del presente trabajo es coincidente con el de las meticulosas determinaciones de Ashcroft y colaboradores.

Todos los hidrocarburos manifiestan desviaciones altamente positivas respecto al comportamiento ideal, que para igual número de átomos de carbono disminuyen en el orden alcanos > cicloalcanos > olefinas > cicloolefinas > aromáticos, vale decir al aumentar la polarizabilidad de las moléculas y hacer más intensas las interacciones con el grupo electrofílico del solvente. Los intentos de correlacionar los coeficientes de actividad por medio de alguna de las modificaciones (<sup>16</sup>, <sup>17</sup>) a la teoría de soluciones regulares que toman en cuenta los diversos tipos de interacciones en solución no fueron exitosos.

Las entalpías molares parciales de exceso pueden calcularse con la ecuación

$$\Delta \bar{H}_1^e = \Delta H_k^\circ - \Delta H_L^\circ \quad (8)$$

Los resultados para hidrocarburos aromáticos son ligeramente positivos, entre 0,3 y 0,9 Kcal/mol. En cambio, para hidrocarburos saturados y en menor grado para olefinas, las entalpías de exceso son valores positivos y relativamente altos. Más aún, el promedio de los resultados obtenidos con los siete hidrocarburos saturados es 3,4 Kcal/mol y la desviación típica es sólo 0,2 Kcal/mol; o sea que el resultado es el mismo para todos ellos, dentro del error experimental.

Las entalpías de adsorción de hidrocarburos saturados y de

olefinas son prácticamente iguales a las respectivas entalpías de condensación, indicando que el proceso de adsorción es mucho más exotérmico que el de disolución. A menos que las moléculas de sulfolano sobre la interfase gas-líquido se encuentren en un estado tal que determinen interacciones con el soluto mucho más intensas que en el seno de la solución, todo induce a pensar en la existencia de un componente endotérmico importante en el proceso de disolución, muy probablemente representado por la energía de cavitación.

Al contactar a la mezcla de hidrocarburos con el solvente se formarán una fase rica en hidrocarburos (subíndice H) y otra rica en solvente (subíndice S). La selectividad  $\beta_{i/j}$  del solvente para separar un par de solutos i y j se define por

$$\beta_{i/j} \equiv (x_i/x_j)_S (x_j/x_i)_H = (\gamma_j/\gamma_i)_S (\gamma_i/\gamma_j)_H \quad (9)$$

donde las x representan fracciones molares. Para la fase hidrocarburo puede suponerse, sin mucho error, que  $(\gamma_i/\gamma_j)_H = 1$ . Por otro lado, a causa de la baja solubilidad de los hidrocarburos aromáticos en los solventes corrientemente empleados, los procesos industriales utilizan muy elevadas relaciones de solvente a carga. Por lo tanto,

$$\beta_{i/j}^\infty = \gamma_j^\infty(S)/\gamma_i^\infty(S) \quad (10)$$

será un excelente indicador de la selectividad del solvente. La capacidad para el soluto de interés es el segundo parámetro de importancia en la caracterización del solvente; si el soluto es lo suficientemente poco soluble como para suponer que la ley de Henry se cumple para todo el rango de concentraciones accesibles,  $x_i = 1/\gamma_i^\infty(S)$  será una buena medida de capacidad.

En la Tabla IV se han reunido los valores de selectividad para los pares benceno/hexano y benceno/ciclohexano y las capacidades para benceno de una serie de solventes de uso industrial.

Los resultados no hacen más que confirmar el lugar de preeminencia que ocupan dimetilsulfóxido y sulfolano entre los solventes modernos para procesos petroquímicos de obtención de hidrocarburos aromáticos.

---

## CONCLUSIONES

---

La cromatografía gaseosa es una herramienta muy apta para medir propiedades de mezclas de no-electrolitos. La ocurrencia de fenómenos de adsorción complica la labor experimental, al deman-

TABLA IV  
COMPARACION DE SELECTIVIDADES Y CAPACIDADES  
DE SOLVENTES INDUSTRIALES

Solvente	T°C	Selectividad		x <sub>i</sub>	Ref.
		Benceno	Benceno		
		Hexano	Ciclohexano		
Dietilenglicol.....	25	17,0	7,9	0,15	(18)
Trietilenglicol.....	25	17,6	8,1	0,26	(18)
Dimetilsulfóxido.....	25	23,8	11,5	0,28	(19)
n-Metilpirrolidona...	25	14,0	8,6	0,98	(19)
Carbonato de propileno	25	16,6	9,2	0,35	(19)
Sulfolano.....	47	22,4	11,2	0,43	--

dar mediciones sobre columnas con distintas concentraciones de fase estacionaria. Así y todo, la cromatografía permite reunir información sobre numerosos sistemas con mucho mayor rapidez que las técnicas estáticas. La información así reunida puede ser de gran utilidad para el ingeniero de proyectos, en la selección de solventes para un proceso determinado.

#### BIBLIOGRAFIA

- (<sup>1</sup>) Kumar, R. y Prausnitz, J. M.- En "Weissberger: Techniques of Chemistry", Vol. 8, Part 1, Dack, M. R. J. Ed. Wiley, New York, 1975, Cap. V.
- (<sup>2</sup>) Schreiber, L. B. y Eckert, C. A.- Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop., 10, 572, 1971.
- (<sup>3</sup>) Alessi, P., Kikik, I. y Pappo, A.- J. Chim. Phys., 75,250, 1978.
- (<sup>4</sup>) Zarkarian, J. A., Anderson, F. E., Boyd, J. A. y Prausnitz, J. M.- Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop., 18, 657, 1979.
- (<sup>5</sup>) Conder, J. R. y Young, C. L.- "Physicochemical Measurement by Gas Chromatography". Wiley, New York, 1979.
- (<sup>6</sup>) Letcher, T. M.- Faraday Symp. Chem. Soc., 15, 103, 1980.

- (<sup>7</sup>) Conder, J. R., Locke, D. C. y Purnell, J. H.- J. Phys. Chem., 73, 700, 1969.
- (<sup>8</sup>) Castells, R. C.- J. Chromatogr., 111, 1, 1975.
- (<sup>9</sup>) Riddick, J. A. y Bunger, W. B.- "Organic Solvents", Vol. II, 3a. ed., Wiley-Interscience, New York, 1970.
- (<sup>10</sup>) Martire, D. E., Pecsok, R. L. y Purnell, J. H.- Trans. Faraday Soc., 61, 2496, 1965.
- (<sup>11</sup>) Meyer, E. F.- J. Chem. Educ., 50, 191, 1973.
- (<sup>12</sup>) Dreisbach, R. R.- Adv. Chem. Ser., 15, 1955; 22, 1959.
- (<sup>13</sup>) Renon, H. y Prausnitz, J. M.- AIChE Journal, 14, 131, 1968.
- (<sup>14</sup>) Karvo, M.- J. Chem. Thermodyn. 12, 1175, 1980.
- (<sup>15</sup>) Ashcroft, S. J., Clayton, A. D. y Shearn, R. B.- J. Chem. Eng. Data, 24, 195, 1979.
- (<sup>16</sup>) Tijssen, R., Billiet, H. A. H. y Schoemakers, P. J.- J. Chromatogr., 122, 185, 1976.
- (<sup>17</sup>) Karger, B. L., Snyder, L. R. y Eon, C.- Anal. Chem. 50, 2126, 1978.
- (<sup>18</sup>) Arancibia, E. L. y Catoggio, J. A.- J. Chromatogr., 197, 135, 1980.
- (<sup>19</sup>) Monfort, J. P., Vidal, J. y Renon, H.- J. Chim. Phys., 67, 748, 1970.

---

NOTA TECNICA

---

METODO DE DETERMINACION DE CINC METALICO  
EN POLVO DE CINC

R. R. IASI (1), M. ROCCA Y R. H. PEREZ

\* Responsable del Area Absorción Atómica del CIDEPIINT



---

## SUMMARY\*

---

The main impurity in pigments employed in the elaboration of zinc-rich primers is zinc oxide. It is formed by reaction between metallic particles of high fineness with oxygen and air moisture. Formation of zinc oxide reduces anticorrosive properties of zinc dust.

In ASTM D-521-74 specification it was established a method for the determination of active metallic zinc, based on the reduction of Fe(III) to Fe(II); the last is titulated with a solution of potassium permanganate.

As the reactive employed for titulation is not stable, the use of potassium dichromate is proposed in this paper. A series of samples prepared with different quantities of zinc and zinc oxide were analyzed, comparatively with the official ASTM method.

Modifications proposed were justified for the accuracy of results obtained and for the easiness of application of this technique.

For samples with zinc concentrations higher than 85 per cent, maximum error determined was 0,2 %.

\* Iasi, R.- A proposed method for determination of metallic zinc in zinc dust. CIDEPINT-Anales, 35-44, 1984.



---

## INTRODUCCION

---

Los polvos de cinc que constituyen los pigmentos para pinturas ("zinc-rich primers") tienen un tamaño de partícula inferior a 0,08 mm y una riqueza en el elemento metálico que oscila entre 85 y 93 %; el resto está constituido por óxido de cinc, algo de cloruro de cinc e impurezas de compuestos de plomo y de hierro.

Las propiedades químicas del cinc, conjuntamente con el alto grado de división de las partículas, la humedad ambiente y el oxígeno del aire, determinan una considerable transformación en óxido, que se incrementa a través del tiempo, alterándose la composición del pigmento y disminuyendo; en consecuencia, sus propiedades anticorrosivas.

El Instituto Argentino de Racionalización de Materiales, IRAM, ha sometido a discusión pública un esquema de norma (IRAM 1109, Método A XXI) para la determinación de cinc activo metálico en polvos de cinc.

El método propuesto se ha aplicado a diversas muestras en el Laboratorio de Química Analítica del CIDEPINT, habiéndose establecido la posibilidad de introducir algunas modificaciones que mejoran la técnica citada.

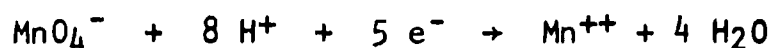
Las modificaciones introducidas están basadas en las siguientes consideraciones:

1. La presencia del acetato de sodio necesario para lograr la acidez que permita sólo la reducción del Fe (III) por la acción del cinc, origina una suspensión homogénea de color pardo rojizo, del reactivo cloruro de hierro (III), que enmascara la observación del cambio de color en el punto final de la valoración oxidimétrica. Este reactivo se añade en exceso para asegurar la reducción cuantitativa del Fe (III) a Fe (II) por parte del cinc.

2. El hierro (II) producido es oxidado a hierro (III) en la valoración con permanganato de potasio. Para alcanzar el punto final de dicha valoración, se requiere un considerable exceso de reactivo, hasta obtener un color observable, consumo que debe sustraerse del volumen total requerido por la muestra, determinándolo mediante un ensayo en blanco.

3. La acidez sulfúrica del reactivo de Zimmermann-Reinhardt desplaza ácido acético del acetato de sodio que contiene la solución de cloruro de hierro (III), posibilitando de esta manera reacciones de oxidación secundarias no deseadas, teniendo en cuenta que la semi-reacción de oxidoreducción del permanganato de potasio requiere ocho equivalentes de ión hidrógeno; se corre el riesgo de no

contar con la acidez necesaria para completar la reacción, situación que conduce a la formación de dióxido de manganeso ( $MnO_2$ ):



Como consecuencia de lo establecido precedentemente se realizaron las siguientes modificaciones al método:

a) Se reemplazó el reactivo valorante permanganato de potasio por dicromato de potasio. Este presenta ventajas con respecto al anterior puesto que es una droga patrón primario que permite la fácil preparación de soluciones normales de concentración exacta y estables a través del tiempo, no oxidan a los cloruros durante la valoración del Fe (II) aún en presencia de concentraciones hasta 2 N, no se altera con la luz ni sufre autodescomposición catalítica (como el permanganato de potasio por la presencia o formación de dióxido de manganeso).

b) El indicador del punto final de la valoración empleado es el bario-difenil-amino-sulfónico, con el que se obtiene un cambio de color neto en el punto final y con una gota en exceso.

c) Se aumentó la concentración del ácido fosfórico en la relación 3 a 1 respecto del hierro (III), para mantenerlo complejado a medida que progresa la valoración.

d) El dicromato de potasio tiene una acción oxidante muy lenta, casi nula, sobre los cloruros presentes, como así también frente al ácido acético producido por el agregado del reactivo Zimmermann-Reinhardt.

---

## PROCEDIMIENTO

---

### REACTIVOS EMPLEADOS

#### a) *Solución de acetato de sodio*

Se disuelven 200 g de acetato de sodio anhidro ( $CH_3COONa$ ) o 332 g del trihidrato, en agua, y se completa a un litro.

#### b) *Solución de cloruro de hierro (III)*

En un matraz aforado de  $100\text{ cm}^3$  se colocan 20 g de cloruro de cloruro de hierro (III) hexahidrato ( $Cl_3Fe \cdot 6 H_2O$ ), se añaden 20 ml de solución de acetato de sodio al 20 % (P/V), completándose hasta la marca con agua destilada. Esta solución debe ser preparada inmediatamente antes de su uso.

c) *Solución titulante de dicromato de potasio 0,1 N*

Se prepara disolviendo 4,903 g de la droga sólida para análisis, en un matraz de 1000 ml, y completando con agua destilada hasta el enrase.

d) *Solución del indicador*

Disolver 0,2 g de bario-difenil-amino-sulfónico en 100 ml de agua destilada.

e) *Solución ácida sulfofosfórica*

Se prepara mezclando 20 ml de ácido fosfórico concentrado y 20 ml de ácido sulfúrico concentrado, para análisis, en 60 ml de agua destilada.

**EJECUCION DEL METODO DE ANALISIS**

Se pesan exactamente alrededor de 0,15 g de muestra (precisión 0,1 mg) y se colocan dentro de un erlenmeyer de 500 ml con cierre esmerilado; se añaden 50 ml de solución de cloruro férrico, se tapa y se agita durante 10 minutos para lograr la total disolución de la muestra. Se incorporan 200 ml de la solución ácida sulfofosfórica y 2 ml del indicador. Se mezcla íntima y rápidamente, se titula el hierro (II) con el reactivo dicromato de potasio 0,1 N, hasta lograr un color azul violado neto persistente por un exceso, siendo éste el final de la valoración.

**COMPROBACION EXPERIMENTAL DEL METODO**

La comprobación experimental del método se realizó empleando mezclas de composición binaria conocida (Zn-ZnO), preparadas con polvo de cinc y óxido de cinc de calidad para análisis.

El método se practicó sobre mezclas preparadas con distintas proporciones Zn/ZnO, según se indica en la Tabla I.

Se prepararon 100 g de las mezclas patrones, por homogeneización intensificada en molino mezclador mecánico, de acuerdo con las relaciones porcentuales establecidas.

Sobre cada muestra patrón se practicó el método de análisis propuesto, por quintuplicado. Los datos obtenidos fueron promediados, calculándose la desviación y el error relativo, que se muestran en la Tabla II.

La fórmula de cálculo aplicada para la determinación del porcentaje de cinc es la siguiente:

$$\text{Zn \%} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot N \cdot 3,26}{G}$$

TABLA I

Identificación de las mezclas patrones	Cinc, %	Oxido de cinc, %
A	100	0
B	85	15
C	75	25
D	50	50
E	25	75
F	15	85
G	0	100

expresión en la que:

- $V_1$  Volumen de solución titulante de dicromato de potasio 0,1 consumido en el ensayo con la muestra.
- $V_2$  Volumen de solución titulante de dicromato de potasio 0,1 N consumido en el ensayo en blanco.
- N Concentración del titulante (0,1 N).
- G Peso de la muestra.

## CONCLUSIONES

1. Los pigmentos normalmente utilizados en la elaboración de "zinc-rich primers" contienen entre 85 y 90 % de cinc, es decir que la aplicación de este método asegura un error absoluto en la determinación del 0,2 %.
2. El tiempo que demanda la ejecución del análisis oscila entre 15 y 20 minutos, teniendo los reactivos listos para usar.
3. Un sólo ensayo en blanco sirve para toda una serie de análisis, puesto que el gasto de titulante para producir el cambio de color es el mismo en todos los casos.

TABLA II

Muestras patrones	1	2	3	4	5	Promedio	Desviación promedio, %	Error relativo, %
A	59,7	100,2	100,5	100,8	99,8	100,22	+ 0,22	+ 0,22
B	85,4	85,1	85,2	85,6	84,8	85,22	+ 0,22	+ 0,26
C	75,4	75,4	75,0	74,8	75,4	75,20	+ 0,20	+ 0,27
D	50,6	50,6	50,3	50,0	50,2	50,34	+ 0,34	+ 0,68
E	25,0	25,7	25,3	25,5	25,5	25,40	+ 0,40	+ 1,60
F	15,3	15,5	15,0	15,0	15,3	15,22	+ 0,22	+ 1,50
G	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	-	-

4. La ventaja del uso de dicromato de potasio reside en que se eliminan los errores sistemáticos inherentes al método analítico que emplea el permanganato de potasio como valorante.

---

#### REFERENCIAS

---

- (<sup>1</sup>) Norma IRAM 1109, Método A XXI.- Esquema sometido a discusión pública (1-03-1982).
- (<sup>2</sup>) Proske, O., Burmenthal, H. y Esslin, F.- Análisis de metales; Métodos de Control Industrial. Tomo I, pág. 382, 1958.
- (<sup>3</sup>) Kolthoff, I. M. y Elving, P. J.- Treatise on Analytical Chemistry. Part II, Vol. 3, Section A, 1961.
- (<sup>4</sup>) ASTM.- Designation D-521-74, pág. 151, Vol. 28, 1982.

DETERMINACION DEL EFECTO PROTECTOR DE  
PELICULAS DE PINTURA POR MEDIO DE UNA  
TECNICA CRONO-AMPEROMETRICA

V. VETERE (\*) Y R. ROMAGNOLI (\*\*)

\* Responsable del Area Estudio de Propiedades Electroquímicas aplicadas a problemas de Corrosión y Anticorrosión del CIDE-PINT.

\*\* Profesional asistente dedicación exclusiva del CONICET.



---

## SUMMARY\*

---

The protection of metallic surfaces (steel) by means of organic coatings depends on the ability of the film to isolate the substrate from the environment. This barrier effect is not complete in practice due to film construction defects (extraction of soluble materials by the medium) or to gradual deterioration by the action of the atmosphere, water, chemicals, etc.

Therefore, physical protection must be combined with chemical or electrochemical activity, which is achieved by the use of inhibitive pigments.

The protective action of the paint film (barrier effect and inhibitive power) results from the application of successive coats of different characteristics (primers, intermediate and finishing paints). Those paints which are in contact with the metal have anticorrosive properties and the other coats provide the barrier effect against corrosive or deterioration agents.

In previous papers of the authors, inhibitive power and barrier effect were qualitatively studied. In this work, quantitative results related to complete or incomplete paint systems were considered.

The corrosion rate of painted steel is determined by means of a chrono-amperometric technique. The comparison of results obtained in electrochemical experiences with those given by long term tests, permit to predict the probable paint behaviour in a very short time. The electrochemical procedure is completed in 30 days, while the other tests take at least one year.

Two important conclusions were obtained from these experiences: the chrono-amperometric technique is useful to evaluate the protective effect of different paint systems, allowing the determination of corrosion rates. Results can be satisfactorily compared with outdoor exposure tests or raft trials.

---

\* Vetere, V. & Romagnoli, R.- Determination of the protective action of paint films by means of a chrono-amperometric technique. CIDEPINT-Anales, 45-62, 1984.



---

## INTRODUCCION

---

La protección de una superficie pintada por medio de un esquema de pinturas reside fundamentalmente en la capacidad de la película para aislar el metal del medio agresivo, por un *efecto barrera*. Dicho efecto, por lo general, no es completo, por la permeabilidad natural de las cubiertas orgánicas, por defectos de construcción de las mismas (porosidad) o por el deterioro que se produce en servicio.

Por las razones expuestas precedentemente, la protección física debe complementarse con un cierto *grado de actividad química o electroquímica*, lo que se logra incorporando pigmentos inhibidores a la formulación.

El *efecto protector total* (efecto barrera más poder inhibidor) se logra, en un esquema de pinturas, por la aplicación de capas sucesivas de productos de diferente naturaleza y propiedades (fondos, pinturas intermedias, de terminación, etc.). Las que están en contacto con el metal son fundamentalmente inhibidoras, mientras que en las restantes capas predomina el efecto barrera.

En etapas anteriores de esta serie de investigaciones, se encararon aspectos parciales del problema. En uno de los trabajos realizados se desarrolló una técnica que permite evaluar en forma cualitativa el efecto inhibidor de una mezcla de pigmentos en solución acuosa <sup>(1)</sup> y en otro, también en forma cualitativa, se logró determinar el poder inhibidor de las pinturas anticorrosivas <sup>(2)</sup>. En una tercera publicación <sup>(3)</sup> se ha logrado correlacionar el efecto barrera con un sistema de medidas de impedancia.

En todos los casos citados se emplearon esquemas simplificados, constituidos por una única pintura; en la etapa presente, en cambio, se intenta obtener una metodología que aporte datos no sólo cualitativos, sino también cuantitativos, relacionados con esquemas parciales o completos.

El objetivo fundamental de la tarea programada es aplicar una técnica electroquímica, de tipo crono-amperométrico, para determinar la *velocidad de corrosión* del acero pintado. La comparación de estos resultados con los obtenidos en ensayos de larga duración (exposición a la intemperie, ensayos en balsa, etc.) permitió establecer la posibilidad de obtener resultados sobre el posible comportamiento de una pintura en servicio en un tiempo mucho más corto: entre 2 y 20 días, en el caso del ensayo electroquímico, contra un año o más en los otros citados.

Para determinar el grado de aplicabilidad de la técnica

propuesta se utilizaron dos esquemas de trabajo.

En el primero de ellos se incluyó el estudio del comportamiento de una serie de fondos anticorrosivos, los que fueron aplicados directamente sobre chapa de acero doble decapado, y los resultados de la medida electroquímica se compararon con los obtenidos con paneles pintados en forma similar y expuestos a la Intemperie, en atmósfera marina (Mar del Plata) durante dos años (4).

Por otra parte se trabajó sobre esquemas constituidos por pinturas de base y de terminación, tipo alto espesor, a base de caucho clorado, para uso marino. Se empleó chapa arenada y estos resultados se compararon con los obtenidos en ensayos en balsa (Mar del Plata) de una duración similar a los del caso anterior (5).

---

#### CARACTERISTICAS DE LA TECNICA EMPLEADA

---

La técnica consiste básicamente en aplicar pulsos de potencial, en forma potencioestática, registrando la variación de la corriente en función del tiempo, en lapsos comprendidos entre  $10^{-6}$  y 100 segundos.

Las curvas corriente-tiempo son marcadamente diferentes, según se trate de reacciones anódicas o catódicas y según que el acero esté directamente en contacto con el electrolito o recubierto con una película de pintura, cuya función es aislarlo del mismo.

Las curvas obtenidas en las experiencias se presentan en la figura 1.

Para efectuar los cálculos de la velocidad de corrosión, se tomaron los valores medios correspondientes al tramo A de la curva anódica, indicado en la figura citada.

---

#### CALCULO DE LA VELOCIDAD DE CORROSION

---

A partir de la serie de pares de valores potencial-corriente obtenidos en los ensayos electroquímicos, se calculó la velocidad de corrosión por medio de la siguiente ecuación:

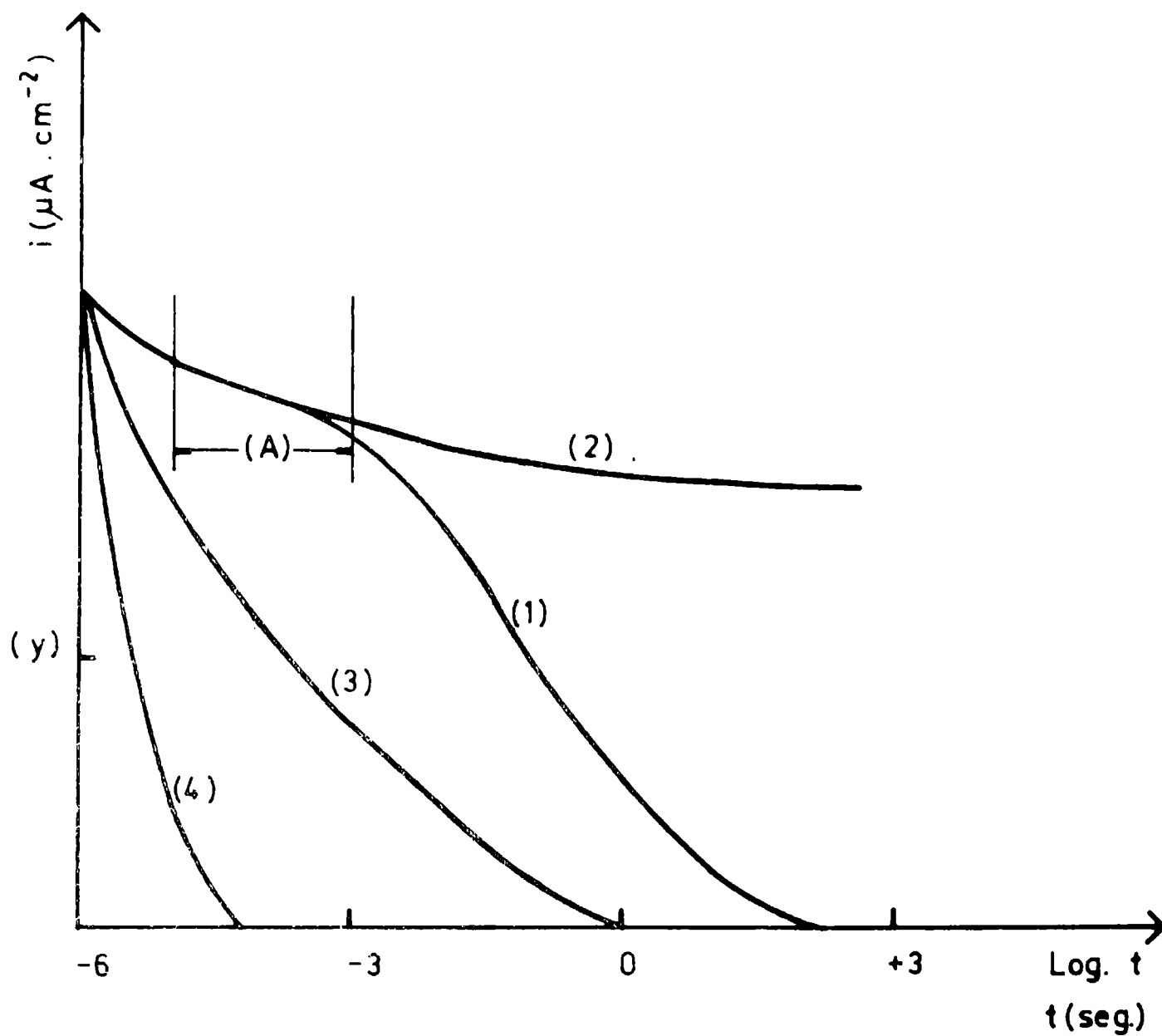


Figura 1

Esquema general de las curvas corriente-tiempo

- Referencias:
1. Chapa pintada, curva anódica
  2. Chapa desnuda, curva anódica
  3. Chapa desnuda, curva catódica
  4. Chapa pintada, curva catódica

Nota: (y) varía entre 0,01 y 10  $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ , según los diferentes casos ensayados.

$$i = i_c \cdot e^{B \cdot K \cdot \eta} (a - e^{-K \cdot \eta}) \quad (1)$$

donde:

- $\eta$  es el sobrepotencial anódico aplicado, en mV;
- $i$  densidad de corriente medida, en  $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ;
- $i_c$  densidad de corriente de corrosión, en  $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ , a calcular;
- $B$  constante vinculada con el coeficiente de transferencia;
- $K$  pendiente Z.F/R.T de la ecuación de Buttler-Volmer (6) de la cual deriva la ecuación (1) y que para los fines del cálculo se considera igual a 0,039.
- $a$  representa la expresión  $(1 - i/i_1)$ , donde  $i_1$  es la corriente límite anódica; en caso que el valor de  $i_1$  sea muy grande comparado con el de  $i$ ,  $a$  se toma como igual a la unidad.

La justificación del empleo de la ecuación (1) para las determinaciones prácticas de la velocidad de corrosión, así como su rango de aplicación y resultados logrados, será discutido en otro trabajo (7).

---

CELDA DE TRABAJO;  
APARATOS Y CONDICIONES DE MEDIDA

---

Las celdas se construyeron en chapa de acero SAE 1010, de 10 x 30 cm y 0,2 cm de espesor, pintadas según se describió anteriormente. A ellas se adhirió un soporte de acrílico, por medio de un adhesivo inerte. El área geométrica del electrodo de trabajo es de 5 cm<sup>2</sup>. Esta celda se completa con un contraelectrodo de platino y un electrodo de referencia de calomel saturado, como puede verse en la figura 2.

Los ensayos se realizaron empleando un potenciostato LYP-M 3, conectado con un osciloscopio Tektronix Modelo 5113. El sistema se acciona sincronizadamente por medio de un disparador electrónico.

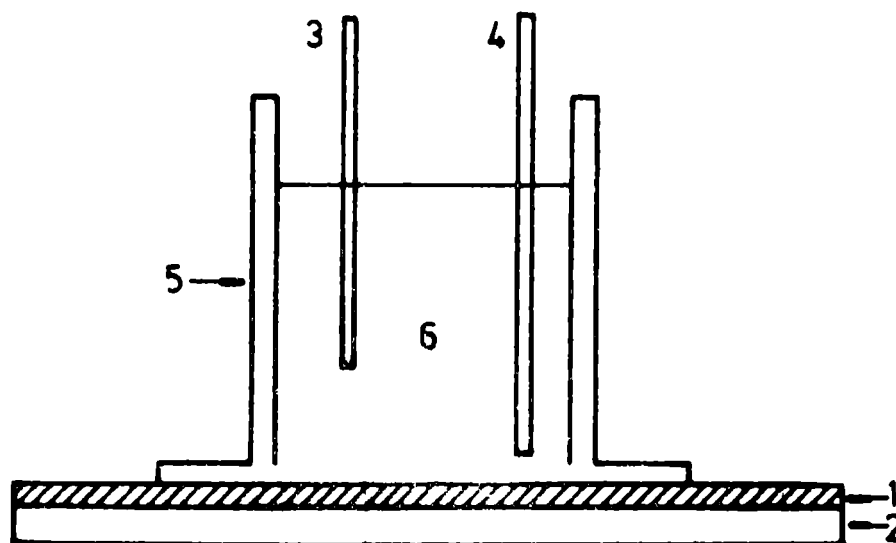


Figura 2.- Esquema de la celda de trabajo

Referencias: electrodo de trabajo, (1) pintura, (2) chapa de acero; (3) contraelectrodo; (4) electrodo de referencia); (5) soporte de acrílico; (6) electrolito

La técnica utilizada consiste en aplicar pulsos anódicos y potencioestáticos, entre 0 y 100 mV, en rangos de 10 mV, registrándose, como ya se indicó, la variación de la corriente en función del tiempo (entre  $10^{-6}$  y 100 segundos).

---

#### EXPERIENCIAS REALIZADAS

---

Se emplearon dos electrolitos: uno de ellos estaba constituido por agua de mar natural filtrada y el otro por una solución acuosa de perclorato de sodio 0,5 M.

Los esquemas con *fondos anticorrosivos* estuvieron constituidos por dos manos de pintura, aplicadas directamente sobre la chapa doble decapada, con un espesor de 50  $\mu\text{m}$  de película seca. Se ensayaron 35 formulaciones diferentes, resultantes de la dispersión de siete mezclas de pigmentos en cinco vehículos diferentes. La composición de las muestras se indica en la Tabla I.

Los valores obtenidos por aplicación de la técnica propues-

ta y los correspondientes a oxidación de paneles expuestos 2 años al exterior en atmósfera marina se indican en la Tabla II.

Se observó que dichos resultados son similares con ambos electrolitos, aunque la duración de la pasividad difiere. En ambos casos se empiezan a tener resultados reproducibles a partir del segundo día de inmersión, pero mientras que en perclorato de sodio la protección ejercida por la pintura dura unos 20 días, en el caso del agua de mar se reduce a sólo 5 días.

Los *esquemas completos*, en los que se emplea una chapa arenada y luego wash-primer vinílico, pintura anticorrosiva y pintura de terminación, utilizándose productos de alta resistencia a base de caucho clorado (alto espesor) proporcionaron los resultados que se presentan en la Tabla III (técnica electroquímica) mientras que los correspondientes a dos años de inmersión en balsa aparecen en la Tabla IV.

El comportamiento en contacto con los dos electrolitos utilizados resultó similar al del caso anterior. Las medidas comienzan a ser reproducibles a partir de los 15 días y la protección continúa aún después de seis meses de inmersión.

En ambas series de ensayos se promediaron los resultados de ocho determinaciones para cada probeta.

---

## ANALISIS DE LOS RESULTADOS

---

Generalizando los valores obtenidos para los dos casos estudiados (protección con fondo anticorrosivo exclusivamente y con esquemas completos) y registrando los distintos valores de velocidad de corrosión obtenidos con respecto a los valores correspondientes a la calificación de los paneles en ensayos de larga duración, se obtienen los resultados consignados en la Tabla V.

En la misma, entre paréntesis, se remarcan los valores que se apartan de la correspondencia ya citada.

La correlación del método electroquímico con la de los ensayos de larga duración es buena, independientemente del tipo de ensayo (intemperie o inmersión).

También la correlación es independiente del tipo de esquema de pintado en 63 de las probetas estudiadas y sólo se apartan de dicha correlación 4 resultados (6,4 % del total).

Lo expuesto indica que puede aplicarse con razonable segu-

ridad la siguiente correspondencia entre la calificación obtenida en el ensayo de larga duración y la velocidad de corrosión:

Puntaje calificación del ensayo físico	Velocidad de corrosión
0	--
1	5,06
2	3,60
3	2,48
4	1,71
5	1,18
6	0,78
7	0,47
8	0,29
9	0,13
10	0,02

Con estos valores se construyó un *gráfico de velocidad de corrosión vs. puntaje de la calificación* (figura 3) que permite vincular rápidamente los valores de los ensayos electroquímicos con los de oxidación por exposición al exterior o en balsa. Debe remarcarse que ambas experiencias se han realizado separadamente y los resultados de los ensayos físicos corresponden a una evaluación a cargo de distintos observadores.

Esto hace suponer, y deberá ser corroborado en futuras experiencias, que la técnica crono-amperométrica utilizada puede aplicarse para determinar en forma rápida y cuantitativa el grado de protección ejercido por una pintura o por un esquema de pinturas aplicados sobre una superficie de acero.

La duración del poder protector de la cubierta, sobre la probeta pintada, varía en función del tipo de electrolito, del tipo de pintura y del esquema empleado.

---

## CONCLUSIONES

---

1. Se ha demostrado que la técnica crono-amperométrica propuesta puede ser utilizada para evaluar en forma cuantitativa el efecto protector de una cubierta orgánica aplicada sobre una su-

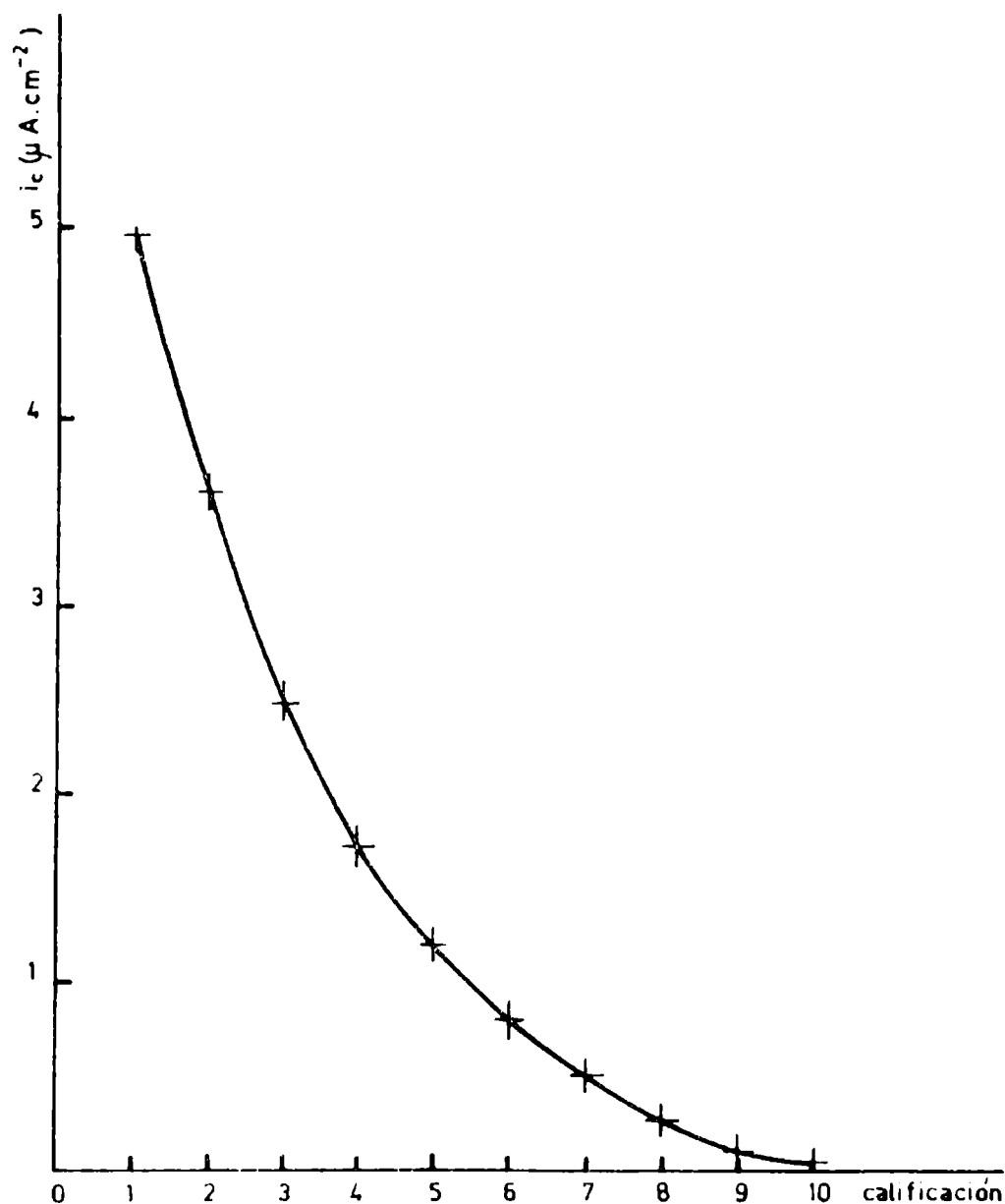


Figura 3.- Relación entre velocidad de corrosión ( $i_c$ ) y oxidación observada en ensayos de larga duración

perficie de acero.

2. Los resultados de dicha técnica pueden ser comparados con los de oxidación registrados en experiencias de larga duración, tales como exposición a la intemperie en clima marino e inmersión en agua de mar (ensayo en balsa de pinturas marinas) de dos años de duración.

3. Por medio del ensayo electroquímico se establece que el efecto protector depende del tipo de pintura y esquema de pintado empleado. Por la duración de dicho efecto protector puede deducirse el poder protector que se tendrá en servicio.

4. La ventaja de la técnica propuesta reside en el hecho de que pueden obtenerse resultados en una experiencia de labo-

ratorio cuyo tiempo de duración es de aproximadamente 15 días.

---

#### BIBLIOGRAFIA

---

- (<sup>1</sup>) Vetere, V. y Rozados, E.- Evaluación del poder inhibidor de pigmentos por técnicas electroquímicas. Corrosión y Protección (España), 7 (5), 175, 1978.
- (<sup>2</sup>) Vetere, V.- Estudios en estado no estacionario. II. Determinación del poder inhibidor de pinturas anticorrosivas. Corrosión y Protección (España), 10 (6), 31, 1979.
- (<sup>3</sup>) Vetere, V., Rozados, E. & Carbonari, R. O.- Measurement of conductivity, capacity, electrical resistance and permeability of paint films in an aqueous medium. J. Oil Col. Chem. Assoc., 61 (11), 419, 1978.
- (<sup>4</sup>) Aznar, A. C. y Armas, R.- Estudio sobre poder protector de esquemas de pinturas; evaluación de la capacidad anticorrosiva. CIDEPINT, informe interno.
- (<sup>5</sup>) Caprari, J. J., Gainza, J., Ingeniero, R. y Lasquibar, C.- Sistemas de alto espesor para aplicación con soplete sin aire comprimido. III Congreso Nacional y I Iberoamericano de Corrosión y Protección, Madrid, España, 1983.
- (<sup>6</sup>) Bockris, J. y Reddy, A.- Electroquímica Moderna. Ed. Reverté, España, 1980.
- (<sup>7</sup>) Vetere, V. y Romagnoli, R.- Métodos para determinar la velocidad de corrosión (en redacción).

TABLA I  
COMPOSICIONES ENSAYADAS\*

Vehículos(% en peso)...	I	II	III	IV	V
Resina alquídica.....	50	35	--	--	18
Resina fenólica no reactiva.....	--	15	--	--	--
Caucho Clorado R. 20.....	--	--	29	--	--
Resina vinílica VAGH.....	--	--	--	21	15
Parafina clorada.....	--	--	13	--	--
Fosfato de tricresilo.....	--	--	--	2	--
Tolueno.....	25	25	--	26	36
Aguarrás mineral.....	25	25	--	--	--
Xileno.....	--	--	12	--	--
Solvesso 100.....	--	--	46	--	--
Metil-Isobutil-cetona.....	--	--	--	51	31

Pigmentos (% en peso)...	1	2	3	4	5	6	7
Oxido de cinc.....	25	10	8	4	--	--	--
Cromato básico de cinc.....	--	--	30	15	--	--	--
Oxido férrico.....	40	45	30	40	50	--	49
Silicocromato básico de plomo...	--	--	--	--	--	100	51
Talco.....	12	15	11	14	17	--	--
Tiza.....	23	30	21	27	33	--	--

Pintura anticorrosiva	Contenido de pigmento (% en peso)
I-1 a I-5	48
II-1 a II-5	48
III-1 a III-5	48
I-6 a I-7	64
II-6 a II-7	64
III-6 a III-7	56
IV-1 a IV-7	30
V-1 a V-7	28

\* Pinturas anticorrosivas de fondo

TABLA II

VALORES DE VELOCIDAD DE CORROSIÓN DETERMINADOS POR TÉCNICA CRONO-AMPEROMÉTRICA,  
CORRESPONDIENTES A LAS COMPOSICIONES ANTICORROSIVAS DE LA TABLA I Y  
REGISTROS DE OBTENCIÓN DE ENSAYOS DE LARGA DURACIÓN

	Vehículo I		Vehículo II		Vehículo III		Vehículo IV		Vehículo V	
	V	LD	V	LD	V	LD	V	LD	V	LD
Pigmento 1.....	2,50	3	2,53	3	0,77	6	1,20	5	3,60	2
Pigmento 2.....	2,48	3	2,55	3	0,48	7	1,70	4	3,65	2
Pigmento 3.....	0,30	8	1,70	4	0,26	8	0,48	7	1,16	5
Pigmento 4.....	0,13	9	2,52	3	0,48	7	0,15	9	0,80	6
Pigmento 5.....	2,53	3	2,46	3	0,80	5	1,75	4	2,50	3
Pigmento 6.....	1,21	5	0,47	7	0,45	7	0,25	8	3,55	2
Pigmento 7.....	1,10	5	1,17	5	0,48	7	0,80	6	2,50	5

Clave de la tabla: V Velocidad de corrosión medida por técnica cron-amperométrica y expresada en  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ .  
LD Calificación por grado de oxidación obtenida en el ensayo de larga duración (Inmersión en agua de Mar, balsa experimental Mar del Plata, 2 años).

TABLA III  
COMPOSICIONES ENSAYADAS

1. Pinturas anticorrosivas

	TS-1	BS-1	BT-2	TT-2
<i>Pigmentos:</i>				
Inhibidores.....	23	26	14	14
Extendedores.....	13	11	17	16
<i>Vehículo:</i>				
Caucho clorado 10 cP....	14	17	17	13
Resina de carga.....	8	--	--	9
Plastificante.....	5	8	8	5
Aditivos.....	2	2	2	2
Disolventes y diluyentes	35	36	42	41

2. Pinturas de terminación

	B-11	T-12	B-12	T-22
<i>Pigmentos:</i>				
Activos.....	--	--	9	9
Extendedores.....	31	31	20	21
<i>Vehículo:</i>				
Caucho clorado 10 cP....	18	14	18	14
Resina de carga.....	--	9	--	9
Plastificante.....	7	5	8	5
Aditivos.....	2	2	2	2
Disolventes y diluyentes	42	39	43	40

TABLA IV

VALORES DE VELOCIDAD DE CORROSIÓN DETERMINADOS POR TÉCNICA CRONO-AMPEROMÉTRICA CORRESPONDIENTES  
A LOS ESQUEMAS DE PINTURAS DE LA TABLA III, COMPARADOS CON REGISTROS DE OXIDACIÓN EN LCS  
ENSAYOS DE LARGA DURACIÓN

a) Esquemas con una mano de pintura anticorrosiva y tres de terminación

	Pintura B-11		Pintura B-12		Pintura T-22		Pintura T-12	
	V	LD	V	LD	V	LD	V	LD
Anticorrosiva TT-2.....	0,02	10	0,02	10	0,30	8	0,02	10
Anticorrosiva BT-2.....	0,01	10	0,12	9	0,50	7	0,48	7
Anticorrosiva TS-1.....	0,80	6	0,03	10	2,50	3	3,60	2
Anticorrosiva BS-1.....	1,75	4	0,77	6	1,65	4	1,70	4

b) Esquemas con dos manos de pintura anticorrosiva y dos de terminación

	Pintura B-11		Pintura B-12		Pintura T-22		Pintura T-12	
	V	LD	V	LD	V	LD	V	LD
Anticorrosiva TT-2.....	0,30	8	0,25	10	0,28	8	0,50	7
Anticorrosiva BT-2.....	0,46	7	0,40	7	0,80	6	0,70	6
Anticorrosiva TS-1.....	1,20	5	0,12	9	0,31	8	2,40	3
Anticorrosiva BS-1.....	1,17	4	0,48	7	5,06	1	1,70	4

Clave de la tabla: V Velocidad de corrosión medida por técnica crono-amperométrica y expresada en  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

LD Calificación por grado de oxidación obtenida en el ensayo de larga duración (inmersión en balsa, Mar del Plata)

TABLA V

VALORES COMPARATIVOS DE VELOCIDAD DE CORROSIÓN Y DE GRADO DE OXIDACIÓN DE PROBETAS EXPUESTAS EN ENSAYOS DE LARGA DURACION

Velocidad de corrosión ( $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ )		Puntaje (oxidación) en ensayo de larga duración
Valores medidos	Promedio	
1. EXPOSICIÓN A LA INTEMPERIE (fondos anticorrosivos) :		
-----	-----	0
-----	-----	1
3,60 - 3,65 - 3,55	3,60	2
2,50 - 2,48 - 2,53 - 2,53 - 2,55 - 2,52 - 2,46 - 2,50	2,51	3
1,70 - 1,70 - 1,75	1,72	4
1,21 - 1,10 - 1,17 - (0,80) - 1,20 - 1,16 - (2,50)	1,17	5
0,77 - 0,80 - 0,80	0,79	6
0,45 - 0,48 - 0,48 - 0,45 - 0,48 - 0,48	0,47	7
0,30 - 0,26 - 0,25	0,27	8
0,13 - 0,15	0,15	9
-----	-----	10
2. INMERSION EN AGUA DE MAR (ENSAYO EN Balsa) (esquemas)		
-----	-----	0
5,06	5,06	1
3,60	3,60	2
2,50 - 2,40	2,45	3
1,75 - 1,65 - 1,70 - (1,17) - 1,70	1,70	4
1,20	1,20	5
0,80 - 0,77 - 0,80 - 0,70	0,77	6
0,50 - 0,48 - 0,46 - 0,40 - 0,48 - 0,50	0,47	7
0,30 - 0,30 - 0,28 - 0,31	0,30	8
0,12 - 0,12	0,12	9
0,02 - 0,01 - 0,02 - 0,03 - 0,02 - (0,25)	0,02	10

DESARROLLO DE FOSFOROS LUMINESCENTES  
A LOS RAYOS X

A. G. ALVAREZ (\*), J. G. REYNA ALMANDOS (\*\*) Y J. F. MEDA (\*\*\*)

- \* Carrera del Investigador Científico del CONICET y Centro de Investigación y Desarrollo en Procesos Catalíticos (CINDECA)
- \*\* Carrera del Investigador Científico del CONICET y Centro de Investigaciones Ópticas (CIOp).
- \*\*\* Profesional Adjunto del CONICET y Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas (CIDEPINT)



---

SUMMARY\*

---

Because of the low sensitivity of photographic films towards X ray radiation, reinforcing screens are employed for medical and industrial purposes. These screens are prepared with substances that absorb in the high energy region and emit in the U.V-blue region, where photographic films exhibit their maximum sensitivity.

Although new substances like gadolinium and lanthanum oxisulfides have recently been introduced, calcium tungstate remains as the most widely used compound.

This paper studies the influence of several thermal treatments on the relationship between the energy received in the X ray region and the energy emitted in the visible U.V. region, by calcium tungstate.

A system for the evaluation of the phosphorescent substances thus obtained was developed, with the results of each treatment displayed graphically.

Reinforcing screens of treated calcium tungstate were prepared using gelatine as binder, and the optimum back and front screens widths were determined.

This paper ends with an optical analysis of the phosphorescent substances emission.

---

\* Alvarez, A. G., Reyna Almandos, J. G. & Meda, J. F.- Development of X Ray Luminescent Phosphorus. CIDEPINT-Anales, 1984, 63-78.



---

## INTRODUCCION

---

Las películas fotográficas usadas en radiografía médica e industrial presentan una baja sensibilidad a los rayos X, ya que la zona máxima de respuesta se encuentra entre el ultravioleta y el azul. Esta característica fue un grave inconveniente en los primeros tiempos de la radiografía médica, dado que los largos tiempos de exposición necesarios hacían riesgoso su uso.

La solución que se encontró a este problema fue el empleo de pantallas reforzadoras que actúan como transformadores de frecuencia, absorbiendo en la región de los rayos X y emitiendo desde el ultravioleta al visible, donde la sensibilidad de las películas es máxima (figura 1). Esta solución permitió reducir los tiempos de exposición hasta una centésima parte del necesario sin el uso de

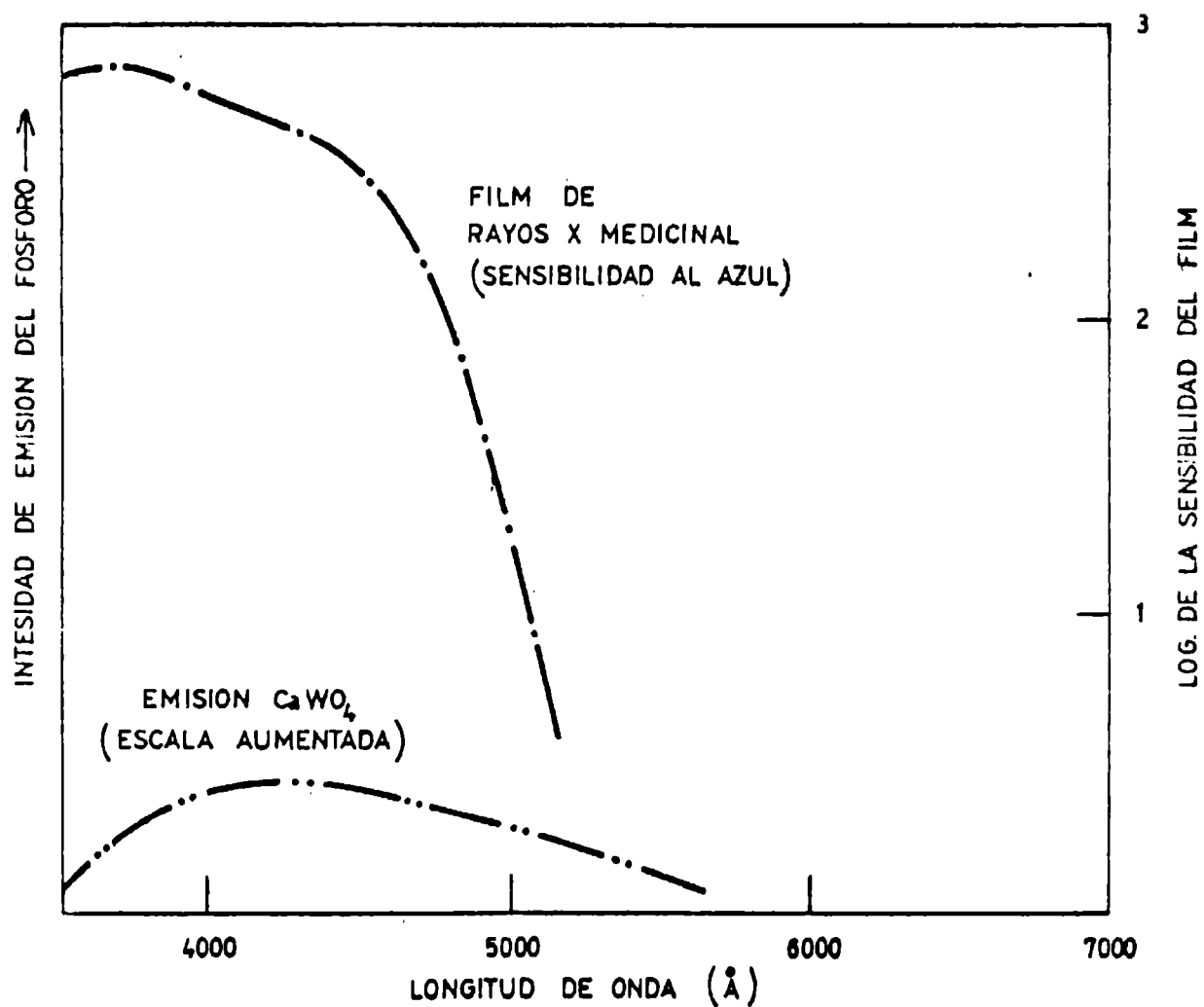


Figura 1

las pantallas reforzadoras, pero con el inconveniente de una pérdida de definición debida a la dispersión de los fotones en el seno del fósforo que las compone.

La eficiencia de los fósforos, es decir la relación entre la energía recibida (en la región X) y la emitida, depende fundamentalmente de sus características químicas y cristalográficas; y la definición y refuerzo obtenidos mediante pantallas reforzadoras, de las características de las mismas en cuanto a espesores, tamaño de cristales y distribución de los mismos.

A pesar del avance en el uso de los oxisulfuros de lantano y gadolinio (<sup>1</sup>) paralelo al uso de películas sensibles al verde, en nuestro país las pantallas reforzadoras siguen estando constituidas, en su mayoría, por tungstato de calcio y las películas son sensibles al azul. Dado que este material es el más empleado, se lo seleccionó a los efectos de iniciar el estudio de las sustancias luminescentes bajo excitación X y poner a punto los métodos adecuados para un estudio más amplio.

En este trabajo se estudian las condiciones de obtención del tungstato de calcio y del tungstato de calcio-tungstato de plomo, luminescentes a los rayos X, realizándose un análisis óptico de la emisión de los mismos. Por otra parte, se describe la preparación de pantallas que pueden usarse con fines experimentales.

---

## CARACTERISTICAS DE LAS PANTALLAS REFORZADORAS

---

Estas pantallas traducen la información a frecuencias en las que la emulsión fotográfica es más sensible, pudiéndose reducir los tiempos de exposición del paciente de 70 a 100 veces. Como contrapartida se produce una pérdida de definición, por lo que depende del tipo de radiografía a obtener la elección de la pantalla reforzadora. En general se requiere una mayor resolución para tejidos de alta transparencia a los rayos X y con pocas diferencias de densidad, como por ejemplo el pulmón, que en el caso de los huesos, donde se presentan las características opuestas. Similares consideraciones pueden hacerse para radiografías industriales.

En la práctica se utilizan dos pantallas, una delantera, la película y otra trasera y frecuentemente la película tiene emulsión en ambas caras. Tal disposición puede verse en la figura 2.

Si ambas pantallas están constituidas por un mismo fósforo, el rendimiento total del sistema depende del espesor de las pantallas, ya que a medida que se incrementa este en la pantalla delantera crece la intensidad generada en el visible, hasta un límite

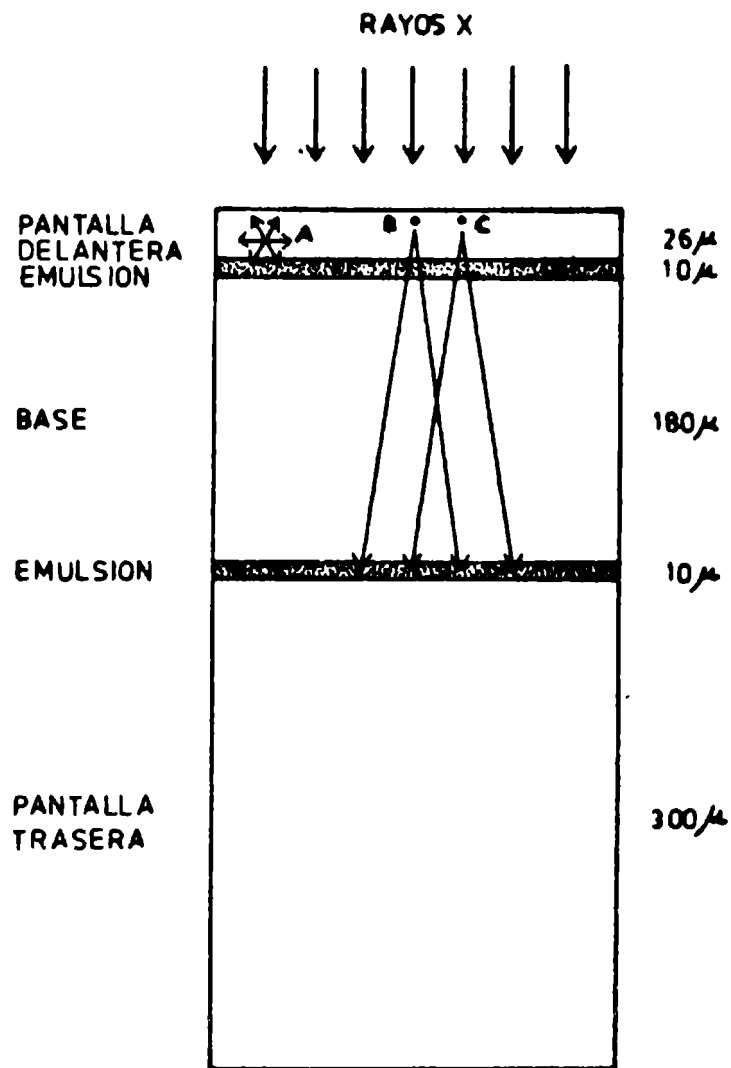


Figura 2

en el cual comienzan a predominar la absorción de rayos X y la dispersión luminosa dentro de la misma, decayendo posteriormente. Con un espesor correcto, la radiación X no absorbida atraviesa la placa y hace fluorescer la pantalla trasera, la cual, a partir de un determinado límite, mantiene un rendimiento constante. Ambas curvas se representan a la figura 3 y fueron realizadas con pantallas preparadas según se describe más adelante.

Otra característica del sistema es la pérdida de definición. Para una explicación de esto debe volverse a la figura 2, donde se observa que si se genera radiación en el visible, por efecto de un fotón X en el punto A, esta será dispersada en todas direcciones. Si se considera entonces la generación de luz en los puntos B y C con distinta información, la dispersión dentro de la pantalla permite que los haces provenientes de B y C crucen sus conos de iluminación, confundiendo la información original, lo que afecta la

resolución de la pantalla. Es evidente entonces que la resolución penderá del espesor, del tamaño de los cristales y de las características de dispersión luminosa del medio (<sup>2</sup>, <sup>3</sup>).

---

### PREPARACION DE PANTALLAS

---

Para la preparación de pantallas se utilizó como aglutinante gelatina, lo que permitió obtener muy altas concentraciones de fósforo.

Se trabajó de la siguiente manera: se preparó una solución a-

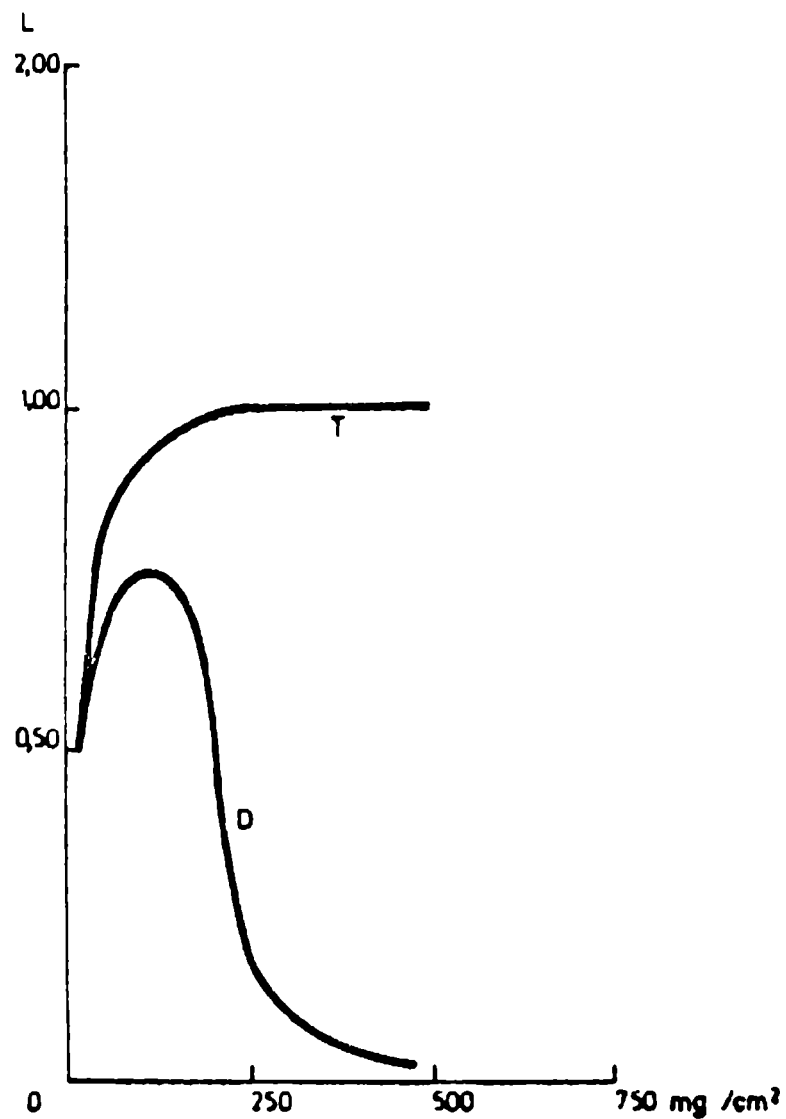


Figura 3

cuosa de gelatina al 2,5 %, a la que se adicionó 3 % de glicerina (sobre el sólido) como plastificante y 0,2 % de Nipagin, como conservador. A la solución de gelatina así preparada y a 40°C se adicionó tungstato de calcio pulverizado (95 g por cada 100 ml de solución), manteniéndose la preparación con agitación continua.

La suspensión así obtenida se colocó sobre un vidrio silicificado provisto de un marco, en una cantidad adecuada de acuerdo a la cantidad de fósforo deseada por unidad de superficie. Se dejó unos minutos en reposo para permitir la sedimentación de las partículas, de manera que se forme una capa más compacta sobre la superficie, deteniendo luego la sedimentación por enfriamiento, con lo que la masa gelifica.

Luego de evaporada el agua se adhirió un cartón, empleando un adhesivo vinílico. Se extrajo luego la pantalla así formada del vidrio, protegiéndose la superficie útil mediante una capa de acetato de celulosa.

Para estudiar el efecto de refuerzo, se realizaron pantallas utilizando tungstato de calcio tratado a 1200°C durante 3 horas, según se describe en el capítulo de preparación de fósforos, se se molió a malla 325. Con el mismo se realizaron pantallas con cantidades crecientes de 50 en 50 mg/cm<sup>2</sup>, hasta un máximo de 500 mg/cm<sup>2</sup>.

Para la evaluación de la luminosidad de dichas pantallas se utilizó un equipo de radiografía médica, con ánodo de tungsteno, excitado a 70 KV 20 Ma. En un chasis radiográfico se colocó, para cada experiencia, una pantalla con distinta cantidad de tungstato de calcio, actuando una vez como delantera y otra como trasera. Como referencia se empleó una pantalla comercial Pickers, de 500 mg/cm<sup>2</sup>, siempre en posición trasera.

Para la exposición se utilizó película radiográfica Kodak std y revelada esta se realizaron las medidas de densidad con un densitómetro Jarrel Ash modelo 21-000.

En la figura 3 puede observarse un gráfico de la luminosidad de las pantallas preparadas, con respecto a la usada como referencia, en función de los mg/cm<sup>2</sup> de fósforo. En este gráfico se nota el efecto descrito precedentemente, ya que la pantalla trasera incrementa su efecto de refuerzo hasta un máximo, alrededor de los 300 mg/cm<sup>2</sup>, manteniéndose posteriormente en este máximo, mientras que la delantera llega a un máximo alrededor de los 100 mg/cm<sup>2</sup> y a partir de este punto el efecto de refuerzo disminuye bruscamente, ya que comienza a actuar la absorción de los rayos X provenientes de la fuente y también la dispersión luminosa.

Este gráfico presenta el uso de una pantalla por vez, pero cuando se trabaja con ambas pantallas la situación se hace más compleja, ya que la trasera transformará al visible sólo la radiación X que no haya sido absorbida por la delantera, y por otra parte és-

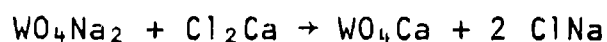
ta deberá tener un espesor tal que la luminosidad total sea máxima. Si bien son conocidos algunos parámetros, tales como el rendimiento fluorescente del fósforo, los coeficientes de absorción luminosa y de rayos X, puede desarrollarse un modelo para este cálculo. Los espesores óptimos fueron obtenidos en forma experimental, con combinaciones de pantallas con diferente concentración de fósforo. Las experiencias realizadas indican que las concentraciones óptimas son de 62 mg/cm<sup>2</sup> para la pantalla delantera y de 350 mg/cm<sup>2</sup> para la trasera.

---

#### PREPARACION DE LOS FOSFOROS

---

El tungstato de calcio fue preparado mediante la reacción:



La precipitación se llevó a cabo en frío, a partir de las soluciones de los reactivos con una concentración de 20 % en agua bi-distilada. Se utilizaron reactivos de grado de pureza pro-análisis.

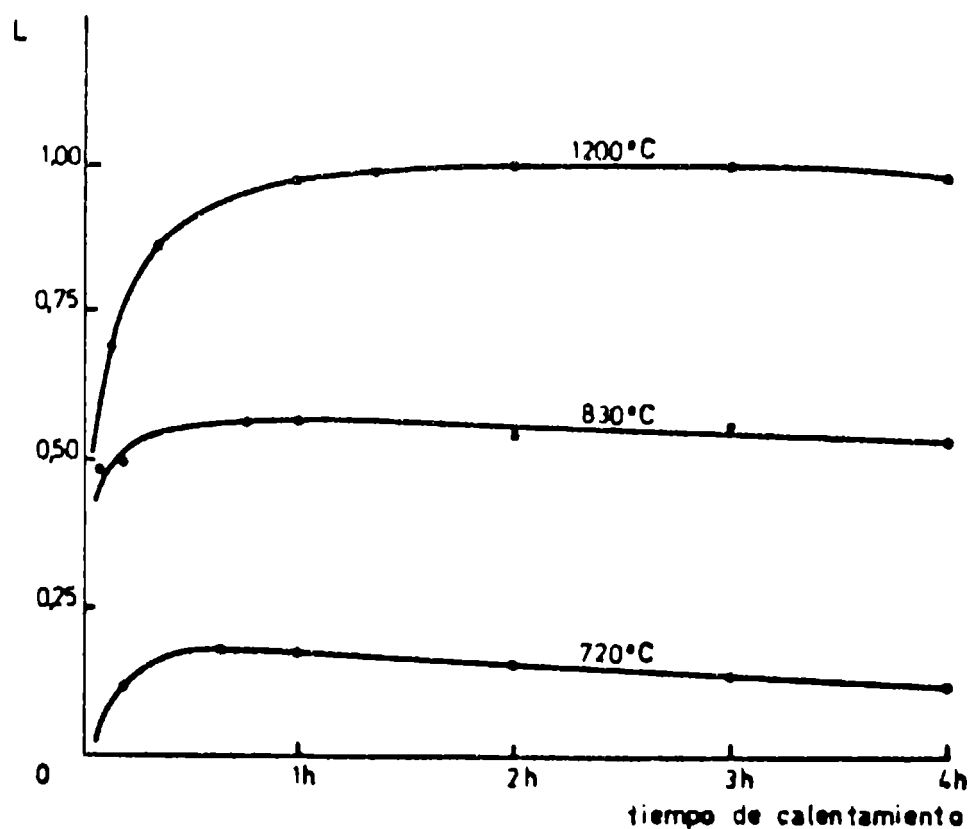


Figura 4

El precipitado obtenido fue lavado repetidas veces con agua bidestilada, hasta reacción negativa de cloruros (el reactivo en ligero exceso fue el cloruro de calcio), y luego secado en estufa.

El tungstato de calcio obtenido en estas condiciones presenta una baja cristalinidad, que se manifiesta en diagramas de difracción de rayos X, donde los picos característicos se presentan bajos y anchos. Las muestras así obtenidas no presentan fluorescencia (en el visible) bajo excitación X, ya que para que esta se produzca debe existir un alto grado de cristalinidad, que se obtiene sometiendo la sustancia a un proceso de nucleación.

Para este fin se produjeron pastillas del compuesto de 3 cm de diámetro, prensadas a 2000 lb/pulg<sup>2</sup>; las mismas fueron colocadas en una mufla y sometidas a distintos tratamientos térmicos,

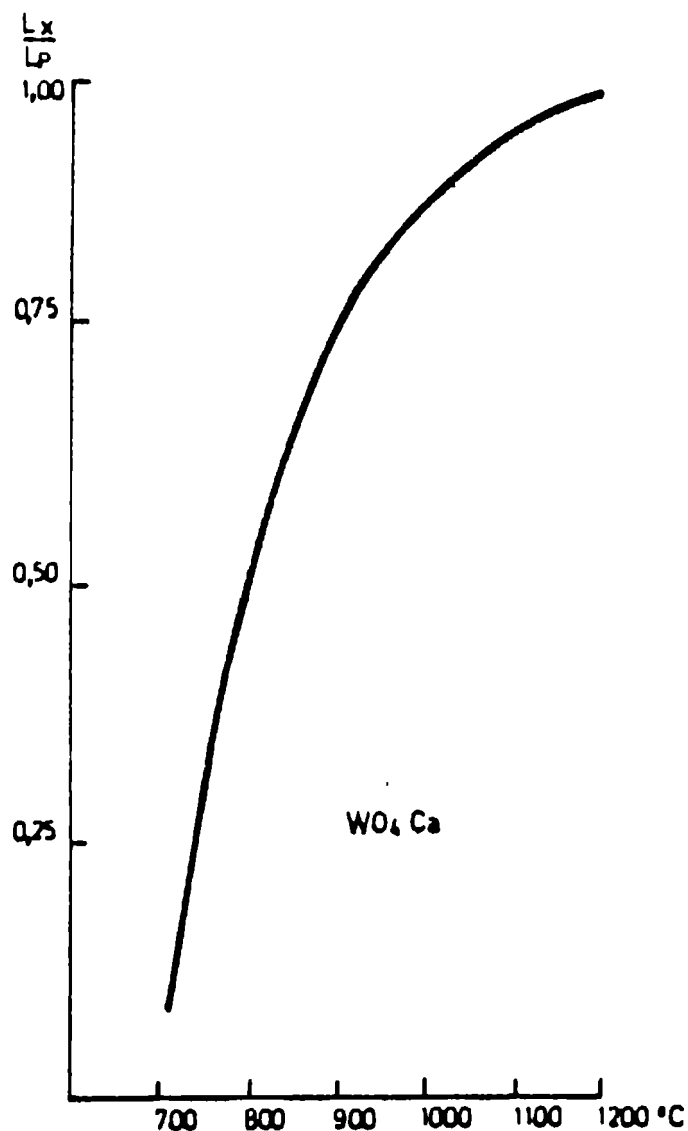


Figura 5

que comprendieron someter las muestras a tres temperaturas diferentes: 720, 830 y 1200°C, durante 15 y 30 minutos y 1, 2, 3 y 4 horas.

La observación microscópica realizada sobre las muestras con 2 horas de calentamiento a 1200°C mostró que predominaban cristales de 10 a 15  $\mu$ ; a 830°C los cristales predominantes eran de 2 a 5  $\mu$  y para 720°C eran de menos de 1  $\mu$ .

Para la evaluación de los fósforos, las muestras fueron molidas a malla 325 y se realizaron pastillas en las mismas condiciones descritas precedentemente. Estas pastillas fueron colocadas en alojamientos provistos de una placa de acrílico perforada; sobre una cara se colocó una placa radiográfica, todo el sistema fue envuelto en papel negro y sometido a la acción de los rayos X (70 Kv 20 mA) usando como cara frontal la película radiográfica. Una vez revelada ésta se realizó la densitometría correspondiente.

En la figura 4 puede observarse un gráfico de los resultados obtenidos; en el eje y se indica la luminosidad (en unidades arbitrarias), en función del tiempo. Puede observarse que a partir de cierto valor en el tiempo, la luminosidad comienza a decrecer, lo que se interpreta como debido a la aparición y difusión de impurezas.

En la figura 5 se ve, también el forma relativa, la luminosidad del tungstato de calcio en función de las distintas temperaturas a las que fueran sometidas las muestras, utilizándose como parámetro una hora de calentamiento. La curva se inicia en 720°C ya que en ensayos exploratorios no se observó que las muestras pudieran ser luminescentes, por lo menos dentro de los tiempos considerados.

---

#### EXPERIENCIAS CON TUNGSTATO DE CALCIO-TUNGSTATO DE PLOMO

---

Se realizaron experiencias similares a las anteriormente descritas, intentando activar el tungstato de calcio con plomo. Los compuestos fueron obtenidos por coprecipitación, realizándose muestras con composiciones variables entre 93 %  $WO_4Ca$  + 7 %  $WO_4Pb$  hasta 99,9 %  $WO_4Ca$  + 0,1 %  $WO_4Pb$ .

Se intentó con esta experiencia que el plomo actuara como impureza, lo que produciría una reducción del salto energético entre la banda de valencia y la conducción, por lo que la emisión debería trasladarse hacia las longitudes de onda más largas

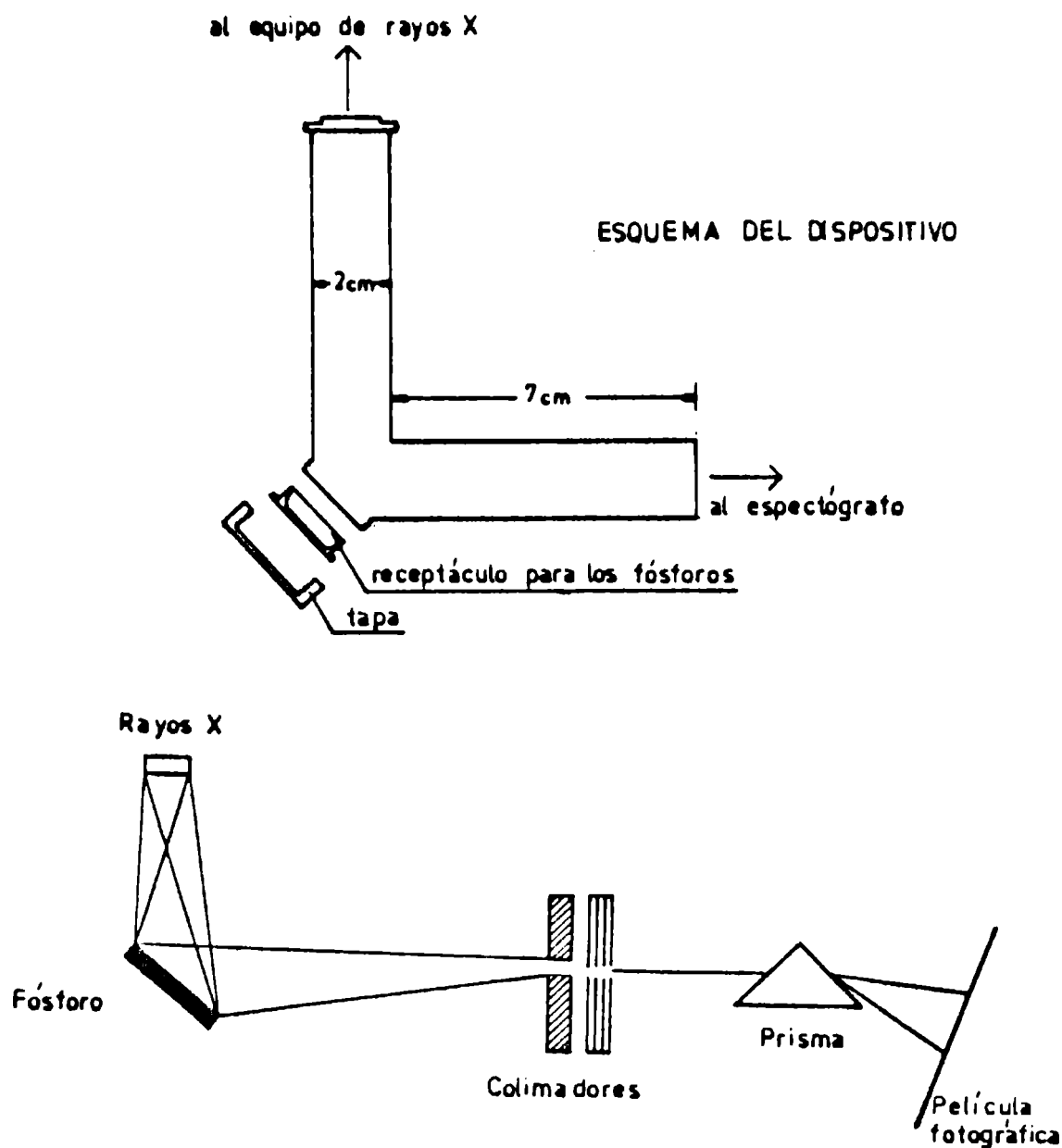


Figura 6

Si bien se nota este efecto, que se describe en la parte correspondiente al análisis óptico, estos compuestos, evaluados en la forma descrita, mostraron una luminosidad menor que la correspondiente al tungstato de calcio puro.

Con respecto a la composición, la muestra que presentó mayor luminosidad fue la de menor contenido de plomo (0,1 % de  $WO_4Pb$ ), tratada 2 horas a  $1200^\circ C$ , aún cuando la misma ennegrece por acción prolongada de la radiación X, lo que puede atribuirse a la formación de centros de color por deformación de la estructura cristalina.

---

## ANALISIS OPTICO DE LOS FOSFOROS

---

Se analizaron espectroscópicamente el tungstato de calcio y el tungstato de calcio-tungstato de plomo para determinar su rango espectral, así como la variación de su intensidad con relación al fósforo de referencia.

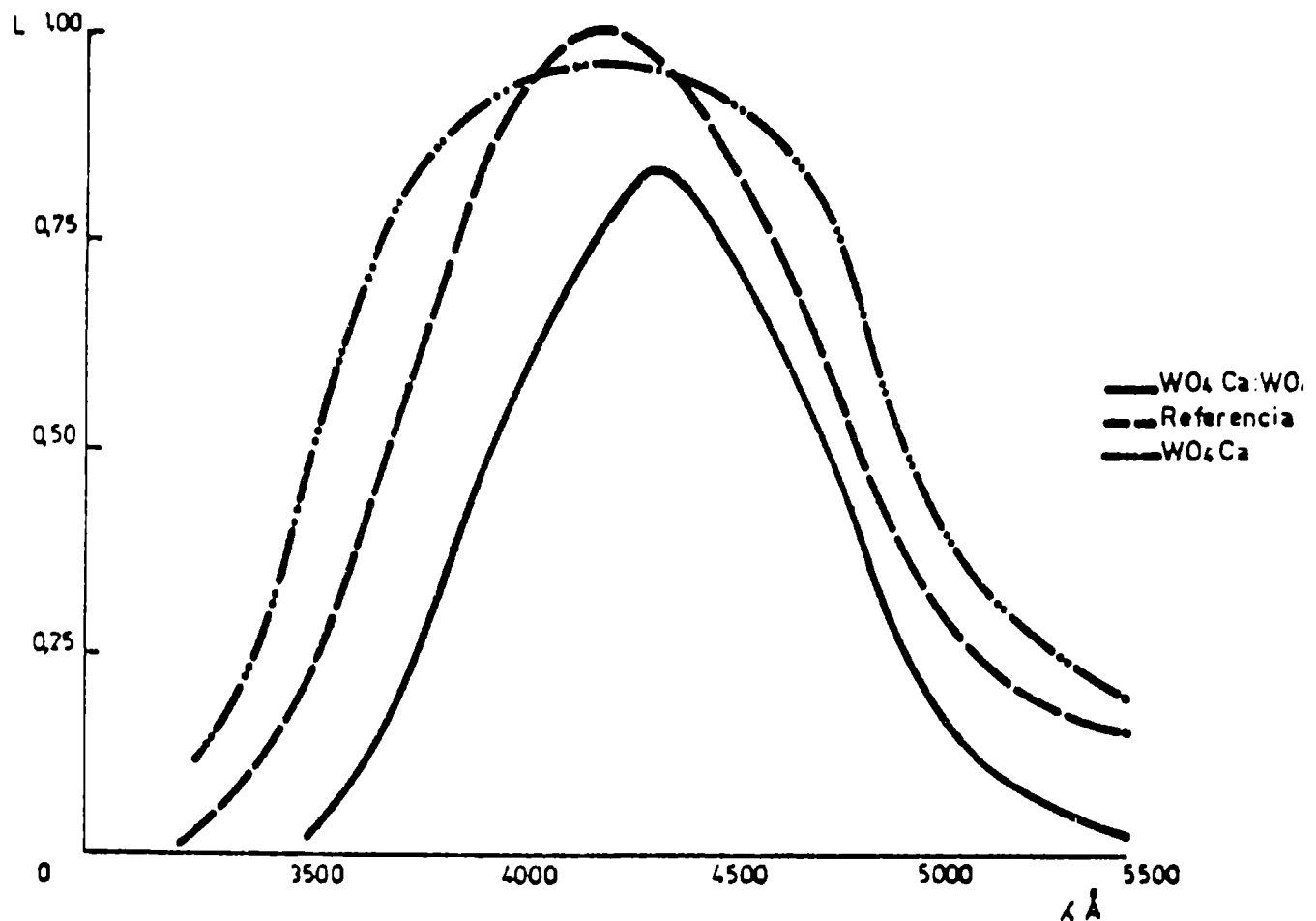


Figura 7

El tungstato de calcio tenía 2 horas de calentamiento a 1200°C y el tungstato de calcio-tungstato de plomo con una concentración de 0,1 % de plomo (el mejor que se logró), fue tratado en las mismas condiciones.

Los fósforos se colocaron en un dispositivo especialmente diseñado y acoplado a la ventana de salida de un equipo de rayos X, tal como se ve en la figura 6. El dispositivo consta de dos tubos de hierro de 2 cm de diámetro interno y 9 cm de longitud, soldados a 90° y en cuyo vértice se encuentra acoplado un receptáculo donde se colocan los compuestos, en forma de pastilla prensada.

La luz emitida fue analizada previamente en un espectroscopio a fin de ajustar los parámetros experimentales. Posteriormente, y con una lente de cuarzo de 5 cm de distancia focal, se la enfocó en un espectrógrafo Hilger a prisma de cuarzo de 60 cm de distancia focal. Se registraron los espectros en placas Kodak 103-a-F, que cubren desde 2500 hasta 7000 Å, siendo particularmente sensibles entre 4500 y 6700 Å. Como espectro de comparación se utilizó una lámpara de mercurio excitada por una corriente de 10 mA.

Los tiempos de exposición de los fósforos fueron de una hora, 20 minutos y 5 minutos, y el correspondiente a la referencia de mercurio de 15 minutos.

Se trabajó con un tubo de rayos X con ánodo de cobre, con una tensión de 50 KV y una corriente de 32 mA (el rango de medida cubre de 50 a 70 KV).

La densitometría de los espectros (figura 7), junto con la correspondiente a una placa Pickers usada como referencia de intensidad, muestran una buena concordancia entre el rango de longitudes de onda de emisión del tungstato de calcio y el de la referencia, sobre todo en la longitud de onda de máxima fluorescencia, donde presenta una luminosidad similar. En la curva correspondiente al tungstato de calcio-tungstato de plomo, se nota la menor luminosidad y el ligero corrimiento hacia las longitudes de onda más largas.

---

## CONCLUSIONES

---

Si bien este trabajo debe ser considerado como una introducción al estudio de los materiales fluorescentes bajo excitación de altas energías, se ha conseguido obtener tungstato de calcio de características adecuadas al fin propuesto, determinándose las condiciones más adecuadas para la producción.

La adición de plomo en proporciones variadas provoca un desplazamiento del espectro del tungstato de calcio hacia las mayores longitudes de onda, si bien presenta menor luminosidad.

No obstante estos hechos relacionados con la obtención de dichos compuestos, el aspecto que los autores consideran de mayor importancia es la puesta a punto de métodos experimentales para la evaluación de los mismos. Las pantallas producidas han sido adecuadas no sólo para la evaluación de los compuestos mencionados sino que también se han comportado como verdaderas pantallas reforzadoras, obteniéndose radiografías de muy buena resolución.

El sistema de evaluación mediante pastillas demostró ser un método rápido y seguro para estudiar el comportamiento de las sustancias fosforescentes.

Dada la importancia que han adquirido las sustancias fosforescentes, es de interés ampliar la faz experimental, donde podría tratarse de obtener un compuesto, haciendo crecer preferencialmente algún plano cristalino o agregando otros tipo de impurezas. También deberán ser profundizados aspectos teóricos del problema.

---

#### REFERENCIAS

---

- (<sup>1</sup>) Wickershein, K. A. et al.- Study of rare earth activated materials for radiations. Lockheed Palo Alto Res. Lab., Aug. 1967.
- (<sup>2</sup>) Hamaker, A.- Radiation and heat conducting in light scattering media. Phillips Res. Rep., 2, 1947.
- (<sup>3</sup>) Buchanam, R. A. et al.- Development of X Ray conversion phosphorus. U.S.A.E.C.L.M.G.C. 0243287, 1971.
- (<sup>4</sup>) Makovsky, J., Low, W. & Yatsiv, S.- Phys. Letters, 2, 186, 1962.
- (<sup>5</sup>) Derr, V. E. & Gallanher, J. J.- Quantum electronics. Paris 1963 Conference. Columbia Univ. Press, N. Y., 1964.
- (<sup>6</sup>) Ilmas, E. R. & Forest, M.- J. of Luminescence, 1, 2, 1970.

ESTUDIO DE LA REACCION HETEROGENEA  
HIERRO-OXIDOS DE PLOMO

V. VETERE (\*) Y R. ROMAGNOLI (\*\*)

- \* Responsable del Area Estudios Electroquímicos aplicados a Problemas de Corrosión y Anticorrosión del CIDEPIINT.
- \*\* Profesional Asistente del CONICET.



---

## SUMMARY\*

---

Several theories are proposed to explain passivation mechanisms of iron by means of the use of lead compounds, and they are related with the type of pigments and binders employed in the formulations. They are applied specially to the case of red lead, pigment employed in anticorrosive paints.

Besides, there are other lead compounds whose inhibitive action on iron surfaces is not so good as that obtained with the use of red lead.

Different authors explain the protective action of lead compounds by the formation of soaps with the binders, and that substances are partially dissolved from the film, acting at the interphase metallic surface/paint film.

The aim of this work is to study the mechanism of metallic surface passivation by the action of lead oxides and the anodic and cathodic behaviour of the passivated specimens. Finally, the corrosion rate of painted panels is also measured.

The electrochemical behaviour was studied employing an iron electrode and pigments suspensions in a 0.5 M sodium perchlorate solution as electrolyte. Polarization curves were traced and measures of voltage at open circuits were made.

Determinations were completed by the X-ray diffraction analysis, to determine the composition of the corrosion products.

The following conclusions may be established:

a) Three lead oxides were tested in this work but only two of them (red lead and lead monoxide) have corrosion inhibitive action, showing both similar behaviour.

b) The voltage at open circuit of the passivated panels is about - 370 mV vs SCE, but less negative values (even zero) may be reached.

c) Several factors are related with iron passivation, as particle size of lead oxides, alkalinity, intermediate soaps formed, etc., but the specimens passivated at the above mentioned potentials show a plumbo-ferrite film, which keeps corrosion under control.

d) Corrosion rate of iron in presence of red lead, either suspended in aqueous solution or dispersed in an organic binder, is markedly lesser than the corresponding to other inert pigments.

e) Inhibitive action of paints containing red lead detected in samples with reactive binders (oil paints or alkyds)

and also when non reactive binders were employed for paint manufacture.

---

\* Vetere, V. & Romagnoli, R.- Study of the heterogeneous reaction between steel and lead oxides. CIDEPINT-Anales, 79-100, 1984.

---

## INTRODUCCION

---

Durante muchos años se han hecho intentos para encontrar el mecanismo por el cual se produce la pasivación de un sustrato metálico cuando el mismo está recubierto por una película orgánica que contiene pigmentos de plomo. Las interpretaciones que se formulan son diversas y están relacionadas con el compuesto de plomo empleado y el tipo de vehículo.

Los compuestos de plomo que se utilizan corrientemente <sup>(1)</sup> son los siguientes: minio ( $Pb_3O_4$ ), albayalde ( $2 PbCO_3 \cdot PbO$ ), azul de plomo ( $2 PbSO_4 \cdot PbO$ ), amarillo y anaranjado de cromo ( $PbCrO_4$  de basicidad variable) y verde de cromo ( $PbCrO_4$  y  $PbCrO_4 \cdot PbO$  y azul de Prusia). También se ha empleado el plumbato de calcio y el plomo metálico como pigmentos inhibidores <sup>(2)</sup>. De los mencionados, el plomo metálico, el plumbato de calcio y el minio pasivan el hierro. Los avances logrados sobre este tema se consignan en la bibliografía <sup>(1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8)</sup>.

La acción inhibidora del plomo metálico y del plumbato de calcio han sido estudiadas por Read y colaboradores <sup>(2)</sup>. El plumbato de calcio ( $CaPbO_4$  o  $2 CaO \cdot PbO_2$ ) se ensayó sumergiendo una probeta de hierro en una suspensión acuosa del pigmento y soplando aire a través de la suspensión. En esas condiciones se observó que la superficie metálica permanecía libre de óxido y al ser retirada de la suspensión estaba recubierta por una película de color gris, fina, adherente y continua, la que seguía protegiendo al metal cuando se lo exponía a la atmósfera. El análisis químico demostró que esa película estaba constituida por carbonato de calcio. En otra publicación se establece <sup>(3)</sup> que el pigmento alcaliniza el sustrato.

El plomo metálico <sup>(2)</sup> previene la corrosión por dos mecanismos: sacrificándose a sí mismo y por un proceso que causa la pasivación de la superficie metálica. En pinturas cuyo vehículo es de naturaleza oleosa, la protección, supone Read, es en gran parte debida a jabones de plomo que se forman en una etapa intermedia. En ligantes que no contienen constituyentes saponificables, y especialmente en pinturas con alto contenido de plomo metálico, este autor considera que tiene lugar la acción de sacrificio ya citada, a pesar que los potenciales redox del hierro y del plomo, debido a que el plomo finamente dividido se comporta como anódico con respecto al hierro.

Los estudios realizados hasta el presente muestran que la acción inhibidora de los compuestos de plomo <sup>(6, 7)</sup> y en especial el minio, se debe a especies solubles lixiviadas de los pigmentos

---

por acción del agua destilada.

En soluciones desaireadas el efecto inhibitor se perdía, y en soluciones aireadas el potencial del acero en el extracto del pigmento permanecía en un valor de alrededor de 0,25 V vs ENH. El acero pasivado estaba cubierto por un "film" de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , que tenía menos de  $10^{-5}$  mg Pb/cm<sup>2</sup>.

En otro orden de cosas, los extractos proveen especies tales como Pb(OH) y PbOH<sup>+</sup>, dependiendo esto del tipo de pigmento utilizado, capaces de reaccionar con los protones de las áreas anódicas produciendo reacciones de hidrólisis que involucran iones ferrosos y férricos. Esto ocasionaría la reparación del "film" ya sea por inclusión de plomo en el mismo o promoviendo la incorporación adicional de ion férrico en dicha película.

Mayne (8) por su parte indicó que el agua hidroliza los jabones de plomo, originando así compuestos insolubles de plomo que inhiben la corrosión al adsorberse sobre la superficie del metal.

Dunn (5) considera que además el minio es uno de los pigmentos que más restringe el paso de la humedad a través de la cubierta y la razón para esto está relacionada con la distribución de tamaño de partícula, que varía entre márgenes amplios, lo que asegura un adecuado empaquetamiento de dichas partículas, con un mínimo porcentaje de vacíos. Otra de las razones reside en que el minio no absorbe ni retiene agua del medio como ocurre con otros pigmentos (caso del cromato de cinc, que puede llegar a solubilizarse lentamente).

El minio es prácticamente insoluble en agua, y el extracto en agua destilada tiene pH 9,6 y esto confiere propiedades inhibitoras a la solución que se forma por pasaje de una pequeña cantidad de agua a través de la cubierta.

De lo expuesto precedentemente se infiere que hasta el presente no resulta claro el mecanismo por el cual los compuestos de plomo, y en especial el minio, pasivan al hierro. El objeto del presente trabajo es estudiar el mecanismo de pasivación por acción de los óxidos de plomo (minio, monóxido y dióxido de plomo) y el comportamiento de las probetas pasivadas frente a la polarización anódica y catódica. Los valores así obtenidos se compararán con los de velocidad de corrosión en un sustrato metálico protegido con pinturas a base de minio dispersado en diferentes ligantes. Esa velocidad de corrosión se establecerá en relación con un testigo.

---

## IDENTIFICACION DEL COMPUESTO FORMADO ENTRE EL HIERRO Y LOS OXIDOS DE PLOMO

---

### ENSAYOS QUIMICOS

Para producir la reacción heterogénea hierro-pigmento de plomo (minio o monóxido de plomo) se utilizó una probeta de hierro SAE 1010 de 25 x 25 x 0,1 cm, con una cara recubierta por un material plástico adherente e inerte. La otra cara se sometió a un decapado y desengrasado como se indicará más adelante. Luego se sumergió dicha probeta en una suspensión de pigmento de plomo en agua destilada o en una solución de perclorato de sodio 0,5 M.

El ensayo se ejecutó según tres modalidades diferentes:

a) Se colocó en un recipiente la cantidad de 20 g de pigmento (minio o monóxido de plomo) y 100 ml del líquido (agua destilada o solución de perclorato de sodio 0,5 M) y se dejó el sistema en reposo durante un tiempo predeterminado en atmósfera de laboratorio.

b) Se procedió en forma similar al caso anterior, pero utilizando 10 ml de líquido en lugar de 100 ml.

c) Se colocaron en un recipiente similar a los anteriores 20 g de pigmento y 100 ml de líquido, haciendo burbujear aire durante períodos de 15 minutos, alternados con períodos de interrupción del pasaje de esta corriente de 1 hora. Se trabajó con diferentes tiempos de burbujeo.

Al cabo del tiempo preestablecido para cada ensayo (1, 2, 5 y 10 días) se retiró la probeta y se la limpió con un paño de fibra plástica, cuidando de no eliminar de la superficie metálica los productos de reacción adheridos a la misma. La chapa de hierro así tratada se sumergió en una solución del "buffer" ácido acético-acetato de amonio (1 M-1 M), durante 5 minutos y a temperatura ambiente; de esta manera no se produjo ataque detectable ni del hierro ni del plomo metálico. Se retiró la probeta, se lavó con agua destilada, y el líquido, junto con las aguas de lavado, se llevó a volumen en un matraz aforado de 100 ml. Sobre alícuotas de esta solución se determinaron las especies ion férrico ( $Fe^{3+}$ ), ion ferroso ( $Fe^{2+}$ ) e ion plomo ( $Pb^{2+}$ ).

### DETERMINACIONES REALIZADAS

#### 1. Determinación de ion férrico

Se tomó una alícuota de la solución obtenida como se indicó

anteriormente, agregándose a la misma 15 ml de ácido clorhídrico 1 + 1 (con lo que se asegura una acidez libre en ácido clorhídrico del orden de 1 M) y 5 ml de tiocianato de potasio al 5 %; se llevó a 50 ml y se realizó una colorimetría visual.

Límite de sensibilidad:  $0,1 \mu\text{g Fe}^{3+}/\text{ml}$  ó  $0,8 \mu\text{g Fe}^{3+}/\text{cm}^2$  de chapa.

### *2. Determinación conjunta de ion ferroso e ion férrico*

Se tomó una alícuota de 25 ml de la solución mencionada, agregándose 15 ml de ácido clorhídrico 1 + 1 y gotas de solución de permanganato de potasio al 1 %, hasta color rosado persistente durante 30 segundos (oxidación del ion ferroso a ion férrico). Luego se agregaron 5 ml de solución de tiocianato de potasio al 5% y se llevó a 50 ml, realizándose una colorimetría visual.

El límite de sensibilidad es el mismo que para el caso anterior.

### *3. Determinación de ion plomo*

Se coloca en un vaso de precipitados una alícuota de 25 ml de la solución preparada, agregándose 10 ml de solución de cromato de potasio 0,01 M. Se calentó a ebullición durante 2 minutos y se filtró el precipitado por papel de poro fino. Se lavó luego con porciones de agua destilada hasta que el líquido recogido sea incoloro (eliminación de cromatos). El sólido retenido en el papel de filtro se disuelve allí mismo con 6 porciones de 5 ml cada una de ácido sulfúrico 1 M, recogiendo el filtrado en un tubo de Nessler de 50 ml. Se agregaron 10 ml de solución de yoduro de potasio y se llevó a volumen con agua destilada. El yodo liberado se midió colorimétricamente.

Límite de detección:  $0,5 \mu\text{g Pb}/\text{ml}$  ó  $4 \mu\text{g Pb}/\text{cm}^2$  de chapa.

### *4. Resultados*

Los resultados obtenidos en las experiencias realizadas aparecen en las Tablas I y II, y se dan con una aproximación de  $\pm 10\%$ .

Los resultados son similares ya se trate de óxido de plomo (II) o minio, en lo que al pigmento se refiere. No se encontraron diferencias usando agua destilada o solución de perclorato de sodio 0,5 M en la preparación de la suspensión del pigmento.

### *5. Difracción de rayos X*

Para identificar el compuesto formado en la interfase metal-suspensión se recurrió a la técnica de difracción de rayos X. Para realizar los diagramas de difracción se prepararon 7 muestras.

Referencias:

\* monóxido de plomo (Litargirio, PbO)

\*\* plumboferrita (PbO.2 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

\*\*\* hierro

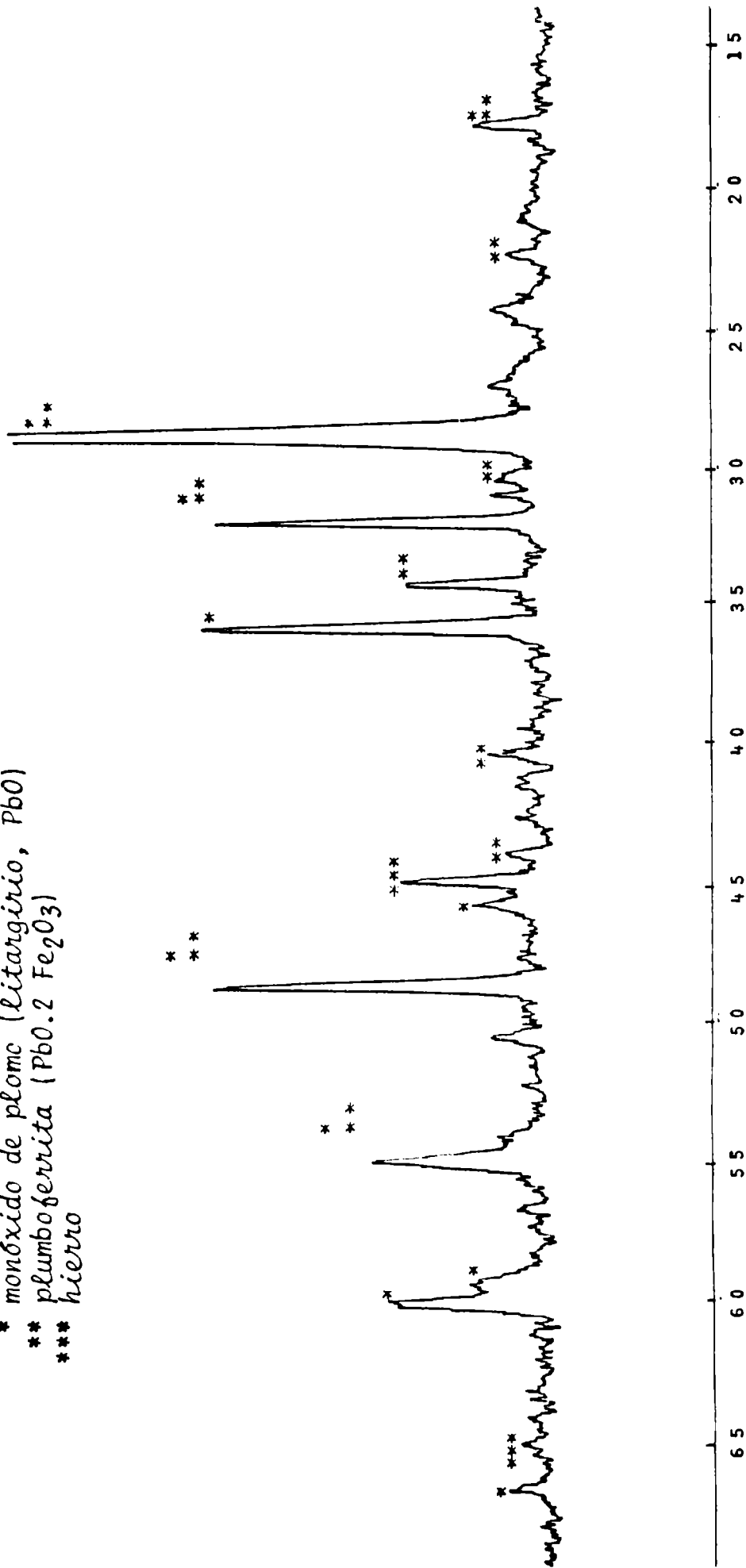


Figura 1.- Difractograma

TABLA I  
SOLUCIONES NORMALMENTE AIREADAS

Tiempo (días)	Fe <sup>2+</sup> (µg/cm <sup>2</sup> )	Fe <sup>3+</sup> (µg/cm <sup>2</sup> )	Pb <sup>2+</sup> (µg/cm <sup>2</sup> )	Relación molar		
				Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Pb <sup>2+</sup>
1	6	2	15	1,5	0,5	1
2	5	5	20	1	1	1
5	3	9	23	0,5	1,5	1
10	1	11	23	0,2	1,8	1

TABLA II  
SOLUCIONES AIREADAS

Tiempo (días)	Fe <sup>2+</sup> (µg/cm <sup>2</sup> )	Fe <sup>3+</sup> (µg/cm <sup>2</sup> )	Pb <sup>2+</sup> (µg/cm <sup>2</sup> )	Relación molar		
				Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Pb <sup>2+</sup>
1	2	6	15	0,5	1,5	1
2	0	10	20	0	2	1
5	0	12	23	0	2	1
10	0	12	23	0	2	1

En primer lugar se tomó una muestra de hierro en polvo (pureza espectroscópica) y luego dos muestras de ambos pigmentos de plomo (minio y monóxido de plomo), de calidad para análisis. Este grupo de muestras actúa como blanco en el análisis por difracción.

En segundo término se tomaron dos chapas de hierro de dimensiones adecuadas y se sumergieron en las suspensiones de los pigmentos de plomo mencionados; el tiempo de inmersión fue de 5 días, lapso en el cual se forma una película protectora sobre la superficie metálica.

Después de los 5 días mencionados, las chapas se retiraron de la suspensión, se lavaron cuidadosamente con agua destilada, tratando de desprender los productos no adherentes, y secando luego las probetas. Estas se sometieron al análisis por difracción de rayos X.

Finalmente se mezclaron en relación molar 1:1, polvo de hierro con monóxido de plomo o con minio, realizándose esta operación en sendas cápsulas de porcelana y humedeciendo la mezcla periódicamente. Este sistema se dejó en atmósfera de laboratorio 1 mes hasta que ambas sustancias reaccionaron extensamente.

Se obtuvieron luego los difractogramas de las 7 muestras así preparadas, observándose que los de las chapas de hierro eran iguales a los de las mezclas polvo de hierro-pigmento de plomo y a su vez los del minio iguales a los del monóxido de plomo. En estos cuatro diagramas de difracción se observa un conjunto de picos que corresponden a una sustancia llamada *plumboferrita* (9).

En las muestras preparadas mezclando polvo de hierro y pigmento se observan también los picos de ambas sustancias.

La fórmula de la plumboferrita citada es  $PbFe_4O_7(PbO.2 Fe_2O_3)$ .

Se hace notar que la difracción se realizó con radiación de cobre  $K_{\alpha}$  y filtro de níquel.

En la figura 1 se aprecia un diagrama típico que corresponde a la mezcla de hierro y óxido de plomo (11).

---

## ENSAYOS ELECTROQUIMICOS

---

### DESCRIPCION DEL SISTEMA ELECTROQUIMICO

La celda utilizada consiste esencialmente en un tubo abierto de PVC (cloruro de polivinilo, resina termoplástica), en forma de cilindro achatado en uno de sus extremos (figura 2), de 10 cm de

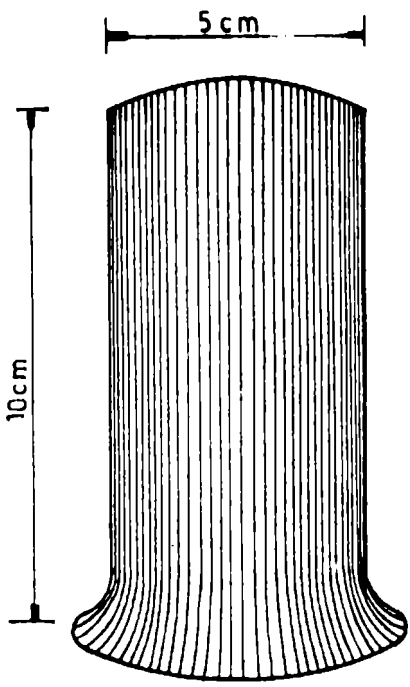


Figura 2

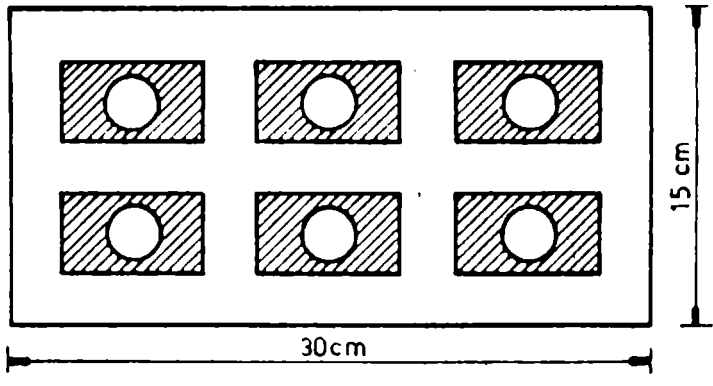


Figura 3

longitud y 5 cm de diámetro.

El cilindro se asentó por su extremo achatado sobre una chapa de hierro no aleado, (0,1 % de carbono), de 1,5 mm de espesor. El tratamiento previo aplicado consistió en un desengrasado con disolventes orgánicos y luego un decapado con ácido sulfúrico 1+3 y finalmente un desengrasado con sustancias alcalinas. En la superficie de la chapa (figura 2) se definieron mediante papel plástico adherente y firme adosado a la superficie, porciones circulares de metal de diámetro adecuado, cada una de las cuales va a constituir un electrodo de trabajo. Cada tubo de PVC, como se ve en la figura 3, que representa una vista en planta de una chapa de hierro, se sella, en el cierre con dicha chapa, mediante un adhesivo epoxídico, lo que permite asegurar estanqueidad total.

Mediante el dispositivo descrito se puede operar con un conjunto de seis celdas, lo que representa una significativa ganancia de tiempo en las determinaciones.

El sistema electroquímico se completa con un electrodo de referencia de calomel saturado y un contraelectrodo constituido por un alambre de platino.

El aparato empleado para las mediciones fue un Electroscan 30 de Beckman.

Se utilizaron los siguientes electrolitos:

- a) suspensión de minio en perclorato de sodio 0,5 M;
- b) suspensión de monóxido de plomo en solución de perclorato de sodio 0,5 M;
- c) suspensión de dióxido de plomo en solución de perclorato de sodio 0,5 M;
- d) solución de pH = 9,6 y concentración de perclorato de sodio 0,5 M;
- e) solución de pH = 10,7 y concentración de perclorato de sodio 0,5 M.

Las soluciones d) y e) se preparan mezclando convenientemente soluciones de carbonato de sodio al 5 % y bicarbonato de sodio al 7 %.

Las suspensiones de pigmento se dejaron durante 48 horas en contacto con el metal y luego de medir el potencial de reposo se practicó la corrida potenciocinética.

Los mismos estudios que se efectuaron para los pigmentos de plomo y soluciones alcalinas se practicaron para un testigo que consiste en una probeta de hierro, tratada como se indicó anteriormente, en un electrolito constituido por perclorado de sodio, solución 0,5 M.

La velocidad de barrido utilizada es 1,2 pulg/min, y el rango de barrido + 2 V ó - 2 V.

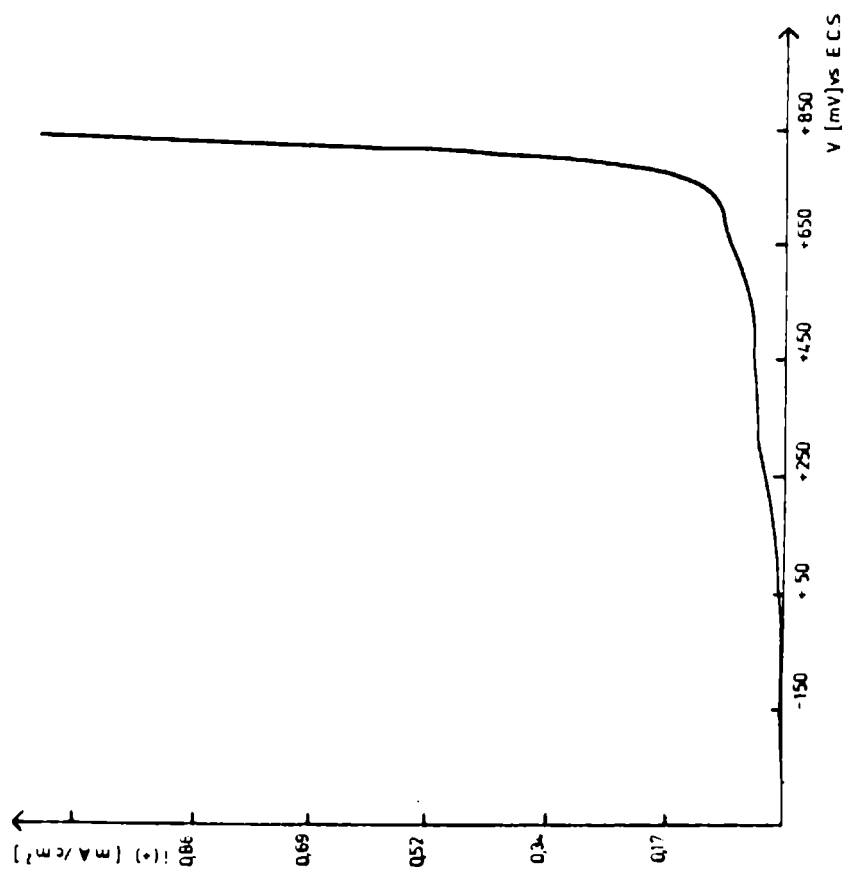


Figura 4

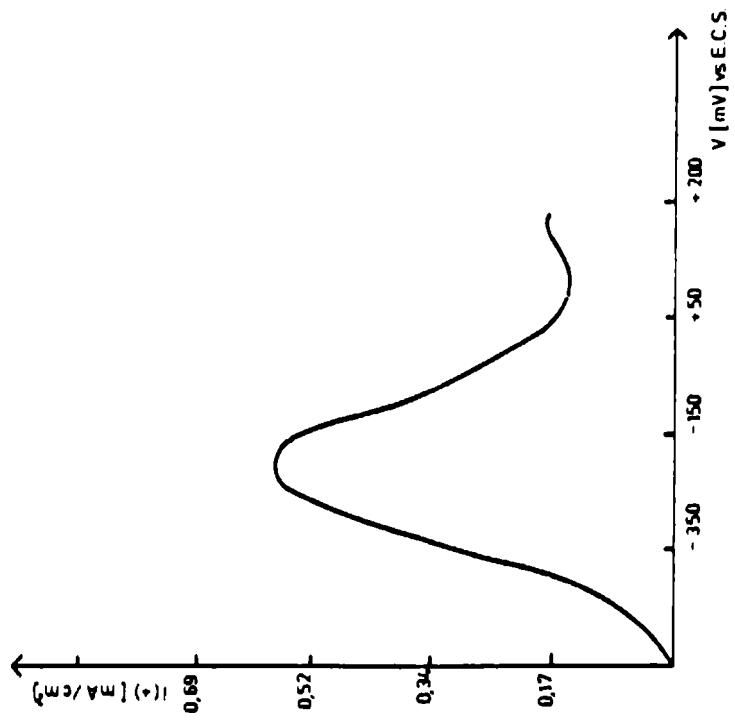


Figura 5

## MEDIDAS DEL POTENCIAL DE REPOSO

El potencial de reposo de las probetas en contacto con las suspensiones alcalinas es un valor variable que depende del estado de la superficie metálica y de la historia previa a la formación de la película. No obstante se encontró que las que tienen un potencial de -350 mV o menos negativo, vs ECS, se encuentran pasivadas, habiéndose observado valores de 0 mV vs ECS. Estos valores del potencial de reposo van corriéndose hacia valores más nobles a medida que transcurren los días. Se ha notado que la protección que se logra por este sistema puede durar hasta 30 días y aún más; esto habla favorablemente de las propiedades protectoras del film formado. Este film se puede distinguir a simple vista, luego de algunos días de exposición de la probeta frente a la suspensión, por tener un color marrón-azulado. La velocidad con que se alcanza el potencial de corrosión en este tipo de sistemas depende en gran parte del grado de aireación del mismo, siendo mayor cuanto mayor es la aireación.

Las probetas que están en contacto con una suspensión de dióxido de plomo en perclorato de sodio 0,5 M presentan a las 24 horas un potencial de reposo del orden de + 250 mV vs ECS, el cual pasa, a las 48 horas, a - 450 mV vs ECS. Este valor prácticamente no cambia con el tiempo y puede considerarse el potencial de corrosión del sistema.

Los potenciales de reposo para las soluciones alcalinas de pH = 9,6 y pH = 10,7 varían también con el tiempo, corriéndose hacia valores más nobles. Estos sistemas presentan un potencial de reposo promedio del orden de - 160 mV vs ECS, medido a las 24 horas, pudiendo llegar a valores de 0 mV vs ECS y aún valores positivos respecto al mismo electrodo, luego de 30 días de contacto entre el electrodo y la solución.

El potencial de corrosión del testigo fue - 650 mV vs ECS.

## ENSAYOS DE POLARIZACION

Los ensayos de polarización para las suspensiones de monóxido de plomo y minio arrojaron resultados similares. Partiendo del potencial de reposo de las probetas pasivadas, se realizó el barrido anódico de las mismas, el que se describe por la curva de la figura 4. Luego de una zona de pasividad, aparece una meseta y luego una salida. La zona de la meseta comienza aproximadamente a + 150 mV vs ECS, y aparentemente corresponde a la oxidación del sustrato metálico, pues se ha observado en diversos sistemas pasivados que tenían en común el metal de base y diferían en el inhibidor utilizado (<sup>6</sup>, <sup>10</sup>). La salida a 750 ± 50 mV corresponde a la oxidación del "film" sobre el sustrato a

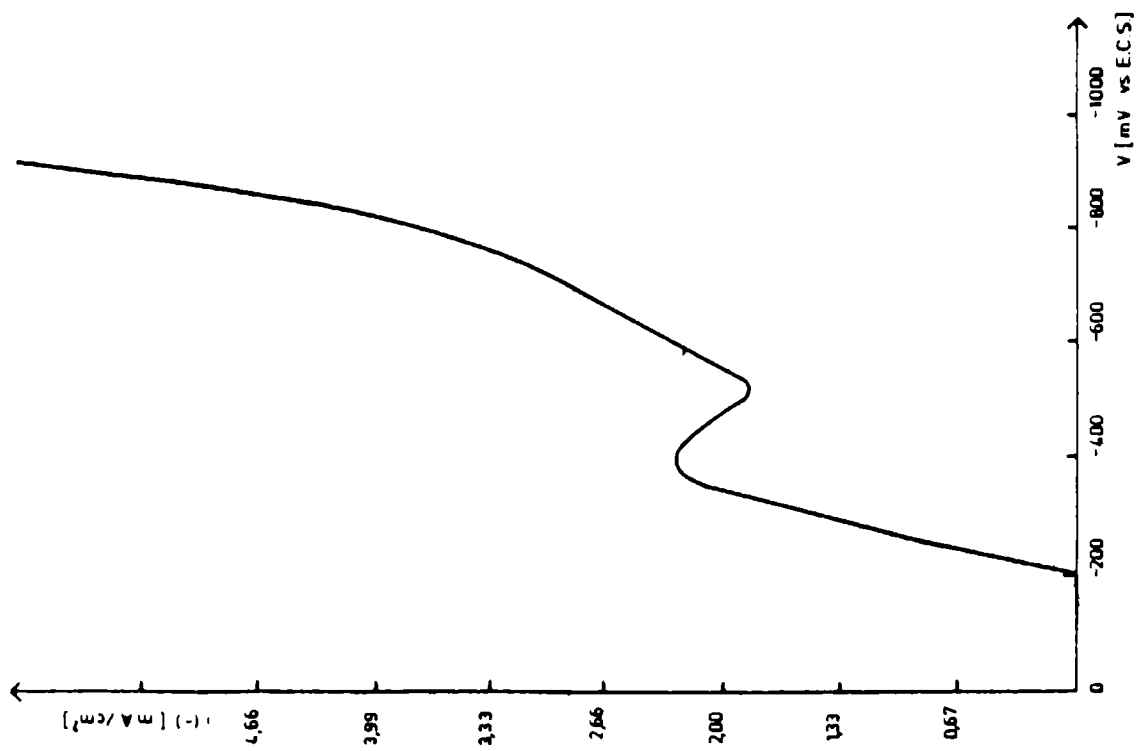


Figura 6

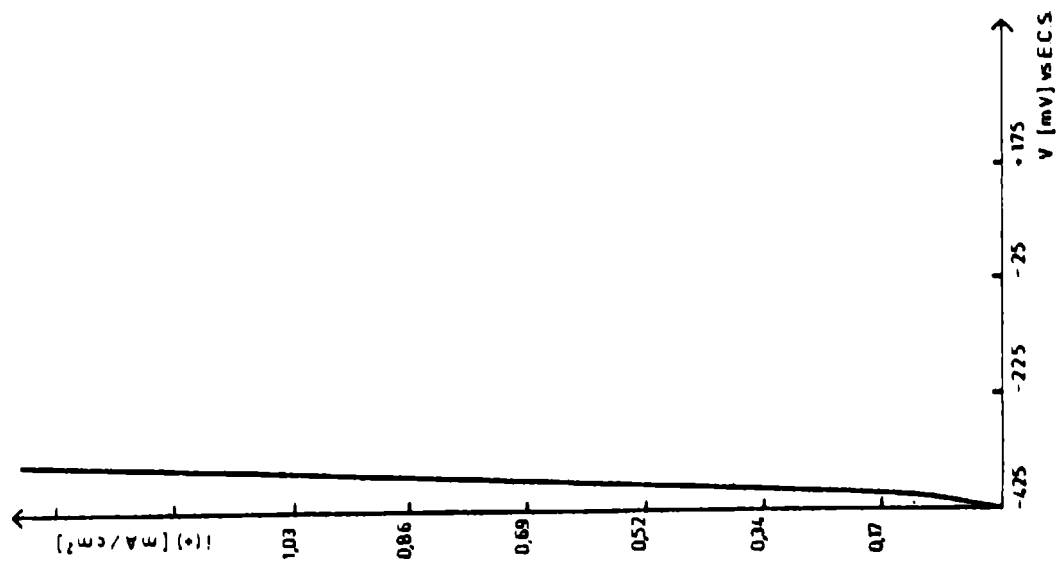


Figura 7

dióxido de plomo y a la oxidación del solvente, reacciones que aparecen superpuestas.

Cuando la probeta de hierro no está pasivada, al hacer la corrida anódica aparece un pico que corresponde a la formación de la plumboferrita (figura 5).

La curva de la figura 6 describe el comportamiento de las probetas pasivadas frente a la polarización catódica. Para realizar este estudio, una vez que los sistemas han alcanzado pasividad, se elimina de la celda la suspensión del pigmento de plomo, lavando cuidadosamente la celda con agua destilada; entonces se polariza el electrodo de trabajo, utilizando como electrolito una solución de perclorato de sodio 0,5 M. El comportamiento, cuando no se reemplaza la suspensión del pigmento, es similar al anterior. En ambos casos se observa la reducción del  $Pb^{2+}$  a  $Pb^0$  (aparición de una corriente límite), e inmediatamente la descarga de hidrógeno.

El comportamiento del dióxido de plomo es enteramente distinto a los dos pigmentos citados. La curva de polarización anódica puede verse en la figura 7. No presenta zonas de pasividad y la salida que se observa corresponde a la oxidación del metal de base.

Para conocer el efecto de la alcalinidad del medio, en el caso de las suspensiones de minio y monóxido de plomo se prepararon y ensayaron las soluciones "buffer" ya citadas de pH 9,6 y 10,7; esas soluciones corresponden a los valores de pH de las suspensiones de los pigmentos citados, respectivamente. Los voltagramas anódicos y catódicos, que se obtienen comenzando los respectivos barridos desde el potencial de reposo, son similares para ambos valores de pH.

Se observa en las curvas anódicas (figura 8) un potencial de picado en  $+ 125 \pm 25$  mV vs ECS y luego una salida que corresponde al desprendimiento de oxígeno a  $825 \pm 25$  mV.

Los voltagramas catódicos (figura 9), presentan una zona difusional con una corriente límite máxima por lo menos 10 veces menor que la que corresponde a las probetas con suspensiones de óxido de plomo (II) y minio, y luego aparece el desprendimiento de hidrógeno a  $900 \pm 25$  mV vs ECS.

Los voltagramas testigo se aprecian en la figura 10.

#### DETERMINACION DE LA VELOCIDAD DE CORROSION EN PANELES PINTADOS

Para determinar la velocidad de corrosión en paneles pintados se seleccionaron dos ligantes, uno de tipo oleorresinoso y en consecuencia saponificable y reactivo con los pigmentos de plomo, y otro vinílico, prácticamente no reactivo con dichos pigmentos.

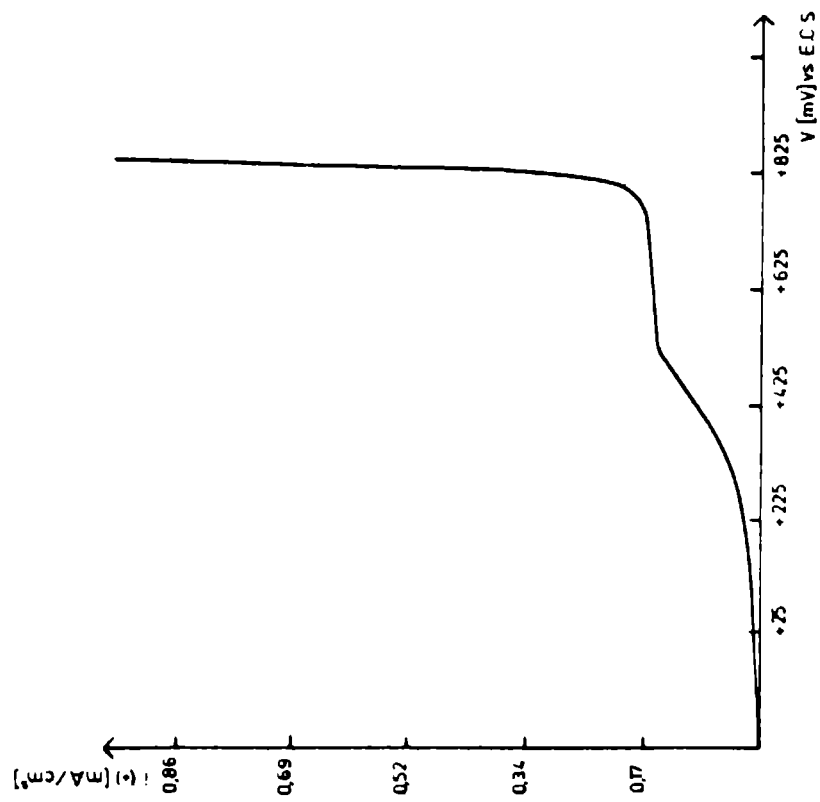


Figure 8

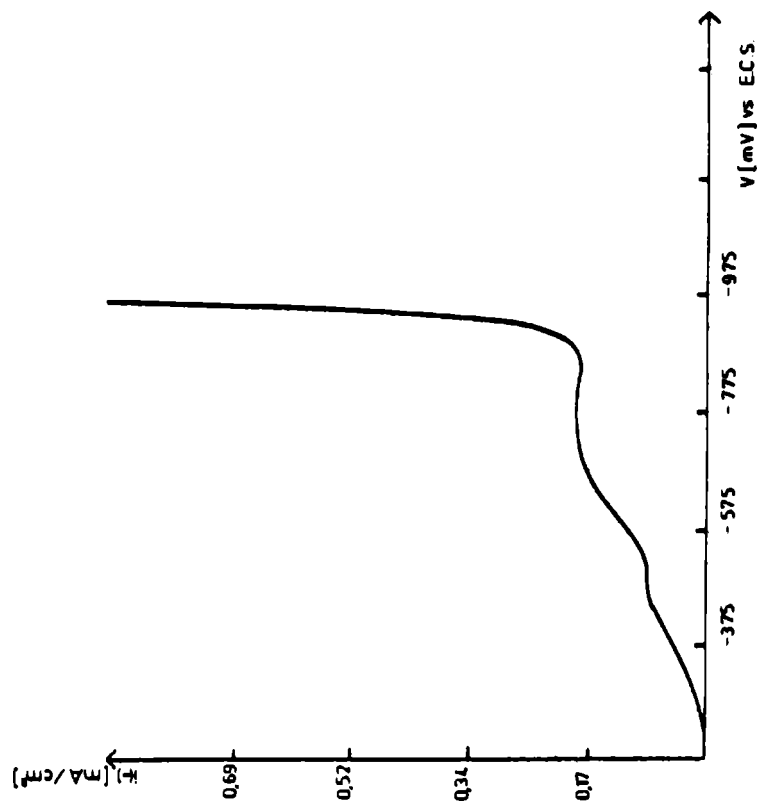


Figure 9

Como pigmentos se escogieron óxido férrico (ferrite artificial) y minio. De esta manera se pueden diseñar 4 esquemas de pintado.

Las chapas de hierro utilizadas tenían dimensiones similares a las usadas en los ensayos de polarización, aplicando el mismo tratamiento de desengrasado y decapado.

Las chapas se pintaron con dos manos de pintura de manera de obtener un espesor total de 50  $\mu\text{m}$ , prolongándose el secado durante una semana. Sobre las chapas así tratadas se construyó un sistema electroquímico similar al descrito anteriormente. El electrolito empleado es una solución de perclorato de sodio 0,5 M. La velocidad de corrosión se determinó por una técnica potencioestática (<sup>11</sup>) y los resultados obtenidos, junto con las medidas de los potenciales de reposo vs ECS figuran en la tabla III.

La velocidad de corrosión del hierro en presencia de una suspensión de óxido férrico en el electrolito citado es 7,9  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  y la del mismo metal en presencia de una suspensión de minio es de 3  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Ambas velocidades se determinaron según el procedimiento detallado.

TABLA III

Ligante	Pigmento	Potencial de reposo vs ECS (mV)	Velocidad de corrosión ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )
Oleorresinoso...	Oxido férrico	- 158	$4 \cdot 10^{-2}$
Oleorresinoso...	Minio	- 67	$5 \cdot 10^{-4}$
Vinílico.....	Oxido férrico	- 602	$1 \cdot 10^{-2}$
Vinílico.....	Minio	+ 98	$1 \cdot 10^{-3}$

#### CONSIDERACIONES FINALES

En base a las experiencias realizadas se puede inferir que:

1. De los tres óxidos de plomo estudiados, sólo dos de ellos tienen propiedades protectoras: el monóxido de plomo y el minio.

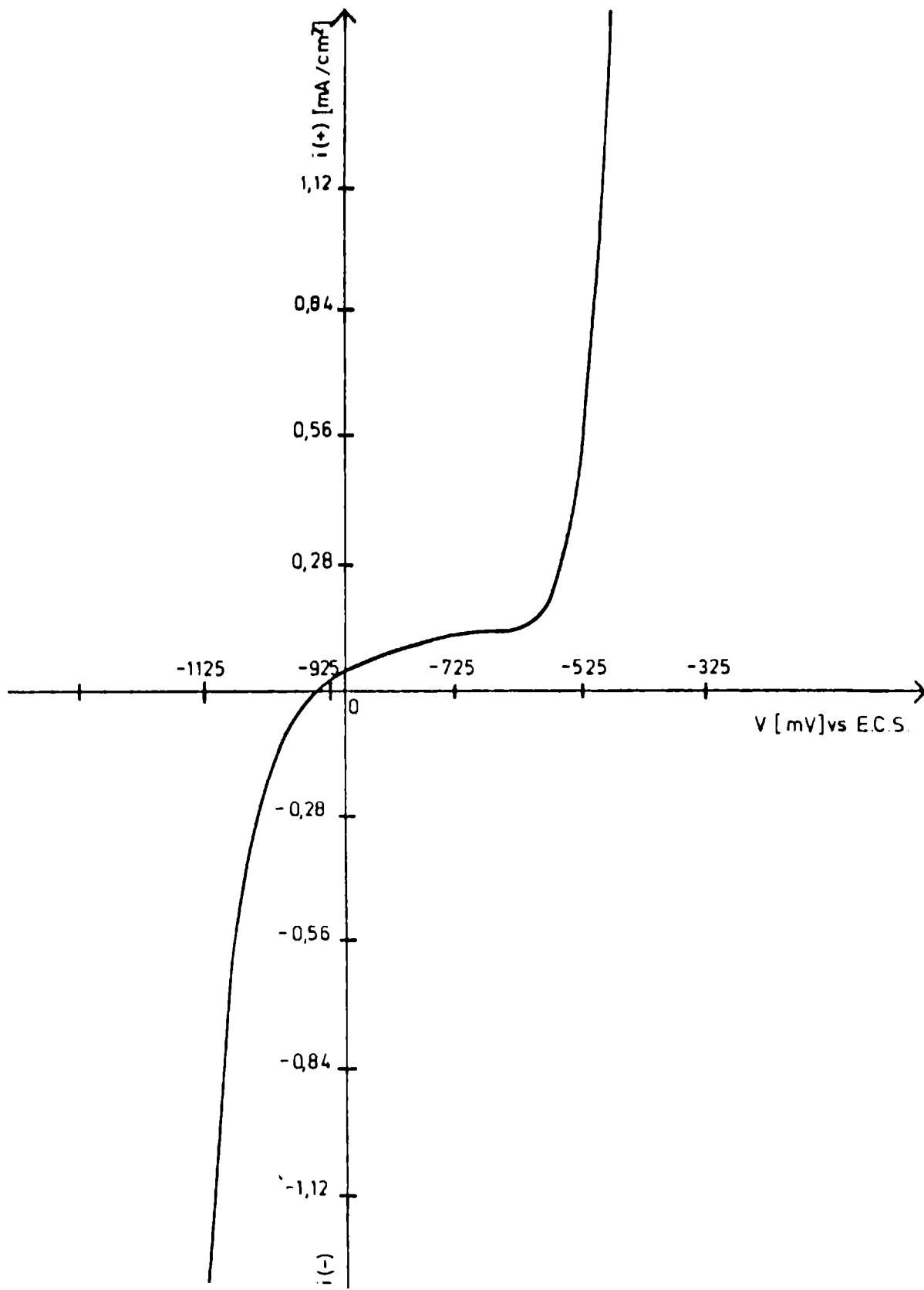


Figura 10

La acción inhibidora del dióxido de plomo es temporaria y desaparece rápidamente.

2. El monóxido de plomo y el minio presentan un comportamiento similar en lo relacionado con el potencial de reposo de probetas pasivadas, ensayos de polarización anódica y catódica y composición del "film" protector.

3. Con valores del potencial de reposo menos negativos que - 370 mV vs ECS las probetas de hierro están pasivadas.

4. Si bien en el caso de los dos pigmentos mencionados anteriormente (monóxido de plomo y minio) hay diversos factores que concurren para lograr una acción inhibidora satisfactoria (tamaño de partícula, alcalinidad, formación de jabones intermedios de plomo), la pasivación de las probetas que tienen el potencial de reposo mencionado se debe a la formación de una película de plumboferrita:  $PbFe_4O_7(Pb_{0.2}Fe_2O_3)$ .

5. El hecho de encontrarse el hierro en un medio alcalino (soluciones "buffer" de pH 9.6 y 10.7) le asegura cierta pasividad, pero en este caso no se observa la formación del "film" protector.

6. La velocidad de corrosión del hierro en presencia de minio, ya sea en suspensión acuosa o incorporado a un ligante orgánico, es notablemente más reducida que la de otros pigmentos inertes.

7. La acción inhibidora de pinturas que contienen minio no está restringida exclusivamente al caso de pigmentos reactivos con el ligante ( éste último de tipo oleorresinoso) sino que también se observa con ligantes vínicos.

8. Se descarta como de poca significación la posibilidad de pasivación de la superficie metálica por acción de jabones de plomo, aunque estos podrían tener cierta contribución en el caso de vehículos reactivos (oleorresinosos).

---

## BIBLIOGRAFIA

---

- (<sup>1</sup>) Rascio, V. y Bruzzoni, W. O.- Pinturas anticorrosivas. Su comportamiento en la protección de estructuras de acero. Industria y Química, 22 (4), 1962.
- (<sup>2</sup>) Read, N. J., Surridge, J. R., Newton, D. S.- Anticorrosive pigments. Off.Digest, 391, 751, 1957.
- (<sup>3</sup>) Anonymous.- Are anticorrosion paints changing? Canad. Paint

- Finish., 37 (8), 21, 1963.
- (<sup>4</sup>) Marpon, R.- Le comportement des peintures anticorrosion en rapport avec leur composition. *Peint., Pigm., Vernis*, 35, 311i, 1959.
  - (<sup>5</sup>) Dunn, E. J.- Physical and Chemical Phenomena that account for Red Lead's Metal Protective Ability. *Off. Digest*, , 375, 1946.
  - (<sup>6</sup>) Leidhaiser, H., Jr.- Mechanism of Corrosion Inhibition with Special Attention to Inhibitors In Organic Coatings. *J. Coat. Tech.*, 53, 678, 29, 1981.
  - (<sup>7</sup>) Leidhaiser, H., Jr.- A Review of Proposed Mechanisms for Corrosion Inhibition and Passivation of Metallic Cations. *Corrosion (NACE)*, 36, 7, 339, 1980.
  - (<sup>8</sup>) Mayne, J. E. O.- *J. Soc. Chem. Ind. London*, 65, 196, 1946.
  - (<sup>9</sup>) ASTM, 9-48.- Powder Diffraction File. Publ. by the Joint Committee on Powder Diffraction Standards. Philadelphia, USA, 1967.
  - (<sup>10</sup>) Vetere, V. y Rozados, E.- Evaluación del poder inhibidor de pigmentos por técnicas electroquímicas. *Corrosión y Protección*, 7 (5), 275, 1976.
  - (<sup>11</sup>) Vetere, V. y Romagnoli, R.- Métodos para determinar la velocidad de corrosión (en preparación).

CALIBRACION DE UN VISCOSIMETRO TORSIONAL  
DE CILINDROS CONCENTRICOS ROTATORIOS

O. SLUTZKY (\*) Y G. A. PELLEGRINI (\*\*)

- \* Profesional Principal del CONICET; Area Propiedades Protectoras de Películas de Pintura del CIDEPINT.
- \*\* Becaria de la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires en el LEMIT.



---

## SUMMARY\*

---

*Viscosity is a paint property strongly related with the product quality, affecting brushability, sagging, adhesion, penetration in the substrate, etc.*

*Rheology studies flow and deformation of elastic materials. Measuring flow, which is a permanent deformation, it can be established the viscosity of the liquid considered. By this means shear stress and shear rate are defined.*

*Those liquids which show a not constant viscosity when shear stress increases are called not newtonian; in this case only a flow profile can be determined.*

*Torsional viscometers with concentric rotatory cylinders are employed for the study of this type of liquids, measuring basically the torque necessary for a constant angular velocity.*

*These apparatus may be descalibrated in the case of reparations, specially when supplies different from the originals are used.*

*The calibration of an Epprecht type SVK rheometer of concentric cylinders was made, using three shear stresses, produced varying the angular speed of the rotatory cylinder.*

*An easy calibration method for torsional rheometers, not depending of viscosity certified standards, is given in this work. Determinations were made from 8 cP to 8 P, which is the most used range in paint products control, including raw materials.*

*Pure glicerol solutions in distilled water and linseed stand-oil-linseed oil mixtures were employed as calibration liquids. Glycerol solutions density at 25°C were determined by means of a Mohr balance; concentration and viscosity were established by the employ of reference tables.*

*A Haake Rotovisco was used to determine the viscosity of the standoil solutions in linseed oil and the calibration curves at 25°C were obtained by means of an Epprecht Rheometer.*

---

\* Slutzky, O. & Pellegrini, G. A.- Calibration of a torsional rheometer of concentric rotatory cylinders. CIDEPINT-Anales, 1984, 143-162.



---

## INTRODUCCION

---

La medición de las constantes fisicoquímicas, tanto de materias primas como de productos terminados, en el laboratorio de la industria de pinturas, es de suma importancia para controlar que de un proceso de elaboración se obtenga un producto de determinadas características, que cumplan con las especificaciones existentes.

Una de esas constantes es la viscosidad, propiedad de la cual dependen en gran medida algunas características de la pintura y de la película que esta forma, ya que influye sobre la facilidad de aplicación y nivelación, tendencia al cortinado ("sagging"), penetración en el sustrato, adhesión al mismo, etc.

Desde tiempo atrás se ha tratado de correlacionar algunas de estas propiedades, estimando algunos autores (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>) que el viscosímetro Krebs-Stormer sirve para medir la facilidad de aplicación a pincel, mientras que la copa Ford da valores de consistencia que permiten establecer las posibilidades de aplicación de una pintura a pincel o a soplete.

La medida de la viscosidad sirve también como control de elaboración, a fin de determinar el grado de uniformidad obtenido durante la misma o dar una idea acerca si de la relación de componentes es la correcta.

La vinculación existente entre las propiedades reológicas y la pintabilidad no es bien conocida, y sólo ha comenzado a estudiarse en los últimos años (<sup>3</sup>).

El propósito de este trabajo es suministrar un método sencillo y rápido para la calibración de viscosímetros torsionales, independizándose del empleo de patrones certificados de viscosidad, que no siempre están al alcance de los laboratorios de la pequeña y mediana industria.

---

## ASPECTOS TEORICOS

---

El flujo y la deformación de la materia, son estudiados por la reología, rama de la física concerniente a la mecánica de los cuerpos deformables (<sup>3</sup>, <sup>9</sup>).

La viscosidad se define como la tendencia de un líquido a fluir. Para tener un claro concepto de esta propiedad en términos

medibles se deben considerar dos tipos de deformación:

- a) la deformación elástica, que es reversible espontáneamente; y
- b) el flujo, que es una deformación irreversible.

Se entiende por deformación el cambio de la posición relativa de dos capas adyacentes de un cuerpo.

Un tipo importante de flujo es la deformación laminar, en la cual un plano o una deformación anular se desliza sobre otra.

El caso más sencillo o ideal está representado por un líquido confinado entre dos placas paralelas, una fija y otra móvil, ambas de área A (figura 1).

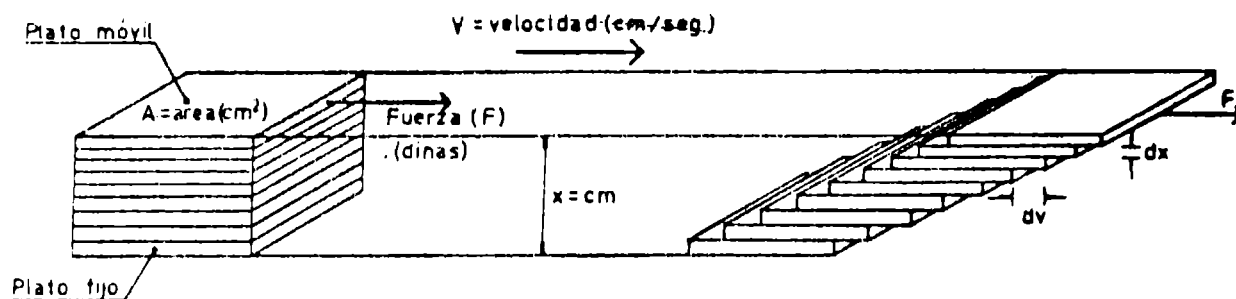


Figura 1

Para deformar el cuerpo debe aplicarse una fuerza tangencial al mismo ( $F$ ), que hace desplazar la placa; esta fuerza se conoce en reología, cuando se refiere a la unidad de área de la placa, como esfuerzo de corte ( $\tau$ ):

$$\tau = \frac{F}{A} = \text{dinas.cm}^{-2} = \text{g.cm}^{-1}.\text{seg}^{-2}$$

Cuando la placa se mueve lateralmente también se mueve el líquido. La mayor velocidad corresponderá a la capa de líquido más cercana a la placa en movimiento, mientras que a la más alejada (junto a la placa fija) corresponderá la menor velocidad. El resto de las capas líquidas se moverá con velocidades intermedias.

Si se denomina  $x$  a la distancia entre las dos capas extremas indicadas en la figura 1, y  $dx$  la distancia entre capas adyacentes, la modificación o incremento de velocidad  $dv$  correspondiente a  $dx$  (es decir el gradiente de velocidad  $dv/dx$ ) será constante. Este gradiente, al que se denominará  $D$ , se conoce como velocidad de corte, la que es uniforme a todo lo largo del modelo. Por lo

tanto:

$$D = \frac{dv}{dx} = \frac{v}{x} = \text{cm} \cdot \text{seg}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} = \text{seg}^{-1}$$

Como se indica, la velocidad de corte se expresa en  $\text{seg}^{-1}$ .

Una vez establecidos cuantitativamente esfuerzo y velocidad de corte se puede definir la viscosidad como la relación entre el esfuerzo de corte y la velocidad de corte y que se expresa en Poise:

$$\eta = \frac{\tau}{D} = \text{g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{seg}^{-2} \cdot \text{seg} = \text{g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{seg}^{-1} = \text{Poise}$$

Este ejemplo explicativo de deformación laminar es totalmente ideal, pero puede asimilarse a lo que sucede cuando se extiende una capa de pintura sobre una superficie por medio de un pincel <sup>(3)</sup>.

Otros dos ejemplos de interés <sup>(4)</sup> corresponden al caso en que las capas que se desplazan son anulares. En el primero, cuando una pintura se pasa por un molino a rodillos o se determina la viscosidad con un viscosímetro torsional (figura 2) y en el segundo, el fluido pasa por una cañería o tubo capilar (figura 3).

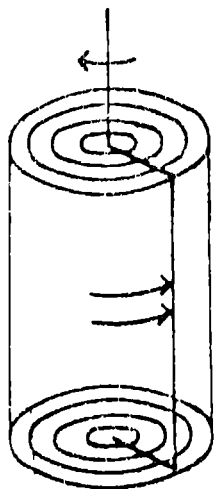


Figura 2

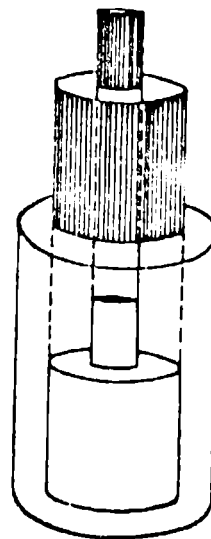


Figura 3

Los fluidos que tienen una viscosidad constante a lo largo de un rango muy amplio de velocidades de corte se llaman *newtonianos*; dentro de este grupo quedan incluidas numerosas materias primas utilizadas por la industria de pinturas (p.ej. los aceites

secantes). Como consecuencia de esta constancia pueden emplearse para la determinación de la viscosidad de este tipo de líquidos, los métodos que miden el tiempo de escurrimiento (a través de un capilar, copas Ford, etc).

Los fluidos que no exhiben la propiedad anteriormente definida, es decir aquellos cuya viscosidad cambia cuando cambia el esfuerzo de corte, se dice que son de *naturaleza no newtoniana* (<sup>4</sup>) y para indicar que se trata de la viscosidad de un fluido no newtoniano se usa el término viscosidad aparente. Como un fluido de este tipo tiene tantas viscosidades aparentes como esfuerzos de corte se hayan practicado, el amplio rango de comportamiento de la viscosidad queda definido por un perfil o curva de flujos de la misma.

Para determinar un perfil de viscosidades se usa un tipo de equipo diferente al que se emplea en el caso de los fluidos newtonianos. Estos equipos (que por supuesto pueden medir la viscosidad de ambos tipos de fluidos), comprenden aquellos en los que se determina la viscosidad aparente para una velocidad de corte específica e incluyen los viscosímetros de cilindros concéntricos rotativos y los de cono y placa rotativos.

Los citados en primer término consisten esencialmente en dos cilindros concéntricos, con un espacio anular entre ambos, que es ocupado por el líquido cuya viscosidad se desea medir. Están constituidos por (<sup>5</sup>):

- a) Un rotor sincrónico montado en una carcasa sólida, de manera tal que pueda girar libremente. El motor sincrónico sólo puede girar en un cierto ángulo desde su posición de descanso y este ángulo es tal que la fuerza friccional actuante sobre el elemento de medida balancea la fuerza del resorte o cuerda opuesta.
- b) El eje del motor, conectado a un cilindro de medición, intercambiable, al que se hace girar a una velocidad angular ( $\omega_a$ ) constante.
- c) Un resorte o cuerda de acero, de gran precisión, al que se opone el torque que producen las fuerzas rotacionales linealmente relacionadas con la viscosidad. Este torque es producido por el elemento de medición rotativo, que está sumergido en la sustancia problema en la que se quiere determinar la viscosidad, originándose un momento (M) relacionado directamente con ella.
- d) Una aguja indicadora que se desplaza sobre una escala circular dividida de 0 a 100; esta aguja está directamente acoplada al motor.

Los conceptos teóricos que se aplican a las determinaciones de viscosidad (<sup>3</sup>, <sup>6</sup>, <sup>7</sup>) mediante estos equipos se basan en la

medición del torque  $M$  necesario para mantener constante la velocidad angular  $\omega$  durante la rotación del cilindro, y en las dimensiones de los cilindros del viscosímetro.

Pueden suponerse dos cilindros concéntricos, como se indica en la figura 4, donde  $L$  es la longitud de los cilindros,  $a$  es el radio del cilindro interior y  $b$  el radio interno del cilindro exterior. El espacio anular entre los dos cilindros está ocupado por el líquido cuya viscosidad se desea medir.

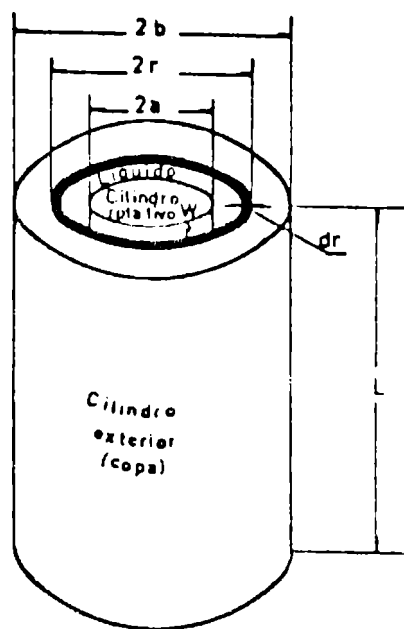


Figura 4

Se opera de tal manera que el cilindro interior esté sometido a un torque  $M$ , de forma que gire con una velocidad angular  $\omega$ , mientras el cilindro exterior permanece quieto. Considerando en el líquido de radio  $r$  en ensayo, una capa cilíndrica muy delgada de espesor  $dr$ , concéntrica a ambos cilindros y situada entre ellos, y llamando  $F$  a la fuerza de corte que actúa sobre la superficie interna de esa capa, se tiene que:

$$F = \frac{M}{r} \quad (1)$$

donde  $M$  es el torque y  $r$  es el radio. La fuerza citada actúa sobre toda el área de la capa, que es:

$$A = 2 \pi r L \quad (2)$$

Como el esfuerzo de corte es:

$$\tau = \frac{F}{A}$$

reemplazando F y A por las expresiones indicadas en las ecuaciones (1) y (2), se tiene:

$$\tau = \frac{M}{r} \cdot \frac{1}{2 \pi r L} = \frac{M}{2 \pi r^2 L} \quad (3)$$

La velocidad de corte D a través de la capa, será igual al cambio diferencial de la velocidad (dv) dividido por el espesor de la capa (dr).

$$D = - \frac{dv}{dr}$$

que en términos de velocidad angular es:

$$D = - \frac{r d\omega}{dr} \quad (4)$$

Por definición de viscosidad:

$$\eta = \frac{\tau}{D} \quad (5)$$

Si se reemplaza por los valores de (3) y (4):

$$\eta = \frac{M/2 \pi r^2 L}{-r d\omega/dr} = \frac{-M dr}{2 \pi r^3 L d\omega} \quad (6)$$

y reagrupando se obtiene:

$$d\omega = \frac{-M}{2 \pi L \eta} \cdot \frac{dr}{r^3} \quad (7)$$

Integrando esta ecuación y estableciendo la constante de integración del hecho de que cuando  $\omega = 0$ ,  $r = b$  (puesto que el líquido cercano a la cara del cilindro exterior se mantiene estacionario), se tiene:

$$\omega = \frac{M}{4 \pi L \eta} \cdot \left( \frac{1}{r^2} - \frac{1}{b^2} \right) \quad (8)$$

Cuando  $r = a$ ,  $\omega$  será la velocidad angular del cilindro interior y la velocidad estará dada por:

$$\omega_a = \frac{M}{4 \pi L \eta} \cdot \left( \frac{1}{a^2} - \frac{1}{b^2} \right) \quad (9)$$

En la ecuación (9) puede despejarse la viscosidad, que estará dada para este tipo de viscosímetro por:

$$\eta = \frac{M}{4 \pi L \omega_a} \cdot \left( \frac{1}{a^2} - \frac{1}{b^2} \right) \quad (10)$$

En la expresión que antecede puede apreciarse que para cada juego de cilindro exterior (copa) y cilindro interior (rotor), la viscosidad depende para cada líquido sólo del momento de giro (M) y de la velocidad angular ( $\omega_a$ ) que se ha aplicado. Puede entonces simplificarse la ecuación a:

$$\eta = K \cdot \frac{M}{\omega_a} \quad (11)$$

De la misma puede inferirse que un deterioro en el equipo o una reparación efectuada en el motor, espiral o cuerda o en el sistema de velocidades, traerá aparejado un descalibrado del sistema si el mismo no ha sido realizado por personal especializado o no se han utilizado repuestos originales.

En esas condiciones no será posible aplicar la ecuación (11), debido a la dificultad existente para determinar M. A fin de obviar este inconveniente puede aplicarse una técnica de calibración, como la que se propone en este trabajo, que, partiendo de líquidos de viscosidad conocida, permite recalibrar el equipo en un lapso breve.

---

## PARTE EXPERIMENTAL

---

Se ha trabajado en la recalibración de un viscosímetro a cilindros rotatorios Epprecht Rheometer Tipo STVK, apto para determinar la viscosidad absoluta de líquidos newtonianos y la aparente de líquidos no newtonianos (con esfuerzos de corte conocidos) y para obtener rheogramas.

Las diferentes velocidades de rotación del cilindro giratorio de este equipo son las siguientes: I, 20,48 rpm; II, 64 rpm; y III, 200 rpm (5). Posee cinco juegos de cilindro exterior-cilindro giratorio, que cubren un rango de medida de 10 cP a 30 000 P. En la tabla I se indican los diferentes rangos de medición del viscosímetro con el que se ha trabajado.

Para la calibración dentro de un rango de 8 cP a 6 P, que

TABLA I

## RANGOS DE MEDICION - VISCOSIMETRO EPPRETCH

Cilindro exterior	Cilindro interior giratorio	Rangos de medición para las velocidades de rotación		
		III (200 rpm)	II (64 rpm)	I (20,48 rpm)
A	A	8-45 cP	10-100 cP	30-300 cP
B	B	30-300 cP	1-10 P	3-30 P
C	C	3-30 P	10-100 P	30-300 P
D	D	30-300 P	100-1000 P	300-3000 P
E	E	300-3000 P	1000-10000 P	3000-30000 P

es el que interesa para pinturas y materias primas, se recurrió a la utilización de glicerol puro, que para distintas concentraciones tiene una viscosidad estable, a temperatura constante.

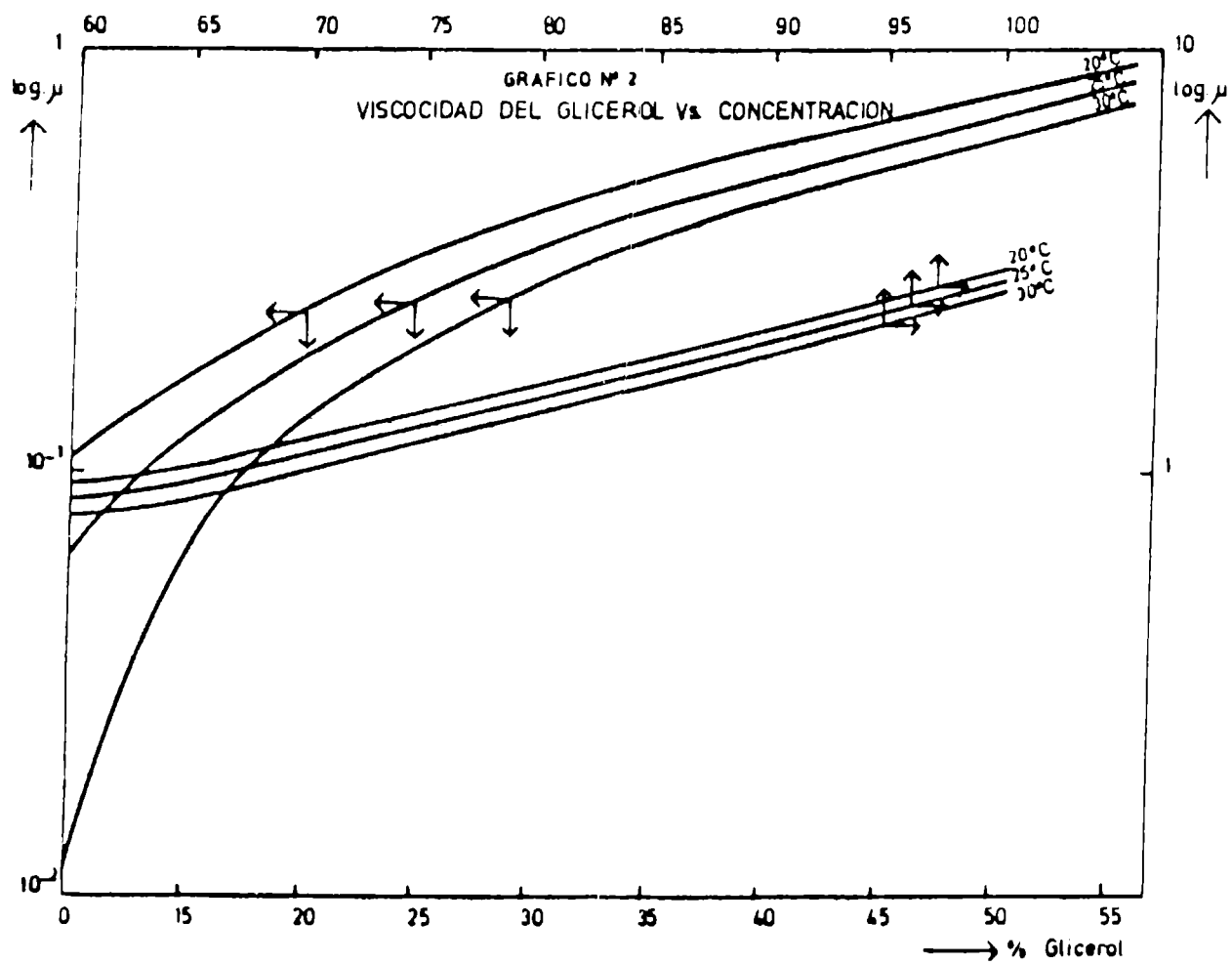
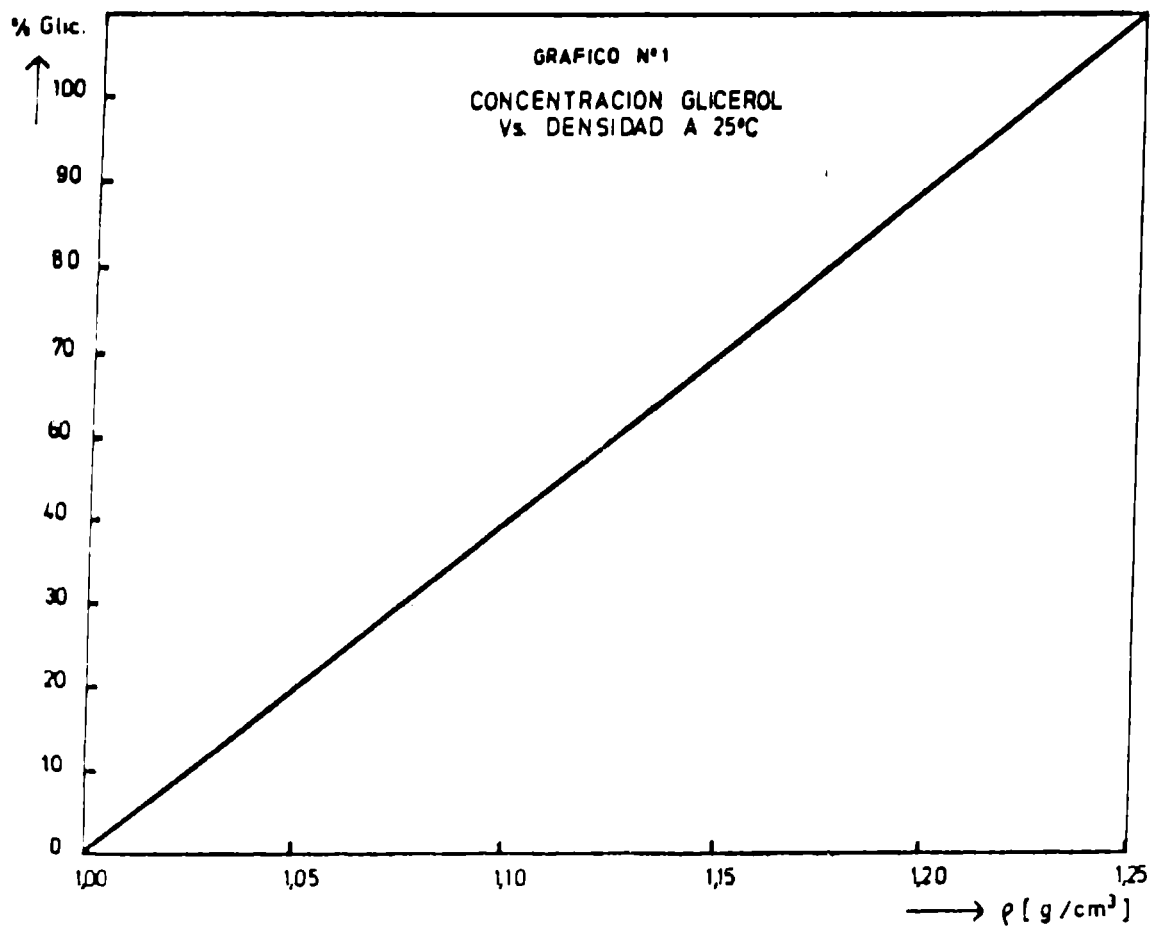
Para obtener esas soluciones se efectuaron siete diluciones de glicerol en agua destilada, determinándose la densidad a 25°C por el método de la balanza de Mohr. Con los valores de densidad se determinó la concentración exacta y la viscosidad mediante el empleo de tablas, y los valores fueron llevados a los gráficos 1 y 2 (<sup>a</sup>), registrándose los valores en la Tabla II.

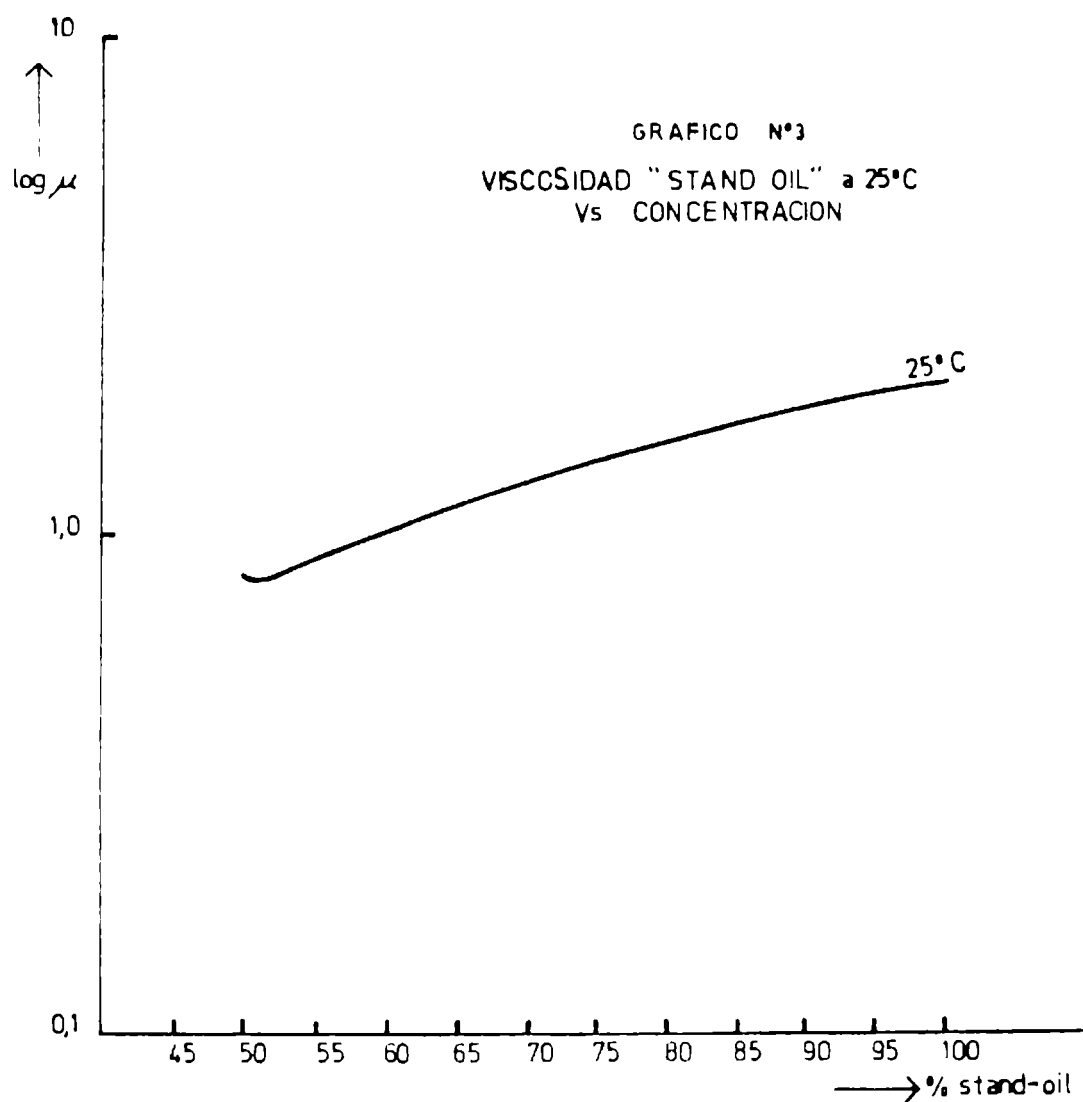
TABLA II

DENSIDAD, CONCENTRACION Y VISCOSIDAD DE GLICEROL A 25°C

Solución n°	Densidad Mohr - 25°C	Concentración %	Viscosidad a 25°C, cP
1	1,15401	59,98	8,82
2	1,17807	68,09	15,35
3	1,19320	74,90	26,60
4	1,21157	80,87	50,34
5	1,22826	87,86	120,29
6	1,23826	91,10	192,55
7	1,25009	95,61	408,09
8	1,25504	97,66	592,92

Para rangos mayores de viscosidad y hasta donde interesa, desde el punto de vista práctico, para pinturas y materias primas, se tomó como fluido de calibración un aceite de lino polimerizado ("standoil") con una viscosidad Gardner Z<sub>5</sub>-Z<sub>6</sub> (100-180 P) y diluciones del mismo con aceite de lino crudo. Se obtuvieron así nueve muestras, a las que se determinó viscosidad en un viscosímetro torsional Haake Rotovisco. Las concentraciones y viscosidades obtenidas se presentan en el gráfico 3 y en la tabla III.





Las soluciones patrón de las tablas II y III permitieron la construcción de las curvas de calibración, para cada juego de cilindro exterior-cilindro interior rotatorio, para cada una de las tres velocidades del equipo.

Con los cilindros exteriores (copas) termostatizados a 25 °C se obtuvieron, para cada juego, los valores de deflexión de la aguja que figuran en la Tabla IV.

Las curvas de calibración correspondientes son las de los gráficos 4, 5 y 6, para las tres velocidades o esfuerzos de corte.

---

#### CONSIDERACIONES FINALES

---

Este método se aplicó, luego de una reparación, al reómetro Epprecht. La reparación consistió en el reemplazo del cable

TABLA III  
 CONCENTRACION Y VISCOSIDAD A 25°C DE MEZCLAS DE ACEITE DE  
 LINO POLIMERIZADO Y ACEITE DE LINO CRUDO

Solución n°	Concentración % de standoil	Viscosidad 25°C, Poise
9	45	4,828
10	50	7,888
11	55	8,225
12	60	11,010
13	75	26,560
14	85	46,060
15	90	68,640
16	95	82,800
17	100	124,130

torsor de acero, los engranajes del embrague y el campo eléctrico del motor.

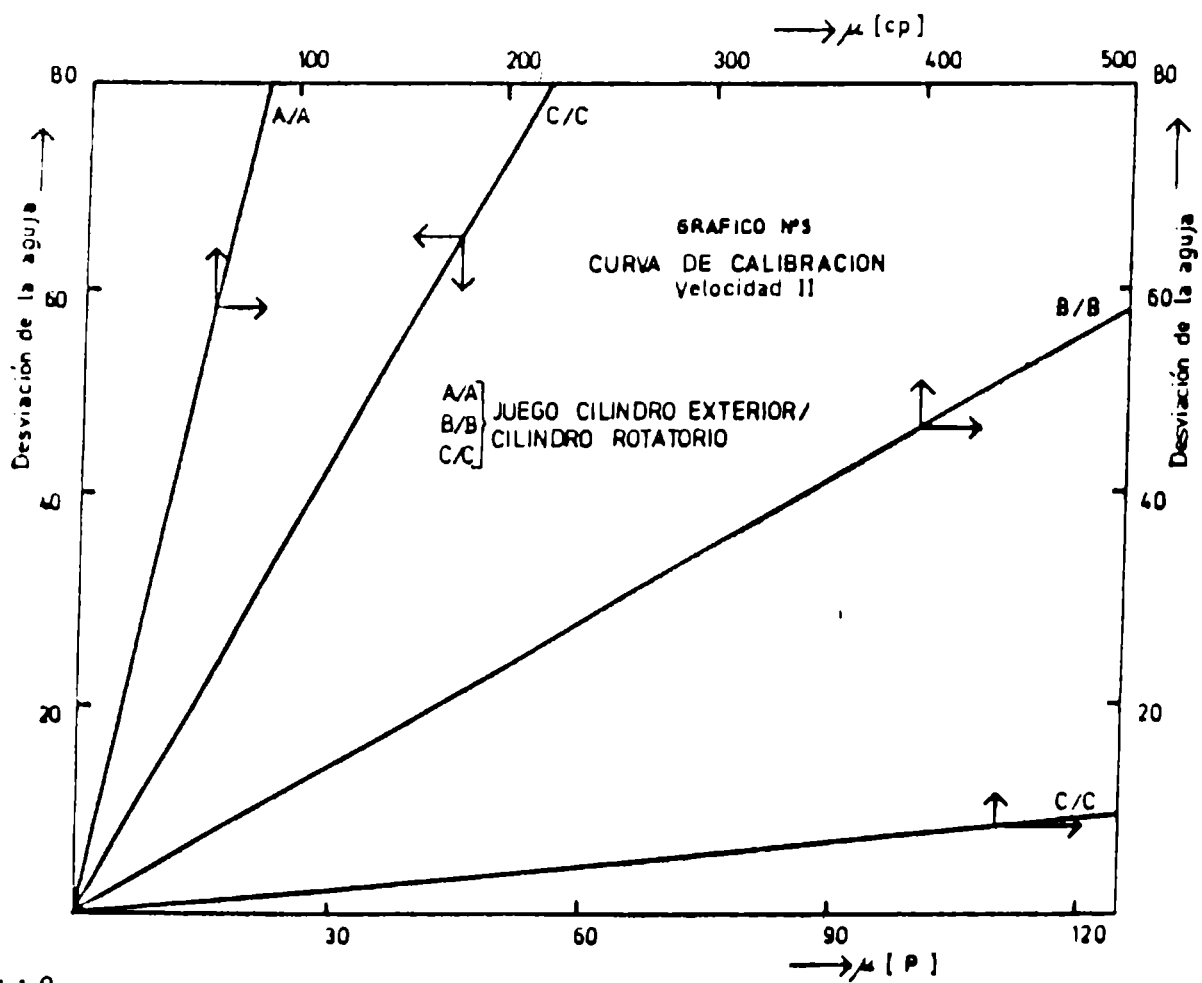
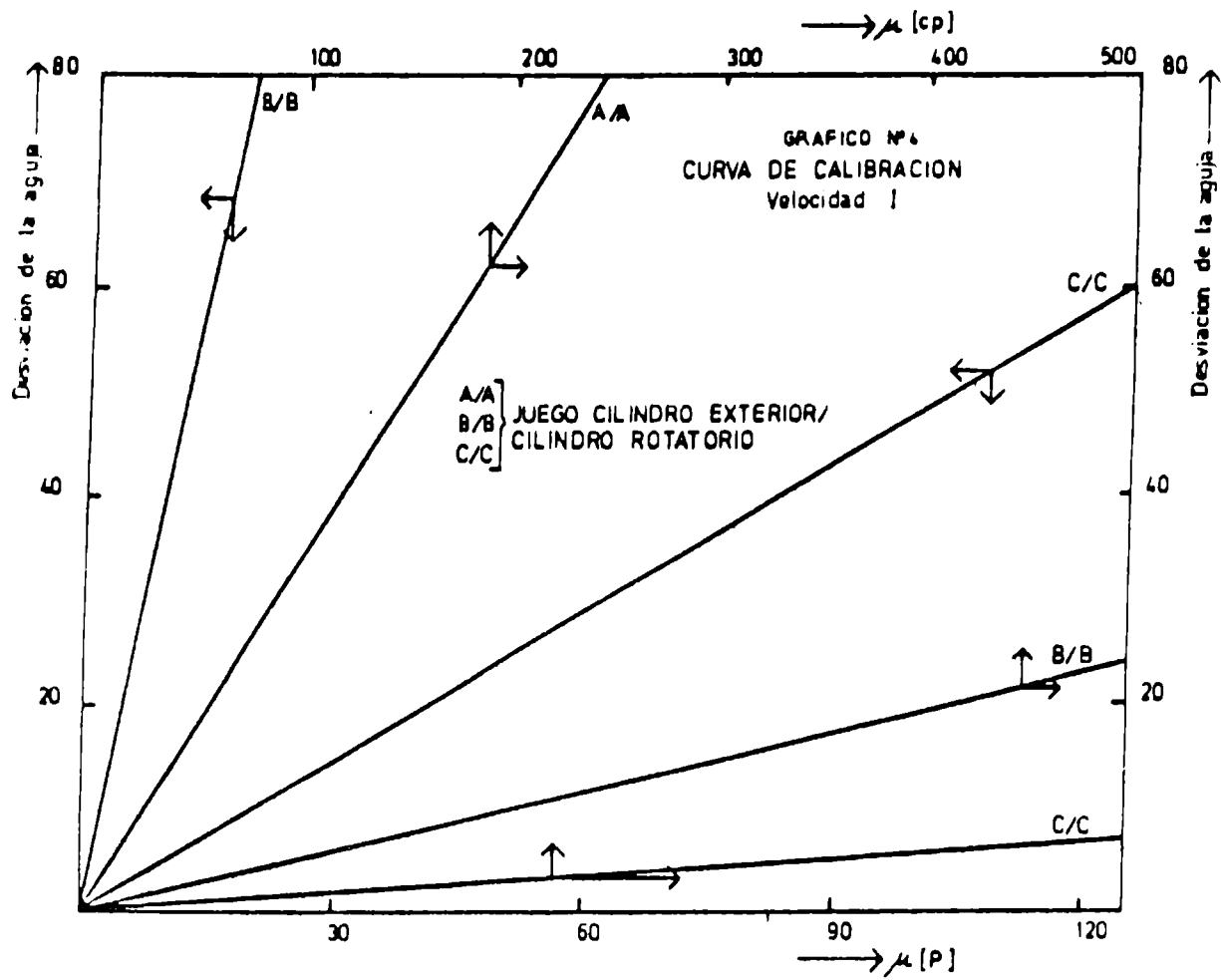
Los resultados obtenidos pueden considerarse como satisfactorios y las curvas de calibración obtenidas responden a la linealidad esperada para líquidos newtonianos.

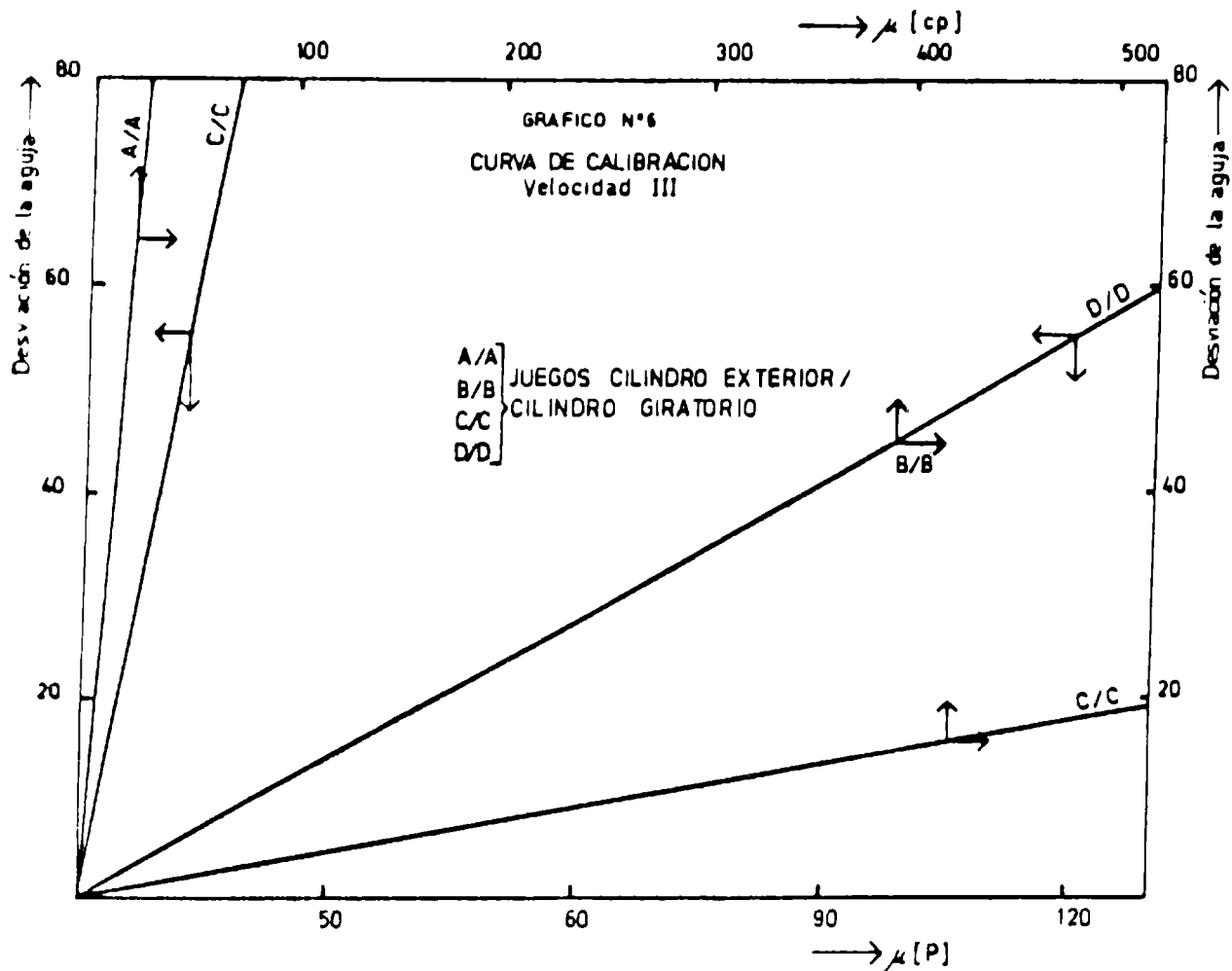
La recalibración con los fluidos elegidos no presenta ningún tipo de inconveniente hasta un valor de 6 Poise (calibración con glicerol). Para viscosidades mayores (calibración con "standoil") es necesario contar con un equipo calibrado para la medición de la viscosidad de cada muestra. Un factor muy importante, durante las determinaciones, es el estricto control de la temperatura de trabajo.

TABLA IV  
DEFLEXIONES DE LA AGUJA DEL VISCOSÍMETRO PARA DIFERENTES JUEGOS DE CILINDROS Y VELOCIDADES ANGULARES

Viscosidad	Deflexiones de la aguja (divisiones de la escala)											
	Juego A/A			Juego B/B			Juego C/C			Juego D/D		
	III	II	I	III	II	I	III	II	I	III	II	I
6,82 cP	25,6	9,0				1,2				0,2		
15,35 cP	46,2	15,2		5,0	2,1	2,0				1,0		
26,60 cP		22,5	7,5	7,9	2,5	1,0				1,2		0,8
50,34 cP		46,8	17,5	23,0	5,5	3,5				1,1		0,5
120,25 cP			42,5	15,0	14,0	5,5				4,5		2,5
192,55 cP			63,0	20,0	24,0	8,0				6,0		3,1
408,09 cP					54,0	20,5						2,5
482,80 cP						19,3				23,0		7,5
592,92 cP												
7,888 P						37,0				34,2		3,5
8,225 P										38,1		3,0
11,010 P						49,2				52,2		
26,560 P												13,2
46,060 P												22,0
68,640 P												27,0
82,800 P												47,0
124,130 P												62,0

III, II y I corresponden a las diferentes velocidades del viscosímetro






---

REFERENCIAS

---

- (<sup>1</sup>) Beefermen, H. y Bergren, D.- Practical application of rheology in the Paint Industry. J. Paint Techn., 38 (492), 9, 1966.
- (<sup>2</sup>) Gardner, H. y Sward, G.- Paint Testing Manual. ASTM Special Technical Publication. 13th Ed., 1972.
- (<sup>3</sup>) Patton, T.- Paint Flow and Pigment Dispersion. 2nd. Ed., J. Wiley & Sons, N. Y., 1978.
- (<sup>4</sup>) Nylén, P. y Sunderland, E.- Modern Surface Coatings. 1st. Ed., Intersc. Publ., N. Y., 1965.
- (<sup>5</sup>) Eppretch, A.- Struktur. Viscometer T y P-SVK (Folleto de uso).
- (<sup>6</sup>) Chem. Inst. Dr. Eppretch, A.G.Ltd.- Drage Viscometer. Folleto Drage, 15-XII, 51, Suiza.

- (<sup>7</sup>) Eppretch, A.- Kolloid Zeitschrift, 145 (2), 116, 1956.
- (<sup>8</sup>) Hodgman, C. D.- Handbook of Chemistry and Physics.
- (<sup>9</sup>) Del Amo, B.- Fundamentos y Aplicaciones de la Reología en Pinturas. CIDEPINT-Anales, 233-257, 1981.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Licenciado J. Gainza y al CETMIC las facilidades y asesoramiento para el uso del Haake Rotovisco, y al Ing. Quím. J. J. Caprari y Lic. en Quím. S. Allende, por la colaboración prestada durante la realización de este trabajo.

APLICACION DE LA COMPUTACION AL REORDENAMIENTO DE TAREAS  
EJEMPLO DEL CONTROL DE SUBREDES EN LA CONSTRUCCION NAVAL

JUAN J. CAPRARI (\*), JORGE G. ARELLANO (\*\*), JORGE F. MEDA (\*\*\*)  
Y MONICA P. DAMIA

- \* Responsable del Area Propiedades Protectoras de Películas de Pinturas del CIDEPINT y Miembro de la Carrera del Investigador Científico del CONICET
- \*\* Jefe de Programación y Control de Operaciones, Departamento Construcciones Mercantes, Astilleros y Fábricas Navales del Estado (AFNE S.A.)
- \*\*\* Profesional adjunto del CONICET; Sector Computación, CIDEPINT



---

## SUMMARY\*

---

The application of the net theory to operation analysis problems allow to display the projects' flow chart, making possible the optimization in task assignment and the employ of resources.

The use of these methods was started by Keller and Walker; they created for Dupont the Critical Path Planning and Scheduling, which was called CPM in short.

Almost at the same time, the PERT method (Progress Evaluation and Review Technique) was developed and made operational by the Naval Special Projects, employing it for the Polaris project.

Starting from this, a large number of methods are developed such as Roy, MCX, Manpower Scheduling, etc. Today these methods are widely known and employed in both industrial and development communities.

The profit of systems which apply these methods can be contained in the following concepts related to the above mentioned areas, since the ideas may be used in more than one field.

### Management Branch:

- a) Shows the critical stages of a project.
- b) Shows the probable length of time of the project.
- c) Allows the analysis of the alternative projects.

### Project Branch:

- a) Supplies the coordination between tasks.
- b) The use of a net and a computer procedure cuts down the number of errors.
- c) Provides the coordination between requirements and resources.

### Executive and Control Branch:

- a) Allows the organization of a schedule including dates of beginning and ending of each task.
- b) Gives the real influence of a delay produced by a certain task.
- c) Permit to assign more resources to critical tasks.

This paper deals with the application of minicomputers for tasks reordering and gives a practical example applied to

*the Naval Industry.*

---

\* Caprari, J. J., Arellano, G., Meda, J. F. & Damia, M.- Computational tasks arrangement; application to naval industry projects. CIDEPINT-Anales, 1984, 119-143.

---

## INTRODUCCION

---

La aplicación de la teoría de redes al análisis de operaciones permitió la representación y el ordenamiento de proyectos, posibilitándose la optimización en la asignación de tareas y uso de recursos.

La utilización de estas técnicas fue iniciada por Keller y Walker en 1957, realizando para Dupont el "Critical Path Planning and Scheduling", que en forma abreviada fue denominado CPM y traducido como *método del camino crítico*. Casi en forma paralela se desarrolló el método PERT (Progress Evaluation and Review Technique), que puso a punto la Naval Special Projects Office junto con dos empresas privadas, y que fue utilizado para el control del Proyecto Polaris.

Los éxitos logrados en el ordenamiento de problemas y planeamiento mediante el empleo de los métodos indicados precedentemente hicieron desarrollar en Europa el sistema ROY (aplicado directamente a las operaciones de armamento de buques) y provocaron la aparición de gran número de técnicas afines, como MCX, Manpower Scheduling, etc. En la actualidad estas técnicas están ampliamente difundidas y son de uso casi obligado en la industria y en el área de desarrollo.

La efectividad de los sistemas que aplican camino crítico puede resumirse en conceptos que definen su utilidad para las diferentes áreas de un proyecto, aunque los conceptos que se expresan son comunes a más de un área (Tabla 1).

Existen proyectos en los cuales no interesa el incremento del costo que puede derivar de asignaciones de recursos o capital y donde siempre están disponibles los elementos necesarios para su realización, ya que el objetivo único a alcanzar es lograr *mínima duración*. Este es el caso típico de proyectos militares o de Defensa Nacional, como el Proyecto Polaris mencionado más arriba.

En los casos de objetivo único, puede postularse la existencia de un programa óptimo y si bien no son frecuentes en la industria, existen proyectos donde algunos factores los hacen comportarse como tales. En el ejemplo de aplicación que se presenta puede verse uno de estos casos, ya que en la construcción naval las multas por atraso en la fecha de entrega contractual puede significar importantes pérdidas para el astillero constructor. En consecuencia el factor tiempo tiene un gran peso en la evaluación total del proyecto.

En este trabajo se tratarán sólo los casos citados, es de-

TABLA 1  
UTILIDAD DEL EMPLEO DE LOS METODOS DE PLANIFICACION POR CAMINO CRITICO EN LAS DIFERENTES AREAS DE UN PROYECTO

AREA DE DIRECCION:	<ul style="list-style-type: none"> <li>a) Muestra de las etapas realmente criticas de un proyecto</li> <li>b) Permite discernir en forma racional la duracion probable del proyecto</li> <li>c) Facilita la consideración de proyectos alternativos</li> </ul>
AREA DE PROYECTO:	<ul style="list-style-type: none"> <li>a) Posibilita encontrar puntos afines que simplifiquen la coordinación entre tareas</li> <li>b) Compatibiliza los requerimientos técnicos con las posibilidades económicas de un proyecto</li> <li>c) Acelera la planificación y disminuye los errores e empleo de una red y un procedimiento de computación</li> </ul>
AREA DE EJECUCION Y AREA DE CONTROL DE GESTION:	<ul style="list-style-type: none"> <li>a) Permite disponer de un calendario con la fecha de iniciación y de terminación de cada actividad</li> <li>b) Aierta sobre eventuales demoras, permitiendo tomar a tiempo decisiones para anular o reducir al mínimo su incidencia en el tiempo total de ejecución del proyecto</li> <li>c) Determina la verdadera repercusión de eventual atraso producido en una tarea dada sobre la duración final del proyecto</li> <li>d) Posibilita destinar mayores recursos técnicos, humanos y económicos a las actividades con menos margen</li> </ul>

cir se presentará el uso de redes aplicado a problemas de reordenamiento, dejándose para un tratamiento posterior los casos en que existen múltiples objetivos a alcanzar, como costo mínimo, necesidad de equilibrar la curva de carga de los diversos recursos empleados, etc. La multiplicidad de objetivos y las restricciones que aparecen en este tipo de problema, hace que muchas veces no sea posible obtener una única solución óptima, lográndose solamente programaciones aceptables.

El sistema de programas desarrollados trabaja sobre técnicas y métodos suficientemente conocidos y un objetivo fundamental es el de proveer a la pequeña y mediana industria de los lineamientos generales para el desarrollo de sus propios programas. También pueden ser aplicados a la resolución y control de subredes de mayor volumen.

En la industria de la pintura y revestimientos protectores, su aplicación se realiza con el objeto de mejorar la eficiencia del sector producción y también en las empresas dedicadas a la preparación de superficies y aplicación de pinturas, para un mejor aprovechamiento de los recursos técnicos y económicos involucrados (1).

Aún cuando el ejemplo utilizado no contempla la problemática directa de las operaciones mencionadas precedentemente, la red estudiada puede ser aplicada a una gran cantidad de casos de igual magnitud, independientemente del tipo de trabajo que realice la empresa.

---

## TEORIA

---

Si se considera un conjunto de puntos distintos y numerables, llamados vértices, que están totalmente unidos por líneas orientadas denominadas arcos, la estructura considerada forma entonces una RED (2).

La orientación de los arcos significa que el tránsito entre vértices se realiza en un solo sentido. Otra característica es que a un vértice pueden llegar o salir cualquier número entero y positivo de arcos y que cualquier arco puede salir o llegar al mismo vértice.

Las redes pueden representar estructuras tan diversas entre sí como un sistema de caminos o calles, un sistema o circuito eléctrico, un grupo humano con sus interrelaciones, la circulación de información en un sistema, la evolución de poblaciones, la relación de parentesco en una familia, las reglas de algunos juegos, las ta-

reas de montaje, operación y mantenimiento de una fábrica, un proyecto de investigación, etc.

Mediante redes se pueden describir algunas relaciones de interés en un sistema real, para el cual se admite que la representación del mismo por vértices y arcos es totalmente adecuada, por lo menos con respecto a las propiedades a considerar.

La posibilidad de representar sistemas diversos por este medio lleva a acotar el campo a tratar en este trabajo, el que se circunscribirá a los problemas de estudio y control de alguna tarea de producción, operación o proceso, tratándose el mismo sólo en su faz ordenamiento.

En la descripción por redes a emplear, cada vértice corresponderá a una actividad o procedimiento, pudiendo corresponder a un grupo de éstos según el grado de definición requerido para el modelo.

Para un grupo determinado, con  $n$  actividades, se definen dos adicionales: la *actividad 1*, que es la *orden de comienzo*, y la *actividad  $n + 2$* , que es el *fin del proyecto*. Entre ellas se distribuye todo el conjunto de actividades, unidas estas por arcos, que representan la serie de condiciones a que están limitadas, es decir que estos arcos o ligaduras constituyen la formulación analítica de las exigencias del proyecto.

Retomando el concepto de redes, se tiene que este conjunto de vértices verifica una ley de correspondencia que está dada por los arcos. Así, en la red representada en la figura 1, la ley de

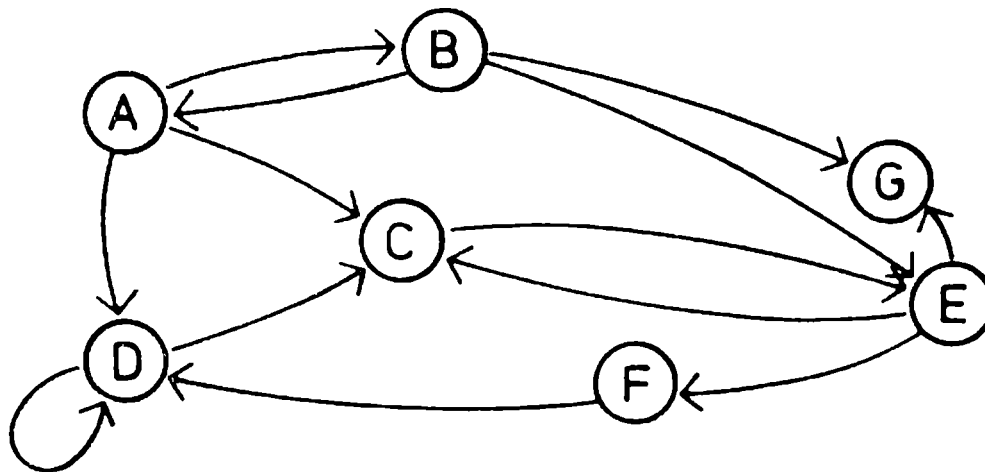


Figura 1.- Representación gráfica de una red

correspondencia está dada por:

$$\tau_A = \{B, C, D\}$$

$$\tau_B = \{A, E, G\}$$

$$\tau_C = \{E\}$$

$$\tau_D = \{C, D\}$$

$$\tau_E = \{C, F, G\}$$

$$\tau_F = \{D\}$$

$$\tau_G = \{\phi\}$$

De esta manera, puede definirse una red como la aplicación de un conjunto en sí mismo.

La red queda definida en dos formas: si se indica el conjunto de vértices con  $X$  y la ley de correspondencia con  $\tau$ , la notación será  $G = (X, \tau)$  o usando el conjunto de arcos  $A$  y designando el conjunto de vértices  $V, C = (A, V)$ .

Los conceptos que interesan en el desarrollo de programas de camino crítico son los que se enumeran y discuten a continuación.

### *Vértices adyacentes*

Dos vértices  $X_i, X_j$  son adyacentes si son distintos y si existe un arco tal que  $A = (X_i, X_j)$  o bien  $A = (X_j, X_i)$ . Es el caso de los vértices  $A, B$  de la figura 1.

### *Red asimétrica*

Una red  $G = (X, V)$  es asimétrica si se verifica que:

$$\forall x_i, \forall x_j : (x_i, x_j) \in V \Rightarrow (x_j, x_i) \notin V$$

Debe observarse que en una red asimétrica, por definición, no pueden existir lazos (como en el vértice  $D$ ) y entre cada par de vértices sólo puede haber un arco. Esta es una de las condiciones para que una red describa una secuencia de tareas susceptibles de ser tratadas como un problema de reordenamiento, ya que en una red que no sea asimétrica podría volverse a iniciar una tarea ya terminada (vértices  $A, B$ , figura 1).

### *Camino*

Un camino es una secuencia de arcos tal que el extremo terminal de uno coincide con el extremo inicial del siguiente. Obviamente, en programación por camino crítico, sólo pueden existir caminos finitos. Se designa un camino por los vértices que comprende y su longitud está dada por el número de arcos que contiene. Así, en la figura 1, el camino  $A, B, E, F$  es de longitud 3. Como en

programación por camino crítico el valor de los arcos corresponde al lapso transcurrido entre el inicio de una actividad y el inicio de la siguiente, la longitud del camino es la suma de los valores asignados a los arcos.

### *Circuito*

Es un camino finito  $(V_1, V_2, \dots, V_k)$  en el cual el vértice inicial  $V_1$  coincide con el terminal  $V_k$ . Así, el camino C,E,F,D,C es un circuito. En los casos a tratar como problema de reordenamiento, no pueden existir circuitos, ya que esto significaría que una actividad es precedente de sí misma. A los circuitos se los acostumbra a llamar "Loops" en el área de programación de tareas.

De lo mencionado precedentemente se desprende que una red que comprenda tareas a reordenar debe necesariamente ser antisimétrica, no contener circuitos y debe tener un sólo vértice inicial y un sólo vértice final.

### *Camino crítico*

Si se considera la red representada en la figura 2, que podría corresponder a un proyecto donde los vértices (A, B, ..., F) corresponden a actividades, existe una actividad inicial A,

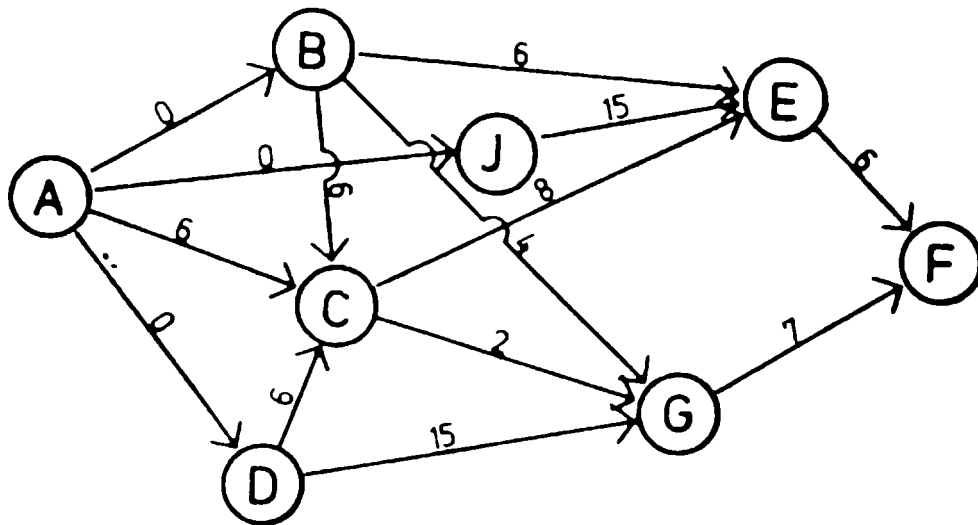


Figura 2.- Red correspondiente a un proyecto con indicación de los tiempos que median entre el inicio y el fin de actividades

que representa el inicio del proyecto y una final F, que correspon-

de al fin del mismo. En esta red se ha indicado sobre los arcos el tiempo que media entre las fechas de inicio de una actividad y la siguiente (en unidades temporales elegidas según el proyecto, p.ej. días, meses, etc.). Cuando el tiempo es cero, se está en presencia de tareas que pueden comenzar simultáneamente. Así se tiene la representación ROY de la red del proyecto, método desarrollado por astilleros y fábricas francesas bajo la dirección de B. Roy.

Si se considera nuevamente la red del ejemplo, en la que se han indicado los *tiempos mínimos* para llegar a los vértices, se tiene la figura 3.

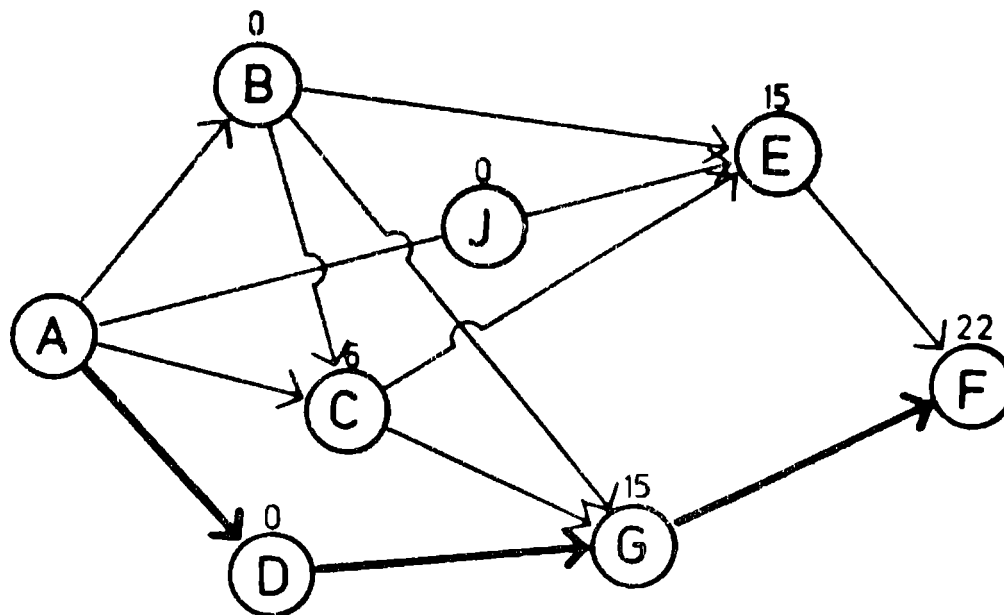


Figura 3.- Red correspondiente a un proyecto, con indicación de tiempos mínimos

Tomando como ejemplo el vértice E, al mismo se puede llegar por diferentes caminos, en los tiempos indicados A,B,C,E = 14; A,D,C,E = 14; A,J,E = 15; A,C,E = 14; A,B,E = 6. Entonces, seleccionando el camino de mayor duración, al vértice E se le asigna tiempo mínimo = 15.

Determinados los tiempos de esta manera, se obtiene el tiempo total del proyecto, que es el que corresponde al vértice final. El camino más desfavorable está dado por las siguientes elecciones: si al vértice final F se llega desde el vértice E en 6 unidades y desde G en 7, se elige el camino F,G; si al G se llega desde D en 15 unidades y desde B en 4, se elige el camino G,D; si al D sólo se accede desde A, se elige el camino D,A.

El camino A,D,G,F = 22 (figura 3, trazo grueso) corresponde entonces a la *situación más desfavorable* de todos los caminos po-

sibles de A a F (los otros caminos son: A,B,C,E,F = 20; A,B,E,F = 12; A,C,E,F = 20; A,D,C,E,F = 20; A,J,E,F = 21; A,B,G,F = 11; A,B,C,G,F = 15; A,C,G,F = 15; A,D,C,G,F = 15).

Este camino más desfavorable se denomina *camino crítico* y todas las actividades que lo conforman se denominan *actividades críticas*, ya que cualquier retraso en las mismas atrasará la totalidad del proyecto, por lo que estas tareas deben vigilarse cuidadosamente. Debe decirse que puede existir más de un camino crítico, aunque obviamente con la misma longitud.

### *Tiempo medio*

La suposición de que el tiempo que corresponde a la ejecución de una tarea se cumplirá exactamente es poco realista, por lo que conviene utilizar el tiempo medio <sup>(3)</sup>.

La definición de éste depende de la definición que se adopte para el cumplimiento de las tareas y, en general, se utiliza la distribución beta de Euler, que está dada por:

$$\text{Beta (a,b) } t = \int_0^t t^{a-1} (1-t)^{b-1} dt$$

Pocas veces el tiempo necesario para realizar una tarea es perfectamente conocido y lo más frecuente es que sólo se disponga de una estimación del mismo. En ese caso existe el criterio de considerar una *duración optimista* que es la que tendría la actividad si el proyecto funcionara correctamente y no mediaran inconvenientes, y una *duración pesimista*, que corresponde al caso en que se presenta la máxima cantidad de inconvenientes. La *duración más probable* corresponde a la que tendría la actividad si los inconvenientes que se presentasen en el proceso estuvieran dentro de lo considerado como "normal" <sup>(4)</sup>

Adoptados estos criterios puede estimarse la *duración media* o *tiempo medio* mediante la expresión:

$$\bar{d} = \left( \frac{d_o + 4 d_m + d_p}{6} \right)$$

y su varianza:

$$s^2 = \left( \frac{d_p - d_o}{6} \right)^2$$

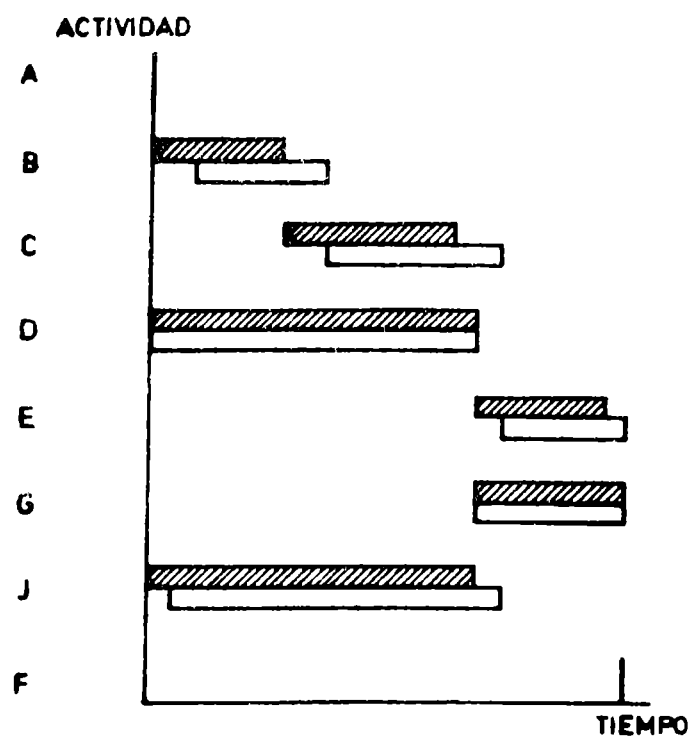
donde:  $\bar{d}$  duración media  
 $d_o$  duración optimista  
 $d_m$  duración más probable  
 $d_p$  duración pesimista  
 $s^2$  varianza

Es evidente que de la exactitud de la estimación de estos valores depende todo el cálculo posterior, por lo que debe extremarse el cuidado por parte de los especialistas en el tema en la elección del mismo. La definición de la varianza de cada tarea y su propiedad aditiva permite hallar la varianza total del proyecto.

### *Márgenes de actividad*

En la red del ejemplo se diferencian las tareas críticas A, D, G, F (figura 3), donde no existe posibilidad de cambiar la fecha de iniciación o extender su duración más allá de lo asignado sin dilatar el tiempo de ejecución del proyecto.

Las tareas no críticas disponen de cierta tolerancia en cuanto a fecha de comienzo. Esta situación puede visualizarse utilizando un diagrama de barras tal como se muestra en la figura 4.



*Figura 4.- Diagrama de barras que permite visualizar la duración de cada tarea*

En el diagrama mencionado se ha señalado con barras rayadas la posición en el tiempo de las actividades que corresponderían a la situación en que cada actividad se ha iniciado en la fecha mínima posible.

Las barras vacías señalan que cada actividad ha comenzado en la fecha máxima posible. Por ejemplo, la actividad E puede iniciarse entre el comienzo de la barra rayada y el comienzo de la barra vacía.

Esta situación indica la existencia de un margen en el inicio de una actividad. Debe tenerse en cuenta que las actividades corresponden a un camino y, por lo tanto, el margen de cada una depende de las posiciones de las actividades anteriores y posteriores.

Entonces, si se considera una actividad  $i$  en particular, su precedente y la siguiente, todas las posibilidades de márgenes se

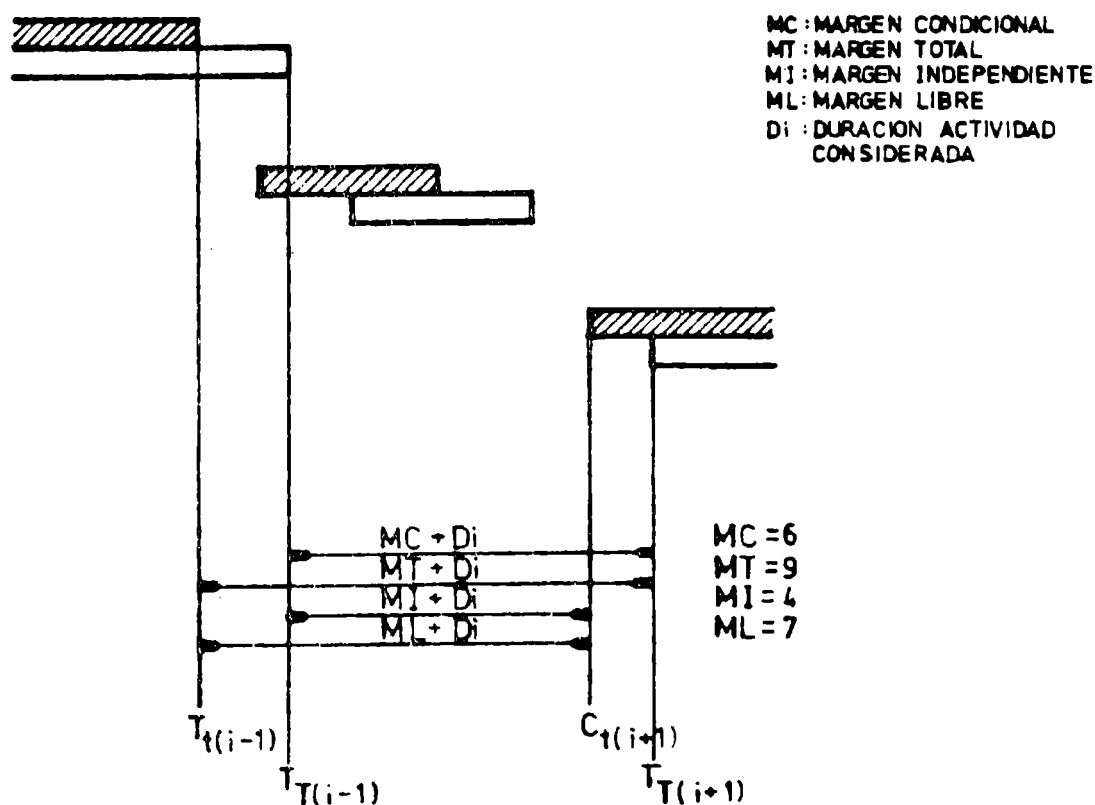


Figura 5.- Representación gráfica de los márgenes de la actividad  $i$

pueden ver en la figura 5. Dicha actividad puede realizarse dentro de los intervalos indicados en la Tabla II.

El conocimiento de los márgenes disponibles es útil en el caso de presentarse inconvenientes en la ejecución de algunas actividades durante el curso del proyecto, ya que permite conocer el tiempo que puede atrasarse una actividad sin influir en la duración total del mismo.

TABLA II

RESUMEN DE LOS INTERVALOS POSIBLES DE LA ACTIVIDAD  $i$

INTERVALO (1)	MARGEN (1 - di)	DESIGNACION
$C_T(i + 1) - T_T(i - 1)$	6	Condicional
$C_t(i + 1) - T_t(i - 1)$	4	Independiente
$C_T(i + 1) - T_t(i - 1)$	9	Total
$C_t(i + 1) - T_T(i - 1)$	7	Libre

Clave de la tabla:  $D_i$ , duración actividad considerada;  $C_t$ , comienzo temprano;  $C_T$ , comienzo tardío;  $T_t$ , terminación temprana;  $T_T$ , terminación tardía

La existencia de márgenes da flexibilidad al inicio de tareas no críticas; no obstante debe tomarse la actitud de no utilizarlos sino como recurso extremo ya que si se emplea, por ejemplo, el margen total para todas las actividades, ello atrasará indefectiblemente todo el proyecto.

---

## DESCRIPCION DEL SISTEMA

---

Cuando se diseña un sistema de computación, uno de los primeros puntos a tener en cuenta es la capacidad de memoria central disponible para contener los programas y realizar el proceso, dado que las memorias centrales de las pequeñas computadoras son muy limitadas, si se deja de lado la posibilidad de que esta posea memoria virtual.

En la implementación del sistema que se describe se partió de la base de que éste pudiera ser usado por minicomputadoras, con una memoria mínima de 24 kbytes y que pudiera resolver redes tales que si  $m$  son las actividades y  $n$  el máximo de precedentes que éstas pueden tener, el producto  $m.n$  sea menor o igual a 4500. Estas limitaciones fueron impuestas con el objeto de hacer el sistema adaptable a las posibilidades de la pequeña y mediana industria.

Las características de diseño señaladas hace que para el tratamiento de los datos se hayan seleccionado los algoritmos adecuados para permitir un mejor uso de la memoria, previendo que en algunos casos se alargará el tiempo del proceso.

### *Ordenamiento de datos*

Si bien los datos referentes a las actividades pueden ingresarse al sistema mediante el programa correspondiente, es conveniente presentarlos en una forma que permita su verificación. Se los traslada a una planilla (figura 6) con rectángulos, en los cuales se indica la actividad considerada, un número o código que servirá como segunda identificación y la duración de la actividad, en unidades temporales. Cada uno de los rectángulos se une con flechas al o a los rectángulos a los que está vinculado.

Esta presentación de datos permite la visualización de toda la red, facilitando la revisión del orden de todas las actividades. Una vez que la red es aprobada por el conductor del proyecto, los datos se vuelcan en planillas donde a cada actividad corresponde una descripción, un código y las duraciones optimista, pesimista

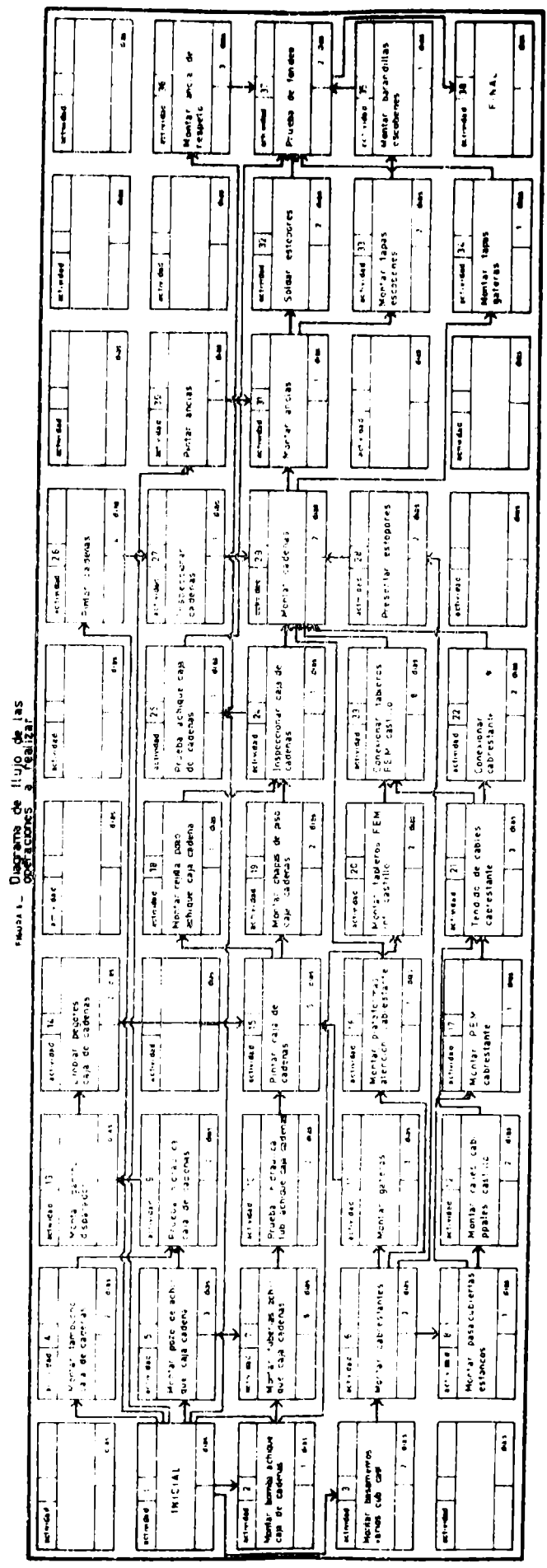


Figura 6.- Diagrama de flujo de las operaciones a realizar

y más probable, de acuerdo con la descripción que se realizó precedentemente. El programa trabajará sólo con la duración media y calculará la varianza.

Otro dato necesario son las actividades precedentes, que se indican sólo por el código y plazo de las mismas. El plazo es necesario establecerlo debido a que algunas tareas podrían comenzar-se sin haberse completado totalmente la actividad o actividades precedentes.

### *Ingreso de datos*

El programa de ingreso de datos permite que las actividades sean introducidas en cualquier orden a los efectos de facilitar el uso del mismo, evitando así la rigidez que puede presentar un programa que no admita una opción de esta naturaleza. Tal posibilidad exige un reordenamiento posterior al ingreso, donde se verifica si se han introducido por error algunos circuitos, es decir caminos donde el vértice inicial coincide con el final. La existencia de un circuito quita sentido al problema, ya que una actividad no puede ser precedente de sí misma. Esta operación es de suma utilidad ya que detecta el circuito e imprime las actividades que contiene, a efectos de corregir el error introducido (Tabla III).

Los datos ingresados llenan una matriz, que en el programa implementado tiene 150 filas y 30 columnas. Cada fila corresponde a una actividad, estando las columnas dedicadas a contener los siguientes datos: duración de la actividad, actividades precedentes, y en las dos últimas columnas las posiciones de un archivo externo (Floppy Disk), en los que se encuentran los plazos de dichas actividades precedentes.

Esta disposición indica que el programa se limita a 150 actividades que pueden tener hasta un máximo de 27 precedentes, siendo estas dimensiones adecuadas para programas aplicados a la pequeña y mediana industria o para subredes de la gran industria, como ocurre en el caso que se ejemplifica.

El uso total de memoria entre los programas correspondientes y la matriz de datos no supera los 24 kbytes de memoria usuaria, lo que indica que con las minicomputadoras que son de uso común en la actualidad y cuya memoria central es del orden de los 64 kbytes, la cantidad de actividades a tratar puede ser sustancialmente mayor.

Sobre los datos ingresados, el sistema realiza un análisis de coherencia que involucra tres aspectos. El primero es que la red debe estar conectada, es decir que no pueden existir actividades que no tengan precedentes a excepción de la inicial; este

caso es detectado directamente en el ingreso de datos. El segundo caso a tener en cuenta es que toda actividad debe ser precedente de otra, salvo la final. Por último, el tercer caso es la detección de circuitos y esto se realiza durante la ejecución de la subrutina de reordenamiento.

Puede ser necesario también modificar los datos ingresados, ya sea por errores introducidos en la duración de las actividades (que sólo se manifestarán al finalizar el proceso), la introducción de "loops" que sean detectados por el sistema o por otras causas, como podría ser la modificación parcial de la red. Los datos ingresados pasan a un archivo modificable a través de opciones del sistema, desde donde son extraídos por éste para su proceso.

El proceso de estos datos comprende dos pasos: el primero permite disponer las tareas en una secuencia que corresponda a uno cualquiera de los caminos posibles (y es realizado por la subrutina de reordenamiento) y el segundo es la determinación del camino crítico y la impresión del calendario de trabajo (que es realizado por la subrutina de cálculo).

#### *Subrutina de reordenamiento*

Luego del ingreso de datos se realiza el proceso de reordenamiento; éste dispone cada tarea, desde la inicial hasta la final de tal manera que para una tarea E, todas sus precedentes (A, B, C, D) estén ubicadas antes que la considerada. Esto es equivalente a disponer las tareas en el orden correspondiente a alguno de los caminos posibles, lo que implica que si el proyecto contiene circuitos o si existe alguna actividad (con excepción de la inicial) que no sea precedente de otra, el reordenamiento no sería posible. En el primer caso, la subrutina entraría en un "loop" y en el segundo el sistema concluiría en una actividad que no es la final.

La subrutina de reordenamiento detecta la existencia de circuitos debido a que en tal caso una actividad es reordenada repetidamente a la misma posición. El reordenamiento no se detiene y la subrutina continúa imprimiendo las actividades que se están procesando (ya que estas configuran el "loop" hasta alcanzar la actividad que está siendo reubicada continuamente en el mismo lugar, momento en que se detiene. Esto permite una revisión de lo impreso y la corrección de los datos erróneos.

En caso de introducir por error actividades distintas de la inicial, sin precedentes, esto es detectado directamente por la rutina de ingreso.

Tabla III.- Planilla de ingreso de datos

ACTIVIDAD	CAPACIDAD	PRECEDENTES	PLAZO
1	0		
2	1	1	0
3	2	1	0
4	2	1	0
5	2	1	0
6	2	3	2
7	6	5	3
		2	1
9	1	6	2
9	2	4	2
		5	3
10	2	7	6
11	3	6	2
12	2	9	1
13	1	9	2
14	2	13	1
15	5	10	2
		14	2
		11	3
16	1	6	2
17	1	8	1
18	1	15	5
19	2	15	5
20	2	1	0
21	3	12	2
		17	1
22	2	21	3
23	0	20	2
		21	3
24	1	10	1
		13	2
25	1	24	1
26	4	1	0
27	1	26	4
28	2	6	2
29	2	24	1
		16	1
		23	0
		22	2
		28	2
		27	1
30	1	1	0
31	1	30	1
		29	2
32	2	31	1
33	2	31	1
34	1	29	2
35	1	33	2
36	3	1	0
37	2	36	3
		32	2
		34	1
		35	1
		25	1
38	0	37	2

TABLA IV  
 CALCULO DE LAS FECHAS MINIMA Y MAXIMA DE COMIENZO DE CADA ACTIVIDAD

Nuevo ordenamiento de la red	A	J	B	D	C	G	E	F
	A = 0 + 0		A = 0 + 0	A = 0 + 0	A = 6 + 0	B = 4 + 0	B = 6 + 0	G = 15 + 7
					D = 6 + 0	C = 6 + 2	C = 6 + 8	E = 15 + 6
						D = 15 + 0	J = 15 + 0	
<hr/>								
Fecha máxima de comienzo de la actividad	0	0	0	0	6	15	15	22
	B = 2 - 0	E = 16 - 15	G = 15 - 4	G = 15 - 15	G = 15 - 2	F = 22 - 7	F = 22 - 6	22
	J = 1 - 0		E = 16 - 6	G = 8 - 6	E = 16 - 8			
	C = 8 - 0		C = 8 - 6					
	D = 0 - 0							
<hr/>								
Fecha máxima de comienzo de la actividad	0	1	2	0	8	15	16	22
Actividad crítica	sf	no	no	sf	no	sf	no	sf

## *Cálculo del calendario de trabajo*

Una vez que los datos se encuentran ordenados mediante el programa de ingreso de datos y se ha verificado la coherencia de la información suministrada, éstos se envían a un archivo con el objeto de permitir la corrección o impresión de los datos originales mediante programas auxiliares. Realizada la verificación correspondiente, se vuelven a traer los datos a una matriz similar a la descripta precedentemente.

Con los datos dispuestos en dicha matriz, la primera operación es la determinación de *comienzo temprano de cada actividad*, que corresponde al *tiempo mínimo*, tal como se indica en la figura 5. El cálculo es sencillo y puede visualizarse en la Tabla IV. Suponiendo que las actividades del ejemplo son ordenadas de modo tal que cada una tenga sus precedentes colocadas en posiciones anteriores; la fecha mínima para comenzar la actividad A es 0 y las siguientes se calculan sumando para cada precedente su fecha mínima y el plazo de ejecución, tomando como valor final de fecha de comienzo temprano la correspondiente al dato mayor que se obtiene.

Para la determinación de *fecha máxima o comienzo tardío* de cada actividad, que corresponde al *tiempo máximo*, tal como se indica en la figura 5, se toma el valor de la actividad final de la tabla IV, ya que, dado que es una actividad crítica (es decir sin margen), su fecha máxima será igual a la fecha mínima calculada. Luego, procediendo en sentido inverso al anterior (desde  $F = 22$  hacia  $A = 0$ ), para cada una de las actividades que son precedentes a la considerada se resta de su fecha máxima el tiempo calculado para acceder a ella. En todos los casos se toma el menor valor obtenido.

Con estos datos se calcula el margen total y el libre para cada actividad, de acuerdo con la definición dada en el subtítulo correspondiente (Tabla II). A esta altura del cálculo ya se poseen todos los elementos necesarios y sólo falta reordenar las actividades por fecha mínima, lo cual se realiza mediante un programa diseñado a ese efecto.

Como operación final se imprimen los resultados; esta salida puede verse en la tabla V.

### *Ejemplo de aplicación*

Como ejemplo de aplicación, se seleccionó la instalación de los dispositivos de fondeo, que es una pequeña subred dentro del total de las tareas de alistamiento de un barco.

Tabla V.- Calendario de trabajo

ACTIVIDAD	DURACION	COMIENZO	TERMINACION	MARGEN-TOTAL	MARGEN-LIBRE	CAMINO CRITICO
		↓ - ↑	↓ - ↑			
1	1	0 - 0	0 - 0	0	0	CRITICA
2	1	0 - 2	0 - 2	2	2	
3	1	0 - 1	1 - 2	1	0	
4	1	0 - 4	1 - 5	4	1	
5	1	0 - 0	2 - 2	0	0	CRITICA
20	1	0 - 9	1 - 10	9	0	
26	1	0 - 14	3 - 17	14	0	
30	1	0 - 20	0 - 20	20	20	
36	1	0 - 22	2 - 24	22	22	
6	1	2 - 3	3 - 4	1	0	
7	1	3 - 3	0 - 0	0	0	CRITICA
9	1	3 - 6	4 - 7	3	0	
11	1	4 - 8	6 - 10	4	4	
27	1	4 - 18	4 - 18	14	14	
20	1	4 - 17	5 - 18	13	13	
16	1	4 - 10	4 - 10	14	14	
8	1	4 - 5	4 - 5	1	0	
13	1	5 - 8	5 - 8	3	0	
12	1	5 - 6	6 - 7	1	0	
17	1	5 - 7	5 - 7	2	1	
14	1	6 - 9	7 - 10	3	3	
21	1	7 - 8	9 - 10	1	0	
10	1	9 - 9	10 - 10	0	0	CRITICA
23	1	10 - 11	17 - 18	1	1	
22	1	10 - 17	11 - 18	7	7	
15	1	11 - 11	15 - 15	0	0	CRITICA
19	1	16 - 16	17 - 17	0	0	CRITICA
18	1	16 - 17	16 - 17	1	1	
24	1	18 - 18	18 - 19	0	0	CRITICA
25	1	19 - 24	19 - 24	5	5	
29	1	19 - 19	20 - 20	0	0	CRITICA
34	1	21 - 24	21 - 24	3	3	
31	1	21 - 21	21 - 21	0	0	CRITICA
32	1	22 - 23	23 - 24	1	1	
33	1	22 - 22	23 - 23	0	0	CRITICA
35	1	24 - 24	24 - 24	0	0	CRITICA
37	1	25 - 25	26 - 26	0	0	CRITICA
38	1	27 - 27	27 - 27	0	0	CRITICA

Las actividades comprendidas en el ejemplo y sus vinculaciones se indican en la figura 6. El calendario de trabajo está presentado en la Tabla V donde aparecen las fechas máximas y mínimas de comienzo y terminación, que no afectarán el tiempo total del proyecto, los valores correspondientes a margen total y margen libre, y las tareas señaladas como críticas.

Puede observarse que existen tareas con un margen muy grande para su realización y que por lo tanto no requieren una supervisión muy cuidadosa (actividad 28: presentar estopores), mientras que otras que no tienen las características de críticas dentro del calendario de trabajo, pueden llegar a esta condición en cualquier momento si no se vigila cuidadosamente su desarrollo (actividad 32: soldar estopores).

El reordenamiento por fecha mínima de comienzo permite seguir día a día el desarrollo del proyecto, facilitando la verificación de las actividades que deben comenzar en cada fecha, mientras que la suma de las varianzas de las actividades que están señaladas en el camino crítico (1, 5, 7, 10, 15, 19, 24, 29, 31, 33, 35, 37 y 38) informa de la fluctuación que puede tener la actividad final.

---

#### BIBLIOGRAFIA

---

- (<sup>1</sup>) Castellano Miranda, J. L.- Planificación del pintado de buques. Corrosión y Protección, 9 (1-2), 25, 1978.
- (<sup>2</sup>) Kaufman, A.- Métodos y modelos de la investigación de operaciones. Ed. CECSA, Buenos Aires, 1978.
- (<sup>3</sup>) Sylvester, G.- Investigación operativa. CID Editores. Buenos Aires, 1974.
- (<sup>4</sup>) Companys, R.- Planificación de proyectos. Ed. Limuza-Wiley, México, 1968.

INFLUENCIA DE LA VELOCIDAD DE DISOLUCION  
DEL LIGANTE SOBRE LA BIOACTIVIDAD DE LAS  
PINTURAS ANTIINCRUSTANTES

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

- \* Miembro de la Carrera del Investigador Científico del CONICET
- \*\* Responsable del Area Planta Piloto del CIDEPINT y Miembro de la Carrera del Investigador Científico del CONICET
- \*\*\* Director del CIDEPINT; Miembro de la Carrera del Investigador Científico del CONICET, de la Society for Underwater Technology (SUT), del Comité International Permanent pour la Recherche sur la Préservation des Matériaux en Milieu Marin (COIPM) y del Comité Argentino de Ingeniería de los Recursos Oceánicos (CAIRO)



---

## SUMMARY\*

---

Type and content of plasticizer are important variables in antifouling paints formulation. Plasticizer allows to control rosin dissolution rate in sea water and improves film flexibility and adhesion.

In previous researches a phenolic varnish was employed as plasticizer of WW rosin resin, and very good results were obtained in fouling control. This plasticizer requires a complicated preparation method to obtain products of similar characteristics.

For this reason, in this work different substitutes were used: chlorinated paraffin (42 per cent), coal tar-tung oil mixtures and oleic acid. Different rosin/plasticizer ratios were selected.

Cuprous oxide was the fundamental toxicant used in the samples prepared on laboratory scale, and calcium carbonate was employed as extender.

Properties of antifouling paints were determined by means of laboratory tests (flexibility, abrasion resistance) and by immersion in the natural environment (sea water). In the last case an experimental raft and a ship (tugboat) were employed. The raft was anchored at Belgrano's Harbour and the ship navigated during short periods in the South Atlantic Ocean and was anchored after that at the same port.

Fouling settlement in the experimental zone is of the seasonal type, with 3-4 months (summer) of high biological activity.

Raft painted panels were observed after 17 months of immersion; in all cases a good antifouling protection was observed. For a longer immersion period (31 months), samples formulated with chlorinated paraffin (rosin/plasticizer ratio 5/1, by weight), coal tar-tung oil (in different ratios) and oleic acid (4/1 ratio) showed good bioactivity, with fouling settlement rare or very rare.

The ship was observed after 18 months, when the test was concluded due to the necessity of emergency repairs. Painted patches showed no fouling fixation.

The different behaviour of experimental samples is related with the specific dissolution rate of the binders employed.

Films of high dissolution rate permit toxicant lixiviation

*in the necessary and lethal concentration to obtain good fouling control. In the case of paints formulated with binders of low dissolution rate, leaching of toxicant was reduced and settlement of organisms took place.*

*Results obtained on raft trials showed that for immersion periods over 20 months, this static test is very severe due to insoluble substances (rest of matrix or reaction products between paints and sea water), which remain in the film surface facilitating fouling fixation.*

\* del Amo, B., Giúdice, C. A. & Rascio, V.- Influence of WW rosin plasticization on antifouling paints bioactivity. CIDEPINT-Anales, 145-171, 1984.

---

## INTRODUCCION

---

En las pinturas antiincrustantes tipo matriz soluble, objeto de este estudio, son factores de fundamental importancia en su comportamiento en servicio aquéllos vinculados con las características físicas y químicas de la resina formadora de película (colofonia) y la selección del plastificante, por la influencia que éste tiene sobre la velocidad de disolución del ligante (1, 2) y en consecuencia sobre la posibilidad de liberación de los tóxicos. Por ese motivo es necesario establecer cuáles son los valores más adecuados para la relación resina colofonia/plastificante, a fin de obtener productos de buena bioactividad.

Es importante conocer también las propiedades de los diferentes tóxicos que pueden ser empleados en las formulaciones (3, 4, 5, 6). y precisar cuidadosamente la tecnología de elaboración, pues estos aspectos definen también el comportamiento de las pinturas (7).

Los estudios sobre problemas del "fouling" y de la corrosión marina realizados anteriormente en el CIDEPINT (8, 9, 10, 11, 12) han permitido desarrollar formulaciones eficaces elaboradas con diferente tipo de ligante, y cuya efectividad se manifiesta durante períodos prolongados, alcanzándose en algunos casos hasta 2 y 3 años de protección antiincrustante.

En las formulaciones de tipo oleorresinoso se han empleado como plastificantes, hasta el presente, barnices fenólicos, que proporcionan resultados muy satisfactorios. Sin embargo, requieren para su elaboración una técnica compleja y un cuidadoso control del proceso, de manera de obtener un producto final con composición, grado de saturación de la cadena hidrocarbonada y viscosidad similares.

El objetivo de este trabajo es lograr el reemplazo de dichos barnices por otras sustancias, sin que se produzca una disminución de las propiedades tóxicas y físico-mecánicas de la película de pintura antiincrustante.

---

## VARIABLES ESTUDIADAS

---

### TIPO DE PLASTIFICANTE

Se seleccionaron las siguientes sustancias: parafina clora-

da 42 por ciento, mezclas de coal tar-aceite de tung y ácido oleico.

La *parafina clorada* es inerte químicamente, pero compatible con la resina colofonia; es insoluble en agua pero soluble en los disolventes empleados en las pinturas. Se presenta con diferentes grados de cloración, lo que influye sobre sus propiedades físicas; los productos con bajo contenido de cloro son muy fluidos, incrementándose la viscosidad al aumentar el contenido de cloro, pudiendo llegar a un compuesto sólido. Con 42 por ciento de cloro se presenta como un líquido muy viscoso.

El *coal tar* es un material resinoso obtenido como residuo en la destilación de la hulla. Se trata de una mezcla compleja de hidrocarburos, con pequeñas cantidades de sulfuros orgánicos y compuestos nitrogenados. Dentro de los hidrocarburos predominan los aromáticos, con proporciones menores de alifáticos y nafténicos. El color, casi negro, se debe a la presencia de partículas de carbón en estado coloidal, formadas por degradación térmica.

El *aceite de tung* es un aceite vegetal de tipo secante, constituido fundamentalmente por glicéridos del ácido eleosteárico (73-88 %), con pequeñas proporciones de glicéridos de los ácidos linoleico (2-3 %) y oleico (6-12 %), y también de ácidos grasos saturados. Por la presencia de tres dobles ligaduras conjugadas en la cadena hidrocarbonada del ácido eleosteárico (C<sub>18</sub>), muy reactivo, el aceite de tung polimeriza y seca muy rápidamente.

El *ácido oleico* es también un ácido graso de 18 átomos de carbono, pero cuya cadena hidrocarbonada posee una sola doble ligadura; por ello no presenta características secantes. Se encuentra en forma de glicérido en la mayor parte de los aceites vegetales, particularmente en el aceite de oliva, del cual es el principal constituyente.

Finalmente, se utilizó como referencia comparativa un *bar-niz fenólico* preparado con un standoil de lino de 60 poise y resina fenólica modificada (relación en peso 2/1).

#### RELACION RESINA COLOFONIA/PLASTIFICANTE

Con el objeto de obtener muestras con diferente velocidad de disolución de ligante, se seleccionaron distintas relaciones resina/plastificante.

En la Tabla I, donde se indica la composición de las diferentes muestras de pintura elaboradas, puede observarse que las muestras 1 a 4, donde se emplea parafina clorada, poseen un contenido decreciente de plastificante (2/1, 3/1, 4/1 y 5/1, en peso). En las pinturas 5 a 12 se emplearon mezclas de colofonia con coal tar-aceite de tung en las mismas relaciones que para el caso anterior; las muestras se duplicaron empleando dos relaciones coal

tar-aceite de tung (1/1 y 3/1). Las pinturas 13 a 16 corresponden a relaciones resina colofonia/ácido oleico 2/1, 3/1, 4/1 y 5/1, también en peso. Finalmente, las muestras 17 y 18, que se han empleado como referencia, poseen relaciones colofonia/barniz fenólico 3/1 y 5/1 en peso, respectivamente.

---

## FORMULACIONES EXPERIMENTALES

---

En las formulaciones antiincrustantes diseñadas se consideraron las variables tipo de toxico, tipo de extendedor, relación tóxico/extendedor y aditivos (Tabla I).

### TIPO DE TOXICO

Como *tóxico fundamental*, al igual que en experiencias anteriores, se seleccionó el óxido cuproso, de amplio espectro letal, y cuyo costo puede estimarse como razonable comparado con otros productos. Las muestras se formularon con 25 por ciento de este compuesto, calculado en peso sobre la pintura, es decir corresponden al tipo de mediano contenido. Para la elección de esta cantidad de tóxico se tuvo en cuenta el resultado de experiencias previas, en las que quedó demostrado que representa un adecuado compromiso entre durabilidad (bioactividad) de la pintura en servicio y costo.

La acción biocida del óxido cuproso fue complementada utilizando óxido de cinc como *tóxico de refuerzo* (en proporción de 10 por ciento con respecto al tóxico fundamental). El empleo de óxido de cinc está limitado por su reactividad frente al vehículo de las pinturas antiincrustantes.

### TIPO DE EXTENDEDOR

Como extendedor se empleó carbonato de calcio natural (tiza), con un alto contenido de material silíceo. También en este caso estudios previos demostraron que este compuesto se solubiliza e hidroliza adecuadamente en contacto con el agua de mar, lo que favorece la acción antiincrustante de la pintura. Contribuye además a obtener un volumen de sólidos apropiado y reduce el costo final.

Durante la elaboración de las pinturas debe controlarse la reacción que se produce entre la colofonia y el carbonato de cal-

TABLA I  
COMPOSICION DE LAS PINTURAS ANTIOXIDANTES EN PESO (g/100 g)

Pintura.....	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Oxido cuproso.....	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
Oxido de cinc.....	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Carbonato de calcio.....	19,1	19,1	19,1	19,1	19,1	19,1	19,1	19,1	19,1
Estearato de aluminio.....	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4
Resina colofonia (Rosin WW).....	18,0	19,8	21,6	24,0	18,0	18,0	19,8	19,8	21,6
Parafina clorada 42 %.....	9,0	6,6	5,4	4,8	--	--	--	--	--
Coal tar.....	--	--	--	--	4,5	6,8	3,3	5,0	2,7
Acete de tung.....	--	--	--	--	4,5	2,3	3,3	1,7	2,7
Acido oleico.....	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Barniz fenolico (sólidos).....	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Tolueno/xileno.....	23,0	23,6	23,0	21,2	--	--	--	--	--
Tolueno/aguarrás mineral.....	--	--	--	--	23,0	22,9	23,6	23,5	23,0

Pintura.....	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Oxido cuproso.....	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
Oxido de cinc.....	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Carbonato de calcio.....	19,1	19,1	19,1	19,1	19,1	19,1	19,1	19,1	19,1
Estearato de aluminio.....	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4
Resina colofonia (Rosin WW).....	21,6	24,0	24,0	18,0	19,8	21,6	24,0	19,8	24,0
Parafina clorada 42 %.....	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Coal tar.....	4,1	2,4	3,6	--	--	--	--	--	--
Acete de tung.....	1,3	2,4	1,2	--	--	--	--	--	--
Acido oleico.....	--	--	--	9,0	6,6	5,4	4,8	--	--
Barniz fenolico (sólidos).....	--	--	--	--	--	--	--	6,6	4,8
Tolueno/xileno.....	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Tolueno/aguarrás mineral.....	23,0	21,2	21,2	23,0	23,6	23,0	21,2	23,6	21,2

calcio, y que conduce a la formación de resinatos. El contenido de carbonato de calcio de las muestras preparadas fue aproximadamente 19 por ciento sobre la pintura (7-8 por ciento sobre película seca).

#### RELACION TOXICO/EXTENDEDOR

Se seleccionó una relación entre los pigmentos tóxicos (óxido cuproso y óxido de cinc) y extendedor de 1/0,70 en peso, teniendo en cuenta resultados de ensayos en balsa realizados anteriormente.

#### ADITIVOS

Es importante en la preparación de una pintura antiincrustante la selección del *agente antisedimentante*, ya que el mismo debe otorgar adecuada estabilidad en el envase. Debe tenerse en cuenta en relación con este punto el elevado peso específico del óxido cuproso (6,1 g/cm<sup>3</sup>).

Como *agente mateante*, a fin de obtener una adecuada reducción del brillo de la película, se empleó estearato de aluminio; este compuesto aumenta, además, la viscosidad de la película de pintura permitiendo, durante la aplicación, la obtención de una película de mayor espesor.

---

#### PREPARACION DE LAS MUESTRAS

---

Se realizó en escala de laboratorio, empleando una dispersora de alta velocidad y un molino de bolas con jarras de 3,3 litros de capacidad. La tecnología de elaboración empleada tuvo en cuenta las características operativas de los equipos mencionados, a fin de lograr una eficiente dispersión de los pigmentos (adecuada distribución de tamaño de partícula) y una reducida reacción entre los mismos y el ligante.

---

#### ENSAYOS DE LABORATORIO

---

Se realizaron ensayos con el objeto de determinar las

TABLA II  
 RESULTADOS DE LOS ENSAYOS FÍSICOS REALIZADOS SOBRE LAS PINTURAS ANTINCORUSTANTES (\*)

Pintura.....	1	2	3	4	5	6	7	8	9
<b>FLEXIBILIDAD:</b>									
a) Doblado varilla 6 mm.....	B	B	B	B	B	B	B	B	B
b) Doblado varilla 3 mm.....	B	B	B	R	B	B	B	B	B
c) Mandril cónico, $\lambda$ .....	29,5	26,2	25,2	21,2	24,9	20,5	21,4	19,4	20,9
<b>ADHESION:</b>									
a) Corte reticular.....	8	8	8	8	6	6	6	6	6
b) Resistencia a la tracción, kg/cm <sup>2</sup> .	12	10	11	7	8	8	7	8	7
<b>RESISTENCIA A LA ABRASION:</b>									
Pérdida de peso, mg.....	249,5	231,3	205,8	201,2	212,6	195,1	201,9	176,4	191,2
<b>Pintura.....</b>									
	10	11	12	13	14	15	16	17	18
<b>FLEXIBILIDAD:</b>									
a) Doblado varilla 6 mm.....	B	B	B	B	B	B	B	B	B
b) Doblado varilla 3 mm.....	B	B	B	B	B	R	R	B	B
c) Mandril cónico, $\lambda$ .....	18,8	19,5	16,6	22,4	21,7	20,8	18,5	23,4	23,9
<b>ADHESION:</b>									
a) Corte reticular.....	4	6	4	6	6	6	4	8	6
b) Resistencia a la tracción, kg/cm <sup>2</sup> .	5	6	5	6	7	5	4	9	7
<b>RESISTENCIA A LA ABRASION:</b>									
Pérdida de peso, mg.....	162,4	187,0	124,3	287,0	268,0	247,6	239,3	195,8	176,1

(\*) Clave de la tabla:  
 Flexibilidad: B, buena; R, regular; M mala (Norma IRAM 1105, B-V)  
 Doblado sobre mandril cónico: ASTM D-522-41  
 Resistencia a la abrasión Taber: IRAM 1105, B-XVI  
 Adhesión: corte reticular: Norma IRAM 1105, B-VI  
 Adhesion Tester Elcometer, Pat. U.K. 1.179.149

características de flexibilidad, adhesión y resistencia a la abrasión de la película de las diferentes muestras preparadas (Tabla II).

### FLEXIBILIDAD

La flexibilidad de la película se determinó aplicando las pinturas sobre paneles de hojalata. Después de transcurrido un tiempo de secado de 24 horas, en ambiente acondicionado a  $20 \pm 2$  °C, se procedió a doblar dichos paneles sobre varillas de 6 y 3 mm de diámetro (IRAM 1109, Método B-V) y sobre mandril cónico (ASTM D-522-41).

### ADHESIVIDAD

La adhesividad se evaluó aplicando las pinturas sobre paneles de acero tipo SAE 1010, convenientemente desengrasados. Luego de 24 horas de secado a una temperatura controlada de  $20 \pm 2$  °C, se determinó la adhesividad empleando un instrumento de corte provisto de cuchillas de filos paralelos, con el cual se realiza un reticulado de la muestra, estableciéndose el porcentaje de película desprendida (IRAM 1109, Método B-VI). Además, y con el mismo fin, se empleó un dispositivo Elcometer para determinar la resistencia a la tracción que presenta la película sobre el sustrato.

### RESISTENCIA A LA ABRASION

En este ensayo, las pinturas se aplicaron sobre chapas desengrasadas de acero SAE 1010, dejando secar durante 24 horas en las condiciones de temperatura mencionadas anteriormente.

La resistencia a la abrasión de la película de pintura antiincrustante fue evaluada utilizando el Taber Abraser. Se determinó el desgaste producido luego de 500 vueltas, empleando el abrasivo CS10 y una carga de 500 g (IRAM 1109, Método B-XVI).

---

### VELOCIDAD DE DISOLUCION DE LOS LIGANTES

---

La determinación experimental de la velocidad de disolución de los ligantes, luego de extraídos de las pinturas, ha sido descrita detalladamente en un trabajo anterior (<sup>13</sup>).

El ensayo se realizó en condiciones estáticas, es decir sin

TABLA III  
VELOCIDAD DE DISOLUCIÓN DE LOS LIGANTES EXTRAÍDOS DE LAS PINTURAS (\*)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Velocidad de disolución, $\mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{día}$ .....	14,9	15,7	17,2	18,8	27,5	20,8	28,0	22,0	28,8
Colofonia, g/100 g.....	0,67	0,75	0,80	0,83	0,67	0,67	0,75	0,75	0,80
Relación resina/plastificante.....	2/1	3/1	4/1	5/1	2/1	2/1	3/1	3/1	4/1
	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Velocidad de disolución, $\mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{día}$ .....	23,7	29,7	24,6	36,8	32,4	31,6	32,2	19,2	21,7
Colofonia, g/100 g.....	0,80	0,83	0,83	0,67	0,75	0,80	0,83	0,75	0,83
Relación resina/plastificante.....	4/1	5/1	5/1	2/1	3/1	4/1	5/1	3/1	5/1

(\*) Muestras 1 a 4, plastificante parafina clorada; muestras 5 a 12, mezcla de coal tar-aceite de tung; muestras 13 a 16, ácido oleico; muestras 17 y 18, barniz fenólico.

movimiento del panel ni del líquido. Se empleó agua de mar sintética preparada de acuerdo con la norma ASTM D-1141-67.

Los resultados obtenidos en las determinaciones de velocidad de disolución, expresados en  $\mu\text{g}/\text{cm}^2.\text{día}$ , se indican en la Tabla III.

---

#### DETERMINACION DEL PODER BIOCIDIA EN ENSAYOS DE INMERSION

---

Las pinturas de diferente tipo se analizan y ensayan en laboratorio a fin de determinar su composición química y sus características físicas más importantes, como así también para establecer si se ajustan a las especificaciones utilizadas para su adquisición, tratando de predecir, además, su posible comportamiento en servicio.

Mediante el análisis químico se determina la proporción de los diferentes componentes (pigmento, ligante, aditivos, disolventes y diluyentes, etc.). Mediante el empleo de una mezcla solvente adecuada se extrae el pigmento y se establece su proporción en la pintura; evaporando las materias volátiles se determina su contenido y por diferencia puede calcularse la cantidad de ligante. A su vez, el pigmento o la mezcla de pigmentos puede ser analizada para conocer su composición química y un análisis espectrofotométrico del ligante permite identificar las materias primas que lo constituyen.

Complementariamente, diferentes ensayos físicos y de envejecimiento permiten establecer las características de resistencia y la durabilidad de la película.

En el caso particular de las pinturas antiincrustantes, la determinación de su poder biocida, que es la propiedad más importante, es una operación compleja y no siempre los valores que se obtienen reproducen el posible comportamiento en servicio.

Por lo expuesto precedentemente, las especificaciones incluyen ensayos de inmersión en el medio natural (agua de mar), en zonas portuarias preferentemente no contaminadas, empleando balsas destinadas a soportar los paneles pintados con las muestras en examen. De esta manera se puede conocer su comportamiento en el tiempo frente a los organismos que constituyen el "fouling".

En algunos casos, con el objeto de lograr una mejor evaluación del poder biocida, los ensayos se efectúan sobre el casco de

TABLA IV  
 FIJACIÓN DE ORGANISMOS INCRUSTANTES. ENSAYO EN Balsa EXPERIMENTAL (\*)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Pintura.....	10	11	12	13	14	15	16	17	18
4 meses de inmersión.....	0	0	0	0	0	0	0	0	0
8 meses de inmersión.....	0	0	0	0	0	0	0	0	0
13 meses de inmersión.....	0	0	0	0	0	0	0	0	0
17 meses de inmersión.....	0-1	1	0-1	0-1	0-1	0-1	0-1	0	0
20 meses de inmersión.....	2-3	2	1	0-1	0-1	1	0-1	0-1	0
31 meses de inmersión.....	3	2-3	1-2	1	1	2	1	1	1
Relación resina/plastificante en peso	2/1	3/1	4/1	5/1	2/1	2/1	3/1	3/1	4/1
Pintura.....	10	11	12	13	14	15	16	17	18
4 meses de inmersión.....	0	0	0	0	0	0	0	0	0
8 meses de inmersión.....	0	0	0	0	0	0	0	0	0
13 meses de inmersión.....	0	0	0	0	0	0	0-1	0	0
17 meses de inmersión.....	0	0	0	0	0-1	0	0	0-1	0
20 meses de inmersión.....	0-1	0	0	0	0-1	0	0-1	0-1	0
31 meses de inmersión.....	1	1	1	2	2	1	2	2	1
Relación resina/plastificante en peso	4/1	5/1	5/1	2/1	3/1	4/1	5/1	3/1	5/1

(\*) Clave de la tabla: 0, sin fijación; 0-1, muy poco; 1, poco; 2, escaso; 3, regular; 4, mucho; 5, totalmente incrustado.  
 Pinturas 1 a 4, plastificante para fibra clorada; muestras 5 a 12, mezcla de coal tar-acéite de tung; muestras 13 a 16, ácido oleico; muestras 17 y 18, tarriz genérico.

embarcaciones de diferentes características. De esta manera puede conocerse la acción tóxica de la pintura en condiciones dinámicas, después de meses de navegación alternados con estadías en puerto. Estos ensayos, por su mayor costo, no se incluyen en las especificaciones y se emplean sólo con fines de investigación.

Un adecuado conocimiento de las condiciones hidrológicas y biológicas del medio de ensayo, permite una mejor evaluación de la acción antiincrustante de las pinturas.

#### ENSAYO EN BALSA

Si bien se trata de un ensayo estático, numerosas experiencias demuestran que reproduce satisfactoriamente las condiciones de la carena de una embarcación anclada en puerto (<sup>14</sup>, <sup>15</sup>), donde la acción del "fouling" es más intensa. En este caso particular la balsa estuvo fondeada en aguas de la Base Naval Puerto Belgrano (latitud 38°54' S, longitud 62°06' W).

Para la experiencia se utilizaron placas de acero doble decapado nuevas, de 20 x 30 cm, las que fueron arenadas, desengrasadas y protegidas mediante la aplicación de un "wash-primer" vinílico y tres manos de una pintura anticorrosiva de alta resistencia. El espesor total del esquema anticorrosivo es de alrededor de 100 µm.

Sobre dicho fondo se pintaron dos manos de las diferentes muestras antiincrustantes, obteniéndose un espesor final de película tóxica de 50-70 µm. La aplicación se realizó a pinel, dejando secar durante 24 horas entre cada mano. El tiempo de secado de la última capa fue de 48 horas, luego del cual los paneles fueron sumergidos en el medio marino.

La experiencia se inició en abril de 1980 y finalizó en octubre de 1982 (31 meses de duración), lapso que incluye dos períodos de verano de "fouling" intenso, de tres meses de duración cada uno, 16 meses de fijación moderada y 9 meses de mínima fijación.

#### ENSAYO EN LA CARENA DE UN REMOLCADOR

Los estudios sobre cascos de embarcaciones demandan lapsos tan prolongados como las experiencias en balsa, pero el costo operativo es en general muy alto y el espacio disponible es limitado, dependiendo fundamentalmente del tipo de embarcación. Por los motivos expuestos este tipo de experiencia se emplea sólo para la optimización de formulaciones.

En el presente caso se utilizó un remolcador de la Armada Argentina (ARA "Querandí"), y dadas sus reducidas dimensiones sólo se aplicaron 10 de las muestras elaboradas. El remolcador, por

TABLA V

FIJACION DE ORGANISMOS INCRUSTANTES. ENSAYO EN EL REMOLCADOR "ARA QUERANDI" (\*)

Pintura.....	2	3	4	5	7	9	14	15	16	17
18 meses de inmersión:										
a) Babor.....	1	0-1	0-1	1	1	0-1	0-1	0-1	0	0
b) Estribor.....	1	0-1	1	1	1	1	1	1	0-1	1
Relación resina/plastificante, en peso.....	3/1	4/1	5/1	2/1	3/1	4/1	3/1	4/1	5/1	3/1

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

Pinturas 2, 3 y 4, plastificante para goma clorada; 5, 7 y 9, plastificante mezcla de coal tar-aceite de tung; 14, 15 y 16, ácido oleico; 17, barniz genérico.

su baja velocidad de desplazamiento y por operar preferentemente dentro del puerto, con pocas salidas a mar abierto, constituye un sustrato de características muy similares a la de los paneles de la balsa.

Se planeó un lapso experimental similar al de la balsa, pero el ensayo debió suspenderse a los 18 meses, por entrada a dique seco para reparaciones.

Se trabajó sobre 10 paneles ubicados sobre el costado babor y otros 10 sobre el costado estribor. Cada panel tuvo una superficie de 16 m<sup>2</sup> y la aplicación se restringió a las pinturas 2, 3, 4 (plastificante parafina clorada), 5, 7, 9 (plastificante mezcla de coal tar-aceite de rúng), 14, 15, 16 (ácido oleico) y 17 (barniz fenólico). Esta última se empleó como muestra de referencia, pues su bioactividad en balsa y en servicio había sido exhaustivamente comprobada con anterioridad.

Como la carena del remolcador se encontraba en buenas condiciones en lo referente al esquema protector empleado anteriormente, se procedió a la limpieza con agua a presión y luego de producido el secado de la superficie se pintó con una mano de una pintura anticorrosiva similar a la utilizada en los paneles de la balsa. Sobre dicho esquema se procedió a la aplicación de dos manos de pintura antiincrustante, alcanzándose un espesor final de película seca, para esta última, de 50-70  $\mu$ m. Se dejó secar 24 horas la primera mano y 48 horas la segunda.

El ensayo se inició en abril de 1981, finalizando en setiembre de 1982 (18 meses).

---

## RESULTADOS

---

Para el juzgamiento de los resultados de ambos ensayos, desde el punto de vista de la protección antiincrustante ejercida por las pinturas, se empleó la misma escala descrita en trabajos anteriores, que varía desde 0 (superficie no incrustada) hasta 5 (totalmente incrustada). Los resultados del ensayo en balsa se presentan en la Tabla IV y los del remolcador en la Tabla V. En la clave de dichas tablas se indican los valores parciales de la escala.

Como en casos anteriores, se considera una fijación 1 (poco o raro) el límite máximo aceptable para que una pintura antiincrustante pueda ser considerada como eficiente.

Al final de la experiencia, los paneles de la balsa y del

remolcador fueron evaluados "in situ" y luego fotografiados a fin de poder revisar posteriormente la calificación asignada a cada panel.

#### MUESTRAS CON PARAFINA CLORADA 42 %

Teniendo en cuenta que en todas las pinturas antiincrustantes en las que se empleó parafina clorada, en las relaciones elegidas, presentaron propiedades satisfactorias en los ensayos físicos de laboratorio, debe inferirse que la diferente bioactividad de las muestras se debe a la distinta velocidad de disolución de los ligantes, que es lo que permite la puesta en libertad de los tóxicos de la película.

En el ensayo en balsa, para 17 y 20 meses de Inmersión, las muestras 3 y 4 (relación resina plastificante 4/1 y 5/1 y velocidad de disolución 17,2 y 18,8  $\mu\text{g}/\text{cm}^2.\text{día}$ ), tienen una fijación de "fouling" que varía entre 0-1 y 1, mientras que en las muestras 1 y 2, con menor velocidad de disolución (14,9 y 15,7  $\mu\text{g}/\text{cm}^2.\text{día}$ ) la fijación fue 0-1 y 1, respectivamente, a los 17 meses y 2-3 y 2 a los 20 meses.

La eficiencia tóxica de las muestras 3 y 4 es similar a la de las pinturas testigo 17 y 18, para el citado período de Inmersión. Para 31 meses, la pintura 4 presenta fijación 1, igual a la muestra testigo 18, y la muestra 3 fijación 1-2, inferior a la de la muestra 17. Los ligantes de las pinturas 17 y 18 tienen velocidades de disolución de 19,2 y 21,7  $\mu\text{g}/\text{cm}^2.\text{día}$ , respectivamente.

En la carena del remolcador, los paneles correspondientes a las pinturas 2, 3 y 4 tienen fijación 1, 0-1 y 0-1 en el costado babor y 1, 0-1 y 1 en estribor. Estos valores son prácticamente coincidentes con los del ensayo en balsa para 17 meses de inmersión.

#### MUESTRAS CON COAL TAR-ACEITE DE TUNG

Las muestras 5 a 12, en las que la colofonia fue plastificada con mezclas de coal tar-aceite de tung (relaciones 1/1 y 3/1 en peso) mostraron adecuado comportamiento en los ensayos físicos de laboratorio. En balsa, y hasta 20 meses de inmersión, presentaron una acción biocida satisfactoria, similar a la de las muestras testigo. Hasta 13 meses se tienen valores de fijación 0 (nada) en todos los casos, y a los 17 y 20 meses los mismos variaron entre 0 y 0-1.

La eficiencia de estas pinturas es, en conjunto, mayor que la de las formuladas con parafina clorada, lo que quedó comprobado en la observación realizada en la balsa a los 31 meses. La muestra 6 fue la única que excedió el valor 1 de fijación, resultado que es coincidente con el de la muestra testigo 17. En todos los demás ca-

Los se registró fijación 1, como en la muestra testigo 18.

La velocidad de disolución del ligante de la muestra 6 es la menor de toda la serie ( $20,8 \mu\text{g}/\text{cm}^2.\text{día}$ ) y la lixiviación de tóxico, en consecuencia, no es suficiente para controlar la fijación de organismos incrustantes durante períodos prolongados.

En la experiencia realizada en el remolcador con las pinturas 5, 7 y 9, los valores de fijación luego de 18 meses de inmersión oscilaron entre 0-1 (muestra 9, babor) y 1 (muestras restantes, babor y estribor). Esta fijación es ligeramente mayor que la que presenta la muestra testigo 17 en el costado babor y similar a la presentada por la misma muestra en estribor.

#### MUESTRAS CON ACIDO OLEICO

Las muestras en las que se utilizó como plastificante ácido oleico tienen adecuada flexibilidad sobre varilla de 6 mm y sobre mandril cónico; dos de las muestras (13 y 14) satisfacen el doblado sobre varilla de 3 mm y otras dos (15 y 16) cuartean en este último caso. La resistencia a la abrasión es baja.

En el ensayo en balsa controlan adecuadamente la fijación de "fouling", y su bioactividad es similar a la de las pinturas testigo: fijación 0 hasta los 8 meses de inmersión; 0 ó 0-1 hasta los 17 y 20 meses y variable entre 1 y 2 a los 31 meses. La muestra 15 es la que presentó la menor fijación (valor 1) al cabo del último lapso citado.

En el remolcador se ensayaron las muestras 14, 15 y 16, con una fijación variable entre 0 y 1 (18 meses), valores prácticamente similares a los del ensayo en balsa para un período análogo.

Corresponde mencionar, sin embargo, que tanto en el caso de la embarcación utilizada como en la balsa experimental (31 meses), las muestras correspondientes a este plastificante estaban prácticamente al final de su vida útil, por el excesivo desgaste de la película (reducido espesor residual).

Esta significativa reducción de espesor con respecto a las restantes muestras ensayadas debe ser atribuida a la baja resistencia de la película a la erosión (tabla II) y fundamentalmente a la excesiva velocidad de disolución de los diferentes ligantes (entre  $31,6$  y  $36,8 \mu\text{g}/\text{cm}^2.\text{día}$ ), mucho mayor que la obtenida con los otros dos plastificantes utilizados. En el caso de la muestra 13 la velocidad de disolución del ligante prácticamente duplica la correspondiente a la muestra testigo 17.

---

## CONCLUSIONES

---

1. Se han formulado pinturas antiincrustantes con ligantes a base de resina colofonia (rosin WW), plastificada con parafina clorada, con mezclas de coal tar-aceite de tung y con ácido oleico, habiéndose comprobado el adecuado poder biocida de algunas de las muestras luego de 31 meses de ensayo en balsa y 18 meses en la carena de una embarcación.

2. La eficiencia tóxica de dichas pinturas depende fundamentalmente de la velocidad de disolución de los ligantes empleados.

3. Para el contenido de óxido cuproso utilizado, valores de velocidad de disolución del ligante del orden de 20-30  $\mu\text{g}/\text{cm}^2.\text{día}$  permiten la puesta en libertad de la cantidad de tóxico necesaria para asegurar un buen control antiincrustante. Por debajo de dichos valores aumenta la tendencia a la fijación de "fouling" y por encima se incrementa la posibilidad de agotamiento de la película.

4. Las mezclas de coal tar-aceite de tung y la parafina clorada 42 % son los plastificantes que proporcionaron los mejores resultados en balsa y en servicio, similares a los obtenidos con muestras testigo en las que se empleó para tal fin un barniz fenólico.

5. La película de las pinturas en cuya formulación se incluyó el ácido oleico como plastificante sufren un agotamiento mayor dentro de los lapsos experimentales considerados, aunque sus propiedades antiincrustantes son buenas cuando no se exceden los 20 meses de inmersión.

---

## BIBLIOGRAFIA

---

- (<sup>1</sup>) Caprari, J. J., del Amo, B., Giúdice, C. A. e Ingeniero, R. D.- Corrosión y Protección, 9 (10), 35, 1978.
- (<sup>2</sup>) Alessi, P. V., Kikic, I., Torriano, G. y Papo, A.- J. Coat. Technol., 51 (650), 62, 1979.
- (<sup>3</sup>) Giúdice, C. A., del Amo, B. y Benítez, J. C.- J. Oil Col. Chem. Assoc., 64 (1), 12, 1981.

- (<sup>4</sup>) Rascio, V., Caprari, J. J., Chiesa, M. J. e Ingeniero, R. D.- J. Oil Col. Chem. Assoc., 60 (5), 161, 1977.
- (<sup>5</sup>) Payne, H. F.- Organic Coatings Technology, vol. II. Wiley & Sons Inc., London, 1954.
- (<sup>6</sup>) Dick, R. y Nowacki, L. J.- J. Paint Technol., 42 (549), 535, 1970.
- (<sup>7</sup>) Giúdice, C. A., Benítez, J. C. y Rascio, V.- J. Oil Col. Chem. Assoc., 63 (4), 153, 1980.
- (<sup>8</sup>) Rascio, V., Caprari, J. J., del Amo, B. e Ingeniero, R. D.- Corrosion Marine-Fouling, 2, 21, 1976.
- (<sup>9</sup>) Rascio, V., Caprari, J. J., del Amo, B. e Ingeniero, R. D.- J. Oil Col. Chem. Assoc., 62 (12), 475, 1979.
- (<sup>10</sup>) Rascio, V., Giúdice, C. A., Benítez, J. C. y Presta, M.- J. Oil Col. Chem. Assoc., 61 (10), 383, 1978.
- (<sup>11</sup>) Rascio, V., Giúdice, C. A., Benítez, J. C. y Presta, M.- J. Oil Col. Chem. Assoc., 62 (8), 282, 1979.
- (<sup>12</sup>) Rascio, V., Giúdice, C. A. y Benítez, J. C.- Proc. 8th. Int. Congress on Metallic Corrosion, Mainz, Alemania Occidental, II, 1353, 1981.
- (<sup>13</sup>) Giúdice, C. A., del Amo, B. y Rascio, V.- CIDEPINT-Anales, 233, 1983.
- (<sup>14</sup>) Rascio, V., Giúdice, C. A., Benítez, J. C. y Presta, M.- Revista Iberoam. de Corrosión y Protección, 11(2), 23, 1980.
- (<sup>15</sup>) Giúdice, C. A., Benítez, J. C. y Rascio, V.- CIDEPINT-Anales, 69, 1982.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Servicio Naval de Investigación y Desarrollo (SENID) y al Departamento Talleres Generales y Laboratorio de la Base Naval Puerto Belgrano por el apoyo prestado y por la coordinación efectuada, lo que permitió la realización de las experiencias programadas.



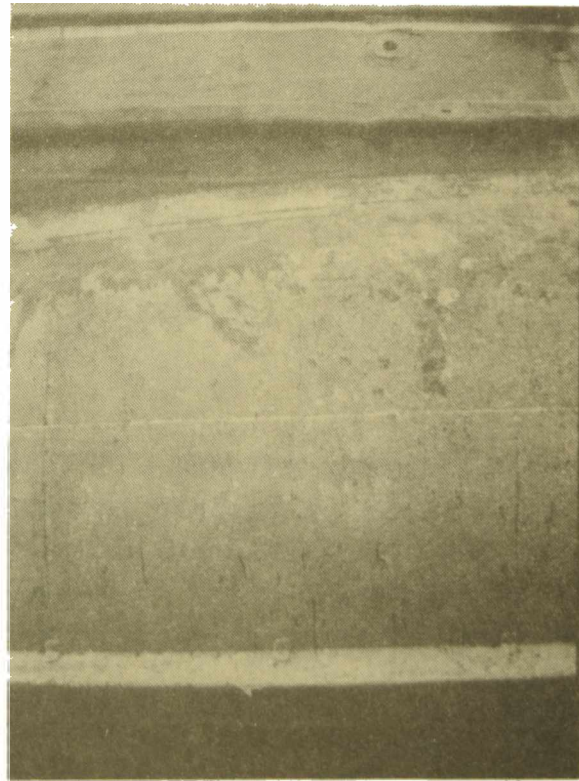


Fig. 1.- Paneles correspondientes a la pintura 4, plastificante parafina clorada 42 por ciento, ensayada en balsa 17 meses (arriba, fijación 0-1) y en el costado babor del remolcador, luego de 18 meses (abajo, fijación 0-1)

1

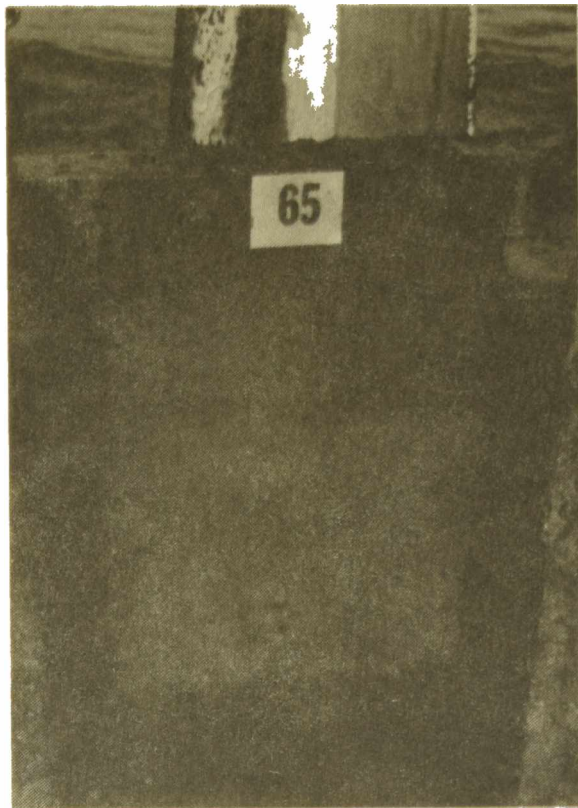
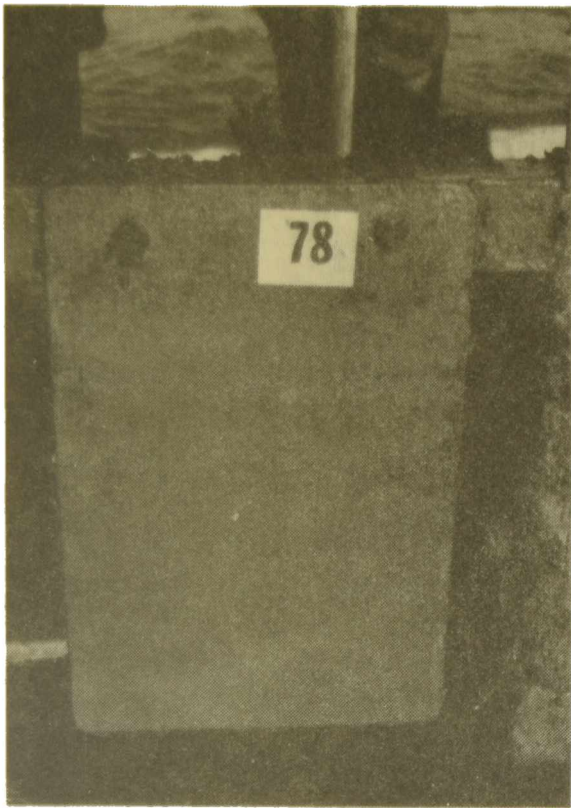


Fig. 2.- Paneles correspondientes a la pintura 9, plastificante coal tar-aceite de tung, ensayada en balsa experimental 17 meses (arriba, izquierda, fijación 0) y 31 meses (arriba, derecha, fijación 1) y en el costado babor del remolcador luego de 18 meses (abajo, fijación 0-1)



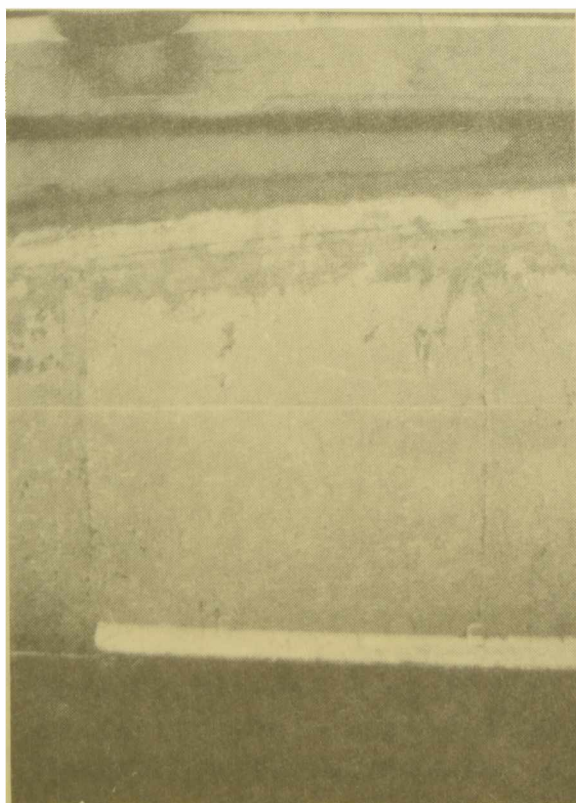
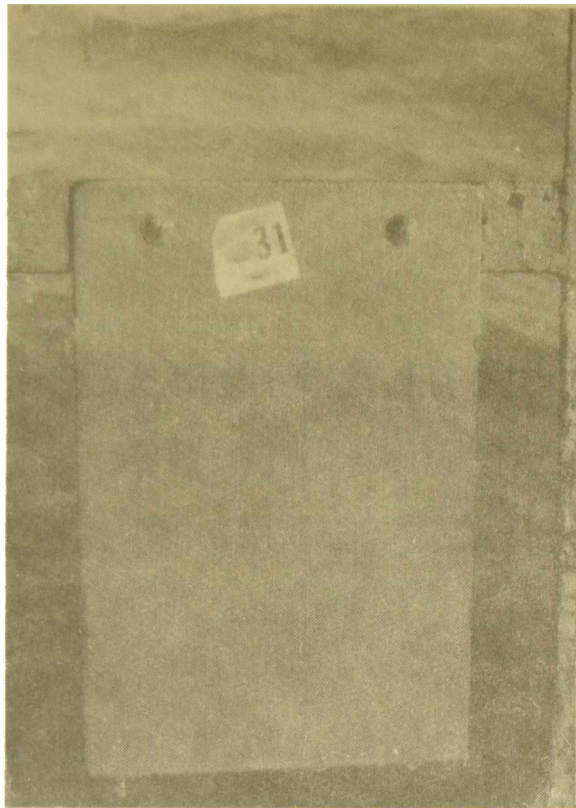


Fig. 3.- Paneles correspondientes a la pintura 15, plastificante ácido oleico, ensayada en balsa experimental 17 meses (arriba, izquierda, fijación 0) y 31 meses (arriba, derecha, fijación 1) y en el costado babor del remolcador luego de 18 meses (derecha, fijación 0-1)



EVALUACION DE LA BIOACTIVIDAD DE PINTURAS  
ANTIINCRUSTANTES A BASE DE COLOFONIA Y  
CAUCHO CLORADO POR INMERSION EN AGUA DE MAR

C. A. GIUDICE (\*), J. C. BENITEZ (\*\*), Y B. DEL AMO (\*\*\*)

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



---

SUMMARY\*

---

Antifouling paints are used to control fouling settlement. The composition of the antifouling film is permanently modified by its contact with sea water. The binder as well as the toxicant are dissolved, having the toxic pigment a lethal effect on the marine fouling.

This research involved the study of the influence of different variables related to paints composition, elaboration processes and testing of samples on the bioactivity of antifouling products based on WW rosin and chlorinated rubber grade 20.

With regard to formulation variables, the binder composition and type and content of toxicant were studied.

Samples were prepared in ball mills of different capacity and operative conditions with the aim to establish the influence of the elaboration process.

Besides, this paper intends to establish a correlation between the results obtained with the antifouling paints tested in service (destroyer hull) and on the experimental raft.

After 12 months of immersion, raft trial showed that all the samples had good bioactivity and efficient fouling control.

Differences in toxic characteristics were determined after 24 months exposition on the raft. On the other hand, the same samples, tested on the destroyer, showed all the same bioactive characteristics.

It was established that paints formulated with lesser WW rosin content had different efficiency on raft and vessel trials, while those paints with binders of greater WW rosin content had the same bioactivity in both tests. This fact is related with different dissolution rate of the binders as well as differences in cuprous oxide contents.

---

\* Giúdice, C. A., Benítez, J. C. & del Amo, B.- Evaluation of the bioactivity of antifouling paints based on rosin-chlorinated rubber by sea water immersion. CIDEPINT-Anales, 173, 1984.



---

## INTRODUCCION

---

Estudiar una pintura antiincrustante es una tarea compleja, ya que su principal propiedad, es decir la acción tóxica frente a los organismos incrustantes, sólo puede establecerse de manera confiable por inmersión en el medio natural. Por este motivo no se puede emitir informe sobre su comportamiento antes que transcurra un lapso prolongado.

Los ensayos destinados a constatar el poder biocida de estas pinturas se realizan habitualmente en balsas experimentales o en la carena de embarcaciones de diferente tipo y condiciones operativas.

Inspecciones periódicas de los paneles expuestos en la balsa permiten observar las modificaciones que tienen lugar en la superficie de la película protectora con el transcurso del tiempo y fundamentalmente establecer si la pintura antiincrustante impide o no la fijación de organismos.

Una confirmación de las propiedades tóxicas constatadas en un estudio en balsa se logra sometiendo a ensayo los productos más exitosos en la carena de embarcaciones, lo que permite la optimización de las formulaciones.

El objetivo de este trabajo es establecer si el comportamiento en balsa de diferentes pinturas antiincrustantes preparadas con un ligante a base de colofonia (rosin WW) y caucho clorado (grado 20) es coincidente con el obtenido en servicio sobre la carena de un destructor de la Armada Argentina. La balsa está fondeada permanentemente en Puerto Belgrano (latitud 38°54' S y longitud 62°06' W), mientras que el destructor navegó, durante el lapso de la experiencia en aguas del Océano Atlántico o estuvo anclado en el puerto mencionado. Durante un cierto lapso fondeó también en un puerto de Brasil, zona caracterizada por la agresividad de su "fouling".

Se compara además en este trabajo los resultados obtenidos con formulaciones similares pero elaboradas en molinos de bolas de diferente capacidad.

El tema propuesto es complejo y ha sido estudiado por numerosos autores e instituciones en todo el mundo (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>, <sup>3</sup>). Las opiniones emitidas, registradas en la bibliografía, son muy diversas y no siempre resultan coincidentes. Por ese motivo se realizó el presente estudio comparativo de comportamiento en balsa y en servicio, que involucra formulaciones antiincrustantes a base de caucho clorado para la protección de carena de barcos.

---

## VARIABLES ESTUDIADAS

---

### 1. VARIABLES DE FORMULACIÓN

#### *Composición del ligante*

Todas las pinturas antiincrustantes estudiadas son del tipo matriz soluble; es por ese motivo que incluyen en su formulación componentes del ligante que se disuelven gradualmente en agua de mar.

En las muestras formuladas se empleó resina colofonia (rosin WW) como material formador de película, regulando su velocidad de disolución con la incorporación de caucho clorado plastificado. Se seleccionaron diferentes relaciones colofonia/caucho clorado: 1/1 y 2/1, en peso, correspondiendo a la segunda la mayor velocidad de disolución.

#### *Tipo y contenido de tóxico*

En todas las muestras se empleó óxido cuproso como tóxico fundamental debido a su amplia acción letal sobre los organismos del "fouling" marino. El nivel de óxido cuproso (Tabla 1) varió desde 70,4 a 14,1 por ciento en peso en la película seca (54,4 a 10,9 por ciento en peso en la pintura). Como tóxico de refuerzo se utilizó óxido de cinc (10 por ciento en peso con respecto al óxido cuproso).

### 2. VARIABLES DE ENSAYO

#### *Balsa experimental y carena de una embarcación*

A fin de estudiar en forma comparativa las pinturas antiincrustantes en diferentes condiciones de flujo del agua de mar sobre la película, las muestras se aplicaron tanto sobre paneles destinados a ser soportados en la balsa experimental (ensayo estático) como sobre la carena de un destructor (ensayo dinámico). A su vez, en este último se seleccionaron distintas zonas del casco, distribuyéndose las pinturas en el costado babor en sentido inverso con respecto al costado estribor.

En lo referente a la zona utilizada para las experiencias, es decir Puerto Belgrano, es importante destacar que en la misma existen importantes corrientes de marea, con una amplitud de 3,6 m (sicigias) y 2,6 m (cuadraturas), y reducida turbulencia. La temperatura del agua superficial varía desde 5-10°C en invierno has-

TABLA I  
COMPOSICION DE LAS PINTURAS ANTIINCRUSTANTES (g/100 g)\*  
(en la película seca)

Pintura.....	1	2	3	4	5
Oxido cuproso.....	70,4	56,3	42,2	28,3	14,1
Oxido de cinc.....	7,0	5,6	4,2	2,8	1,4
Carbonato de calcio....	--	15,5	31,0	46,3	61,9
Resina colofonia.....	8,2	8,2	8,2	8,2	8,2
Caucho clorado R-20....	8,2	8,2	8,2	8,2	8,2
Fosfato de tricresilo..	4,4	4,4	4,4	4,4	4,4
Aditivos.....	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8

Pintura.....	6	7	8	9	10
Oxido cuproso.....	71,4	57,4	42,8	28,6	14,4
Oxido de cinc.....	7,1	5,7	4,3	2,9	1,4
Carbonato de calcio....	--	15,4	31,4	47,0	62,7
Resina colofonia.....	11,0	11,0	11,0	11,0	11,0
Caucho clorado R-20....	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5
Fosfato de tricresilo..	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1
Aditivos.....	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9

\* muestras 1 a 5, relación resina colofonia/caucho clorado 1/1, en peso; muestras 6 a 10, relación resina colofonia/caucho clorado, 2/1 en peso.

ta 20-25°C en verano. La salinidad tiene marcadas oscilaciones (entre 26 y 36 gramos por mil), explicándose los descensos por las abundantes lluvias y los valores elevados por los aportes de sales provenientes de los salitrales cercanos a la rfa. Las características hidrológicas y biológicas de Puerto Belgrano fueron estudiadas con anterioridad por investigadores del CIDEPINT (4, 5, 6, 7).

### *Períodos experimentales*

El ensayo en balsa se inició en setiembre de 1977 y se prolongó durante 24 meses, con una observación parcial al año de inmersión de los paneles. Comprendió dos períodos de "fouling" intenso (primavera-verano).

En el caso del destructor, como de otras embarcaciones de la Armada que se han utilizado en experiencias del CIDEPINT, el ensayo comienza y termina en las fechas que la Armada tiene dispuestas para el carenado. En el presente trabajo se ha producido una coincidencia casi total entre los períodos experimentales de la balsa y del destructor, aunque en este último caso no se realizaron observaciones parciales. También el ensayo en servicio comprendió dos períodos de acción biológica intensa.

### 3. VARIABLES DE ELABORACIÓN

Para la elaboración de las pinturas se utilizaron molinos de bolas de dimensiones y características operativas diferentes, a fin de examinar la influencia de los parámetros relacionados con el cambio de escala.

En primer término se procedió a preparar los vehículos, disolviendo las resinas en la mezcla de disolventes (tolueno/xileno). Para esta operación se empleó una dispersora de alta velocidad.

Luego se efectuó la dispersión de los pigmentos en los diferentes vehículos, empleándose molinos de bolas con jarras de porcelana de 28 y 3,3 litros de capacidad. Las muestras preparadas en los recipientes citados en primer término se ensayaron en balsa y en servicio, mientras que las elaboradas en los segundos se estudiaron sólo en balsa.

Las diferencias más importantes desde el punto de vista de la tecnología de elaboración fueron las siguientes:

- a) velocidad de rotación de 41 rpm en el caso de los recipientes mayores y de 68 rpm en los menores;
- b) para las bolas de porcelana se seleccionaron mezclas en partes iguales, con bolas de 19, 25 y 38 mm de diámetro (14 litros) en el primer caso y de 14, 19 y 25 mm en el

segundo (1,6 litros de carga total) <sup>(8)</sup>;

- c) la carga de pintura fue de 11 kg (8 litros) en los recipientes mayores y de 1,5 kg (1,1 litros) en los menores.

Para definir el tiempo equivalente de dispersión del extensor, en el molino de 28 litros, se tomó como referencia la distribución de tamaño de partícula del carbonato de calcio y el índice de acidez del ligante alcanzados al cabo de 24 horas de rotación en el molino de 3,3 litros (sin incorporación del óxido cuproso).

Para el caso del tóxico, además de los valores anteriormente mencionados se consideró el contenido de  $\text{Cu}^{2+}$  generado durante la dispersión del óxido cuproso luego de tres horas de rotación en el molino de 3,3 litros, tal como se ha descrito detenidamente en trabajos anteriores <sup>(9, 10, 11)</sup>.

---

#### APLICACION DE LAS MUESTRAS EXPERIMENTALES

---

Para la experiencia en balsa los paneles se prepararon con chapas de acero doble decapado, nuevas (bajo tenor en carbono), arenadas, pretratadas con un "wash-primer" vinílico y protegidas con un esquema anticorrosivo de alta resistencia, a base de caucho clorado-barniz fenólico (120-150  $\mu\text{m}$  de película seca). Finalmente se aplicaron dos manos de pintura antiincrustante, con un espesor de película seca de 80-100  $\mu\text{m}$ .

En el caso de la carena del destructor, debido al eficiente comportamiento del esquema protector anticorrosivo aplicado anteriormente, se realizó una limpieza con agua a presión, se efectuaron retoques parciales con pintura anticorrosiva y se aplicó luego una mano de pintura de alta resistencia, similar a la utilizada en los ensayos en balsa. Finalmente se pintaron dos manos de las muestras antiincrustantes, con un espesor de aproximadamente 80-90  $\mu\text{m}$ . Estos paneles tienen una superficie de aproximadamente 12 metros cuadrados cada uno.

El tiempo de secado entre las diferentes manos de pintura, en ambas experiencias, fue de 24 horas, y la inmersión se produjo 48 horas después de aplicada la última mano de pintura antiincrustante.

Debido a sus dimensiones, los paneles de balsa se pintaron a pincel, mientras que en el casco del destructor se empleó rodillo.

---

## RESULTADOS OBTENIDOS

---

El comportamiento de las muestras de pinturas antiincrustantes fue evaluado mediante la escala de fijación empleada en anteriores investigaciones y que consta de los siguientes valores: 0, superficie exenta de "fouling"; 0-1, muy poco; 1, poco; 2, escaso; 3, regular; 4, abundante; 5, panel completamente incrustado. Los valores registrados en las observaciones se indican en la Tabla II.

Se considera que 1 (poco) es el máximo valor admisible de fijación para una pintura antiincrustante (80 por ciento de eficiencia). Las muestras que presentan valores 0 ó 0-1 (100 y 90 por ciento de eficiencia) son productos de muy buena bioactividad.

Las observaciones parciales y finales se completaron con registros fotográficos, a fin de poder comparar resultados y unificar el criterio de calificación.

En el *ensayo en balsa*, al cabo de un año de inmersión, no se observaron diferencias significativas de comportamiento entre las muestras 1 a 5 (relación colofonia/caucho clorado 1/1) y las pinturas 6 a 10 (relación colofonia/caucho clorado 2/1). Las muestras citadas en primer término, a las cuales corresponde el ligante de menor velocidad de disolución, presentaron fijación 0, 0-1 ó 1; en las pinturas con el ligante de más alta velocidad de disolución, en la mayoría de las muestras se observó fijación 0, registrándose 0-1 en la muestra 8 preparada en molino de 3,3 litros y el valor 1 en la muestra 10 (ambos molinos). El contenido de óxido cuproso decreciente, excepto en la última muestra citada, no tuvo influencia sobre la fijación, así como tampoco pueden establecerse distinciones de comportamiento entre las pinturas elaboradas en molinos de bolas de diferente capacidad, lo que indica que las condiciones operativas seleccionadas han sido las adecuadas.

Cuando la experiencia en balsa *se continuó hasta completar dos años de inmersión*, aumentó la fijación en las muestras con ligante de menor velocidad de disolución, y sólo la pintura 1, correspondiente al mayor contenido de tóxico, tuvo fijación 1; en las restantes de esta serie la fijación varió entre 1-2 y 3-4. Para este lapso experimental, las muestras 6 a 9 presentaron fijación 0 ó 0-1, tanto las preparadas en molino de 3,3 litros como en el equipo con jarras de 28 litros. Sólo la pintura 10, que es la de mayor contenido de óxido cuproso (14,4 por ciento en la película seca) mostró poseer un "leaching rate" insuficiente, con fijación 1-2 ó 2.

Los valores obtenidos luego de dos años en balsa muestra-

TABLA II  
FIJACION DE FOULING

Pintura.....	1	2	3	4	5
<b>BALSA (setiembre 1977- setiembre 1978), 12 meses:</b>					
- Molino 3,3 litros..	0-1	0-1	1	0-1	1
- Molino 28 litros...	0	0	0-1	0-1	0-1
<b>BALSA (setiembre 1977- setiembre 1979), 24 meses:</b>					
- Molino 3,3 litros..	1	2	2	2-3	3
- Molino 28 litros...	1	1-2	1-2	2	3-4
<b>DESTRUCTOR (setiembre 1977-agosto 1979), 23 meses:</b>					
- babor.....	0-1	0-1	1	1	1
- estribor.....	1	0	0-1	0-1	1
Pintura.....	6	7	8	9	10
<b>BALSA (setiembre 1977- setiembre 1978), 12 meses:</b>					
- Molino 3,3 litros..	0	0	0-1	0	1
- Molino 28 litros...	0	0	0	0	1
<b>BALSA (setiembre 1977- setiembre 1979), 24 meses:</b>					
- Molino 3,3 litros..	0	0-1	0-1	0	2
- Molino 28 litros...	0	0	0-1	0-1	1-2
<b>DESTRUCTOR (setiembre 1977-agosto 1979), 23 meses:</b>					
- babor.....	0-1	0-1	1	1	0-1
- estribor.....	0	0	0-1	0-1	0-1

ron en general buena correlación con los correspondientes a 23 meses de *ensayo en servicio en la carena del destructor*, en el caso de las muestras con ligante de mayor velocidad de disolución (pinturas 6 a 10), siendo la bioactividad independiente del contenido de óxido cuproso de la película.

En cambio, en las pinturas 1 a 5 (ligante con menor velocidad de disolución), el comportamiento en servicio se reveló como satisfactorio en las cinco muestras (fijación entre 0 y 1), mientras que en la balsa sólo la muestra 1 mostró bioactividad satisfactoria.

De acuerdo con lo expuesto precedentemente, corresponde remarcar que en un ensayo de dos años de duración, el diferente comportamiento en balsa y en servicio de las pinturas 1 a 5 y el similar observado en las muestras 6 a 10, debe ser atribuido a la *diferente velocidad de disolución de los ligantes* de ambas series, en relación con las particulares características de cada ensayo.

En la balsa, por estar sometida la película de pintura a una menor velocidad de flujo del agua de mar, la disolución de la misma es más lenta que en la carena de un buque en navegación. Restos insolubles de matriz o de productos de reacción entre ésta y el agua de mar, que quedan adheridos sobre la película, disminuyen la velocidad de disolución. Inclusive esto puede no ocurrir uniformemente en toda la superficie pintada, y de ahí que en muchos casos se observe fijación del "fouling" por zonas.

Con respecto al *contenido de tóxico de las formulaciones*, se obtienen conclusiones categóricas analizando el comportamiento de sólo dos de las muestras en la balsa experimental. La pintura 1 requirió, para tener bioactividad suficiente con el ligante de menor velocidad de disolución, un contenido de tóxico muy elevado (70,4 por ciento) para ser eficaz (fijación 1). La muestra 9, con relación colofonia/caucho clorado 2/1, luego de dos años mostró fijación 0 y 0-1 con sólo 28,6 por ciento de óxido cuproso. Esto indica que lo importante no es la cantidad de tóxico incorporado, sino que el mismo pueda ser puesto en libertad, lo que *depende de la velocidad de disolución del ligante*.

Teniendo en cuenta la influencia que tiene el contenido de óxido cuproso en el costo final del producto, resulta sumamente importante considerar este hecho, a fin de reducir al mínimo la cantidad de tóxico, con una buena bioactividad de la película.

Con respecto a las *características operativas de los equipos*, que ya fueron estudiadas exhaustivamente en un trabajo previo <sup>(8)</sup> corresponde resaltar que las seleccionadas para esta experiencia permitieron obtener productos de similar comportamiento en el ensayo en balsa en un período de dos años de inmersión.

De acuerdo con lo expuesto precedentemente, ha quedado nueva-

mente demostrado que mediante el control de la distribución del tamaño de partícula de los pigmentos y de la cantidad de óxido cúprico generada durante la operación de dispersión, es posible preparar pinturas antiincrustantes de comportamiento similar, partiendo de una misma formulación, aunque se empleen equipos de características operativas diferentes.

Importa remarcar la trascendencia que tiene el problema del cambio de escala y cómo su influencia debe ser estudiada en aquellos casos en que se produce transferencia de tecnología al sector productivo.

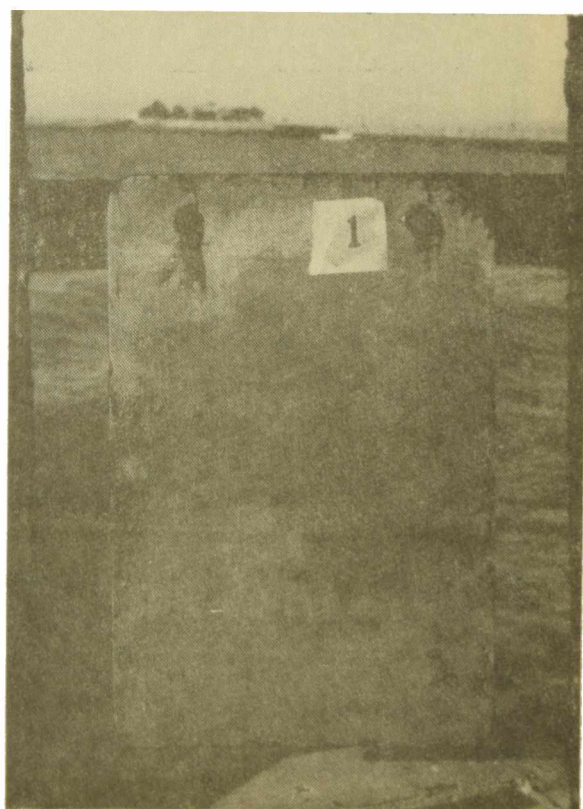
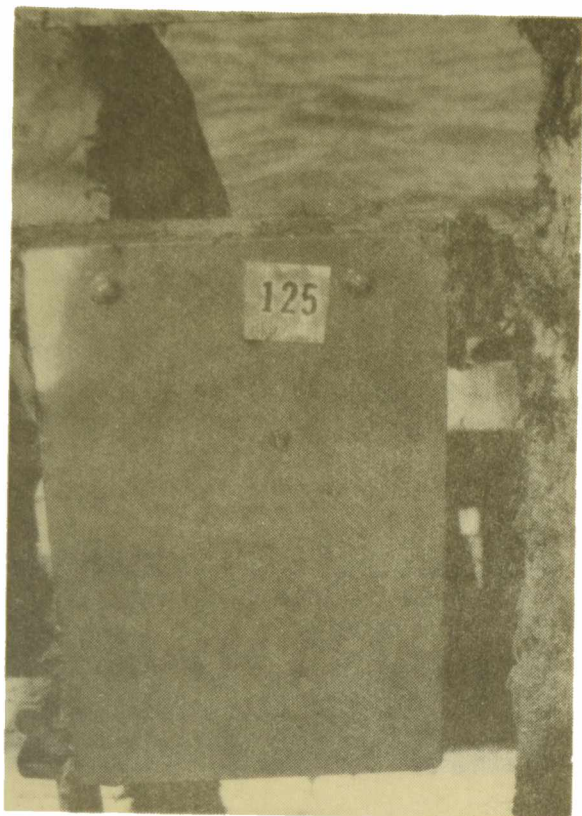
---

#### REFERENCIAS

---

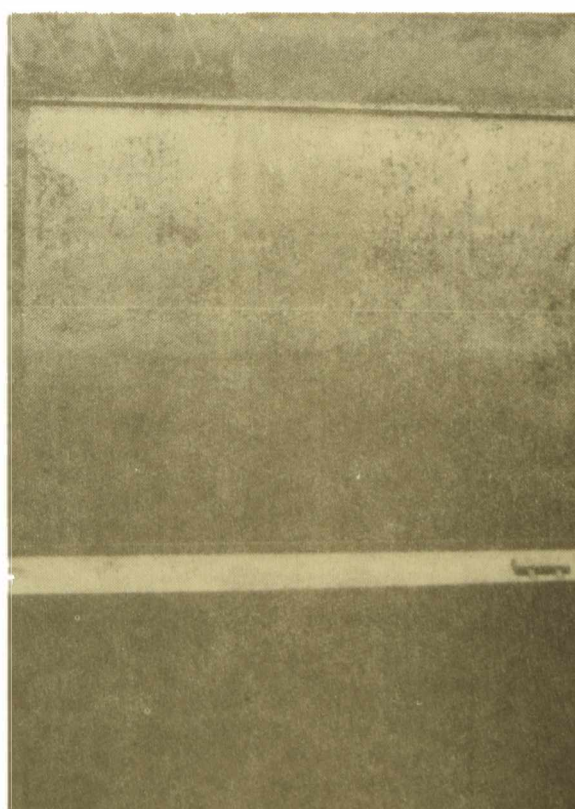
- (1) Barnes, H.- J. Iron and Steel Inst., 159, 175, 1948.
- (2) Woods Hole Oceanographic Institution.- Marine Fouling and its Prevention. Massachusetts, EE.UU., 1967.
- (3) Devoluy, R., Nowacki, L. J. y Fink, F. W.- Marine Technology, 4 (2), 189, 1967.
- (4) Bastida, R.- Corrosión y Protección, 2 (1), 21, 1971.
- (5) Bastida, R., L'Hoste, S. G., Spivak, E. y Adabbo, H.- Corrosión y Protección, 8 (8-9), 33, 1977.
- (6) Bastida, R. y Lichtschein, V.- CIDEPINT-Anales, 97, 1978.
- (7) Bastida, R., L'Hoste, S. G., Spivak, E. y Adabbo, H.- Corrosión y Protección, 8 (8-9), 11, 1977.
- (8) Giúdice, C. A., Benítez, J. C., Rascio, V. y Presta, M.- J. Oil Col. Chem. Assoc., 63 (4), 153, 1980.
- (9) Giúdice, C. A., del Amo, B. y Benítez, J. C.- J. Oil Col. Chem. Assoc., 64 (1), 12, 1981.
- (10) Giúdice, C. A., Benítez, J. C. y Rascio, V.- CIDEPINT-Anales, 69, 1982.
- (11) Giúdice, C. A., del Amo, B., Rascio, V. y Sánchez, R.- J. of Coatings Technol., 55 (697), 23, 1983.





*Paneles correspondientes a la pintura 9, elaborada en molino de bolas de 3,3 litros (arriba, fijación 0) y de 28 litros (abajo, fijación 0-1), luego de 24 meses de ensayo en balsa*





*Figura 2*

*Paneles correspondientes a las pinturas 7 (arriba, alto contenido de tóxico, fijación 0) y 9 (abajo, mediano contenido de tóxico, fijación 0-1), ensayadas en el costado estribor de la carena del destructor, luego de 23 meses de inmersión*



VELOCIDAD DE DISOLUCION DEL OXIDO CUPROSO  
Y SU INFLUENCIA SOBRE LA EFICIENCIA TOXICA  
DE LAS PINTURAS ANTIINCRUSTANTES

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

- \* Responsable del Area Planta Piloto del CIDEPINT y Miembro de la Carrera del Investigador Científico del CONICET.
- \*\* Miembro de la Carrera del Investigador Científico del CONICET.
- \*\*\* Director del CIDEPINT; Miembro de la Carrera del Investigador Científico del CONICET, de la Society for Underwater Technology (SUT), del Comité International Permanent pour la Recherche sur la Préservation des Matériaux en Milieu Marin (COIPM) y del Comité Argentino de Ingeniería de los Recursos Oceánicos (CAIRO)



---

## SUMMARY\*

---

During useful life of efficient antifouling paints, toxicant dissolved keeps up its lethal level against marine fouling organisms in the interphase paint film/sea water.

In antifouling paints of the soluble matrix type based on plasticized WW rosin, leaching rate depends of the dissolution rate of both, toxicant and binder of the paint.

In this paper it was studied the dissolution rate of cuprous oxide in artificial sea water, evaluating the influence of pH, temperature, ion chloride concentration and dispersion degree (different area of cuprous oxide particles by mass unit).

Relating to antifouling formulations, the influence of cuprous oxide content, binder composition and toxicant dispersion time were studied.

Sixteen samples of antifouling paints based on WW rosin plasticized with a phenolic varnish and pigmented with high and medium cuprous oxide content were formulated; calcium carbonate was used as extender.

The components, except WW rosin and cuprous oxide, were previously mixed in a ball mill. After that, the toxicant was added and dispersed; samples were obtained at different dispersion times and particle size distribution was determined.

In all cases, at the end of the dispersion process, a solution of WW rosin was added, thus avoiding the formation of cupric resins, which diminish film dissolution rate.

Results obtained show that dissolution rate of cuprous oxide in artificial sea water is directly proportional to temperature and ion chloride concentration and inversely proportional to pH. The greater dispersion degree of cuprous oxide led to particles of lesser average diameter and consequently of higher dissolution rate.

By means of a raft trial performed at Puerto Belgrano, the effectiveness of experimental antifouling paints was evaluated after immersion periods of 17 and 25 months.

Results obtained show that it is possible to define the minimum dispersion degree required to achieve a cuprous oxide dissolution rate leading to saturation concentration of copper complexes in the film.

By the mentioned mechanism, diffusional process and

*consequently leaching rate are improved.*

\* Giúdice, C. A., del Amo, B. & Rascio, V.- Dissolution rate of cuprous oxide and its influence on antifouling paints effectiveness. CIDEPINT-Anales, 1984, 187-207.

---

## INTRODUCCION

---

Numerosos tóxicos se han utilizado a lo largo del tiempo en la formulación de pinturas antiincrustantes (<sup>1</sup>). Entre los más frecuentemente empleados se pueden mencionar el cobre metálico y algunos compuestos derivados; el óxido cuproso es de éstos el más difundido, ya que ha evidenciado una adecuada acción letal sobre la mayoría de los organismos incrustantes y tiene además un costo relativamente bajo, siendo de producción nacional. En consecuencia, las pinturas antiincrustantes eficaces incluyen generalmente en su composición este compuesto como tóxico fundamental.

Para que estas pinturas resulten efectivas es necesario que el tóxico sea liberado desde la película con una velocidad tal que permita mantener constante la concentración del mismo en la interfase pintura/agua de mar (<sup>2</sup>).

La velocidad de liberación del tóxico en el caso de las pinturas tipo matriz soluble, depende no sólo de su velocidad de disolución, sino también de aquélla que presenta el ligante, dado que éste, con su solubilización, contribuye al mantenimiento de un adecuado "leaching rate" (<sup>3</sup>).

En lo referente a la disolución de la sustancia biocida en el interior de la película (estado estacionario), esta etapa involucra la difusión molecular del vapor de agua y de los iones  $Cl^-$  y  $H^+$ , la posterior disolución del tóxico y finalmente la difusión del mismo en forma de complejos clorados hacia la superficie de la película (<sup>4</sup>). De lo expuesto surge que las matrices de las pinturas antiincrustantes deben permitir una correcta transferencia del tóxico disuelto.

Usualmente estas pinturas se obtienen dispersando el pigmento tóxico en un vehículo preparado a base de resina colofonia, que tiene reacción ácida. Esta etapa tiene una particular importancia y un exceso o defecto de la misma disminuye la eficiencia biocida (<sup>5</sup>, <sup>6</sup>). En cambio, una adecuada dispersión del óxido cuproso en el vehículo asegura reducción de tamaño de las partículas del pigmento y que las mismas permanezcan separadas y uniformemente distribuidas en el seno de la pintura.

En un trabajo previo (<sup>7</sup>) se estableció la influencia que ejerce la distribución del tamaño de partícula del óxido cuproso sobre la eficiencia tóxica de las formulaciones antiincrustantes, medida ésta por medio de un ensayo de inmersión en el medio natural, empleando una balsa experimental.

Teniendo en cuenta que la efectividad de una pintura antiin-

crustante está relacionada con la velocidad de disolución del tóxico, en el presente estudio se determinó la correspondiente al óxido cuproso en agua de mar artificial, en función de las características del medio y del tamaño de partícula. Se estableció además la influencia que ejercen tanto el contenido de tóxico como la composición del ligante y el tiempo de dispersión, sobre la bioactividad de pinturas de tipo oleorresinoso.

---

## VARIABLES ESTUDIADAS

---

### 1. VELOCIDAD DE DISOLUCIÓN DEL OXIDO CUPROSO EN AGUA DE MAR ARTIFICIAL

Sobre una muestra de óxido cuproso electrolítico, de composición 99,81 % de óxido cuproso, 0,04 por ciento de óxido cúprico y 0,03 por ciento de cobre metálico (5) se estudió la acción de las variables que se mencionan a continuación.

#### *Influencia del pH.*

Se ajustó el medio experimental a los siguientes valores de pH: 7,61; 7,78; 8,02; 8,20; y 8,41. Se debe hacer notar que el agua de mar normal, no contaminada, tiene un pH que varía entre 8,1 y 8,2. Este valor puede descender o aumentar, en las zonas portuarias, por la presencia de agentes contaminantes. Para las experiencias se termostató el medio a  $20 \pm 5^\circ\text{C}$  y se ajustó la concentración salina a 0,48 M de cloruro de sodio.

#### *Influencia de la temperatura*

La velocidad de disolución fue evaluada a 10, 15, 20 y  $25^\circ\text{C}$ , manteniendo constantes el valor de pH en 8,20 y la concentración de cloruro de sodio en 0,48 M.

#### *Influencia de la concentración de ion cloruro*

La concentración de cloruro de sodio en el medio experimental fue de 0,48; 0,60; 0,70 y 0,80 M. En las determinaciones correspondientes se mantuvo el pH en 8,20 y la temperatura en  $20 \pm 5^\circ\text{C}$ .

#### *Influencia del tamaño y forma de las partículas*

La masa de un sólido dado que se disuelve por unidad de tiempo es una función del área de la interfase. Esta está vinculada con el tamaño y forma de las partículas discretas o asociaciones de las mismas en el medio acuoso (8). Para estudiar esta variable, las muestras de óxido cuproso se dispersaron con distinto grado de fineza, obteniéndose así partículas de diferente tamaño medio.

## 2. EFICIENCIA TOXICA DE LAS PINTURAS ANTIINCRUSTANTES

Con el objeto de evaluar la influencia que ejerce la velocidad de disolución del óxido cuproso (grado de dispersión) sobre la bioactividad de las pinturas antiincrustantes, se estudiaron las siguientes variables.

### *Influencia de la composición del ligante*

A fin de regular la velocidad de disolución de la resina colofonia se le adicionó un barniz fenólico como plastificante, en las relaciones 3/1 y 5/1 en peso. Los ligantes obtenidos fueron empleados con resultados satisfactorios en anteriores experiencias, en balsa y en servicio (<sup>9</sup>, <sup>10</sup>, <sup>11</sup>) y presentan una velocidades de disolución de 26,4 y 31,3  $\mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{día}$ , respectivamente (<sup>6</sup>).

### *Influencia del contenido de tóxico*

Los ligantes anteriormente mencionados se pigmentaron con 11,4 y 4,0 por ciento en volumen de óxido cuproso (45,3 y 18,1 por ciento en peso), calculado sobre la pintura, por lo que los productos obtenidos corresponden a formulaciones con alto y medio contenido de tóxico. La reducción del contenido de óxido cuproso fue compensada, en lo referente a mantener el volumen de sólidos de la pintura, mediante el empleo de carbonato de calcio natural (Tabla 1).

### *Influencia del tiempo de dispersión*

Las muestras se elaboraron empleando un molino de bolas de porcelana con recipientes de 3,3 litros de capacidad (<sup>12</sup>). En todos los casos se preparó un único premezclado, con todos los componentes de la pintura, excepto la resina colofonia y el óxido cuproso. Posteriormente se incorporó el tóxico, realizándose la dispersión en el molino mencionado durante diferentes tiempos (1, 3, 5 y 10 horas), a fin de obtener distinta distribución de tamaño de partícula. Este último aspecto está vinculado a las características operativas de cada equipo.

Completada la dispersión se incorporó, con agitación, la solución de la resina colofonia en una mezcla solvente de características similares a la empleada en la pintura. Esta metodología permite reducir la cantidad de resinato cúprico formado, cuya presencia, al afectar la solubilidad de la matriz, se traduce en una reducción de la bioactividad de la pintura (<sup>5</sup>).

Terminada la etapa de dispersión, se ajustó la viscosidad de las muestras.

La evaluación de la bioactividad se realizó empleando la balsa experimental de Puerto Belgrano (38°54' S; 62°04' W). Se utilizaron para los ensayos paneles de acero arenados, los que fueron protegidos con un pre-tratamiento de "wash-primer" vinílico (SSPC-PT-3-64 Specification) y una pintura anticorrosiva de alta resisten-

TABLA I  
COMPOSICION DE LAS PINTURAS ANTIINCrustANTES ENSAYADAS (% V/V)

Formulación.....	1	2	3	4
Oxido cuproso.....	11,4	4,0	11,3	4,0
Carbonato de calcio.....		10,6	-	10,6
Aditivos*.....	3,0	2,7	3,0	2,7
Resina colofonia (Rosin WW)...	28,0	27,0	31,3	30,2
Barniz fenólico (sólidos).....	10,9	10,5	7,3	7,0
Disolventes y diluyentes.....	46,7	45,2	47,1	45,5
Relación resina/plastificante**	3/1	3/1	5/1	5/1

\* Humectantes, espesantes y/o estabilizantes

\*\* Relación en peso

cia a base de caucho clorado (13).

---

## METODOLOGIA EMPLEADA

---

Para evaluar la velocidad de disolución del óxido cuproso en función de las variables anteriormente mencionadas, el tóxico se lavó, previo a su empleo, con una mezcla de tolueno y alcohol etílico de 96°, con el objeto de eliminar el material estabilizante (aproximadamente un 10 por ciento en peso).

La muestra seca y exactamente pesada fue dispersada en agua destilada neutra a fin de lograr la humectación y defloculación de las partículas.

Como ya se expresó anteriormente, para los diferentes ensayos se ajustaron las características del medio dispersante (pH, temperatura y concentración de ion cloruro). Se dispuso de un recipiente cilíndrico provisto de un agitador; las partículas de óxido cuproso se mantuvieron en suspensión durante el transcurso del ensayo, a fin de obtener un área de disolución constante.

El cálculo de la velocidad de disolución del óxido cuproso, en cada una de las condiciones prefijadas del medio, se efectuó a partir de los valores correspondientes a la masa de tóxico dispersada y a la disuelta en un tiempo dado.

### *Masa de óxido cuproso disuelta*

La concentración de óxido cuproso disuelto en el agua de mar artificial, al final de cada una de las determinaciones realizadas, fue en todos los casos de sólo 0,5 ppm, a fin de no afectar la velocidad de disolución del mismo.

El aumento de la concentración de óxido cuproso durante la experiencia, es decir la diferencia entre 0,5 ppm y el valor obtenido al comienzo del ensayo (luego de finalizada la dispersión) permitió calcular la masa de tóxico disuelta.

La concentración de óxido cuproso en solución se determinó mediante colorimetría, empleando el método del dietilditiocarbamato de sodio, por la elevada sensibilidad que presenta (14). Con este método es posible determinar una parte de cobre en cien millones de partes, para concentraciones entre 0,1 y 1 ppm.

### *Tiempo de disolución*

El tiempo de disolución del óxido cuproso en cada uno de los

TABLA II  
 VELOCIDAD DE DISOLUCIÓN DEL ÓXIDO CUPROSO EN AGUA DE MAR ARTIFICIAL. mg/g.h

Temperatura (°C)	Concentración de cloruro (mg/L)	pH	Tiempo de dispersión (horas): <sup>a</sup>							
			1	2	3	4	5	6	7	8
10	0,48	8,20	30,7	11,8	9,0	7,2	5,5	4,4	3,8	3,4
15	0,48	8,20	40,2	15,8	11,6	9,8	7,0	5,6	4,8	4,4
20	0,46	7,75	159,7	61,6	44,8	36,9	27,3	21,9	19,0	17,0
20	0,46	7,75	116,3	45,2	33,5	27,0	20,3	16,4	14,2	12,7
20	0,46	8,02	71,9	29,7	21,4	17,6	12,9	10,4	8,9	8,0
20	0,48	8,20	52,0	19,9	14,9	12,1	8,9	7,2	6,3	5,6
20	0,48	8,41	35,3	13,7	10,1	8,2	6,1	4,9	4,2	3,8
20	0,60	8,20	72,8	28,2	21,0	17,0	12,7	10,2	8,8	7,8
20	0,70	8,20	101,5	39,2	29,2	23,5	17,7	14,2	12,3	11,1
20	0,80	6,20	133,0	52,0	38,1	30,8	22,9	18,4	16,0	14,3
25	0,48	8,20	65,1	25,1	18,6	15,1	11,3	9,0	7,8	7,0
<sup>a</sup> En las columnas correspondientes a tiempo de dispersión se expresan los valores de velocidad de disolución del óxido cuproso en agua de mar artificial (mg/g.h)										
Diámetro medio, µm.....			2,9	7,6	10,6	13,5	18,2	23,1	26,8	30,0

ensayos, para alcanzar la concentración de 0,5 ppm antes mencionada, se determinó gráficamente. En las inmediaciones del punto final, la concentración de cobre fue evaluada sobre alícuotas extraídas cada 30 segundos.

---

## RESULTADOS

---

### 1. VELOCIDAD DE DISOLUCION DEL OXIDO CUPROSO

En la determinación de la velocidad de disolución del óxido cuproso, de acuerdo con las características del medio y con el grado de dispersión, se observó microscópicamente que la distribución de tamaño de partícula no se alteró significativamente durante el transcurso del ensayo, para períodos de tiempo relativamente cortos (hasta 180 minutos). En consecuencia, se evaluó en cada caso el diámetro medio inicial.

La influencia ejercida por las características del medio experimental y por el tiempo de dispersión, sobre la velocidad de disolución del tóxico, se observa en la Tabla II y en las figuras 1 a 4, mientras que la eficacia biocida de las muestras de pintura, evidenciada en el ensayo en balsa, se indica en la Tabla III.

En la Figura 1 se observa que la *influencia del pH sobre la velocidad de disolución del óxido cuproso* es considerable. Así, por ejemplo, para una concentración 0,48 M de cloruro de sodio y 20°C de temperatura, a pH 7,61 y 8,02, la velocidad de disolución alcanzó valores aproximadamente 3 y 1,5 veces mayor, respectivamente, que la que presenta a pH 8,20, en las mismas condiciones de salinidad y temperatura.

El mencionado descenso de la velocidad de disolución con el aumento del pH es atribuible a la formación de carbonato básico cúprico sobre la superficie de las partículas de óxido cuproso, de menor velocidad de disolución que el tóxico (1).

El *aumento de la temperatura del agua de mar* en equilibrio con la atmósfera, produce un incremento del pH por la eliminación de dióxido de carbono. Por tal motivo en las experiencias el pH se mantuvo constante, para poder estudiar sólo la influencia de la temperatura. En la figura 2 se observa la proporcionalidad directa existente entre temperatura y velocidad de disolución. Así, por ejemplo, para 25°C es aproximadamente 25 por ciento mayor que para 20°C, en un agua de mar artificial a pH 8,20 y concentración salina 0,48 M.

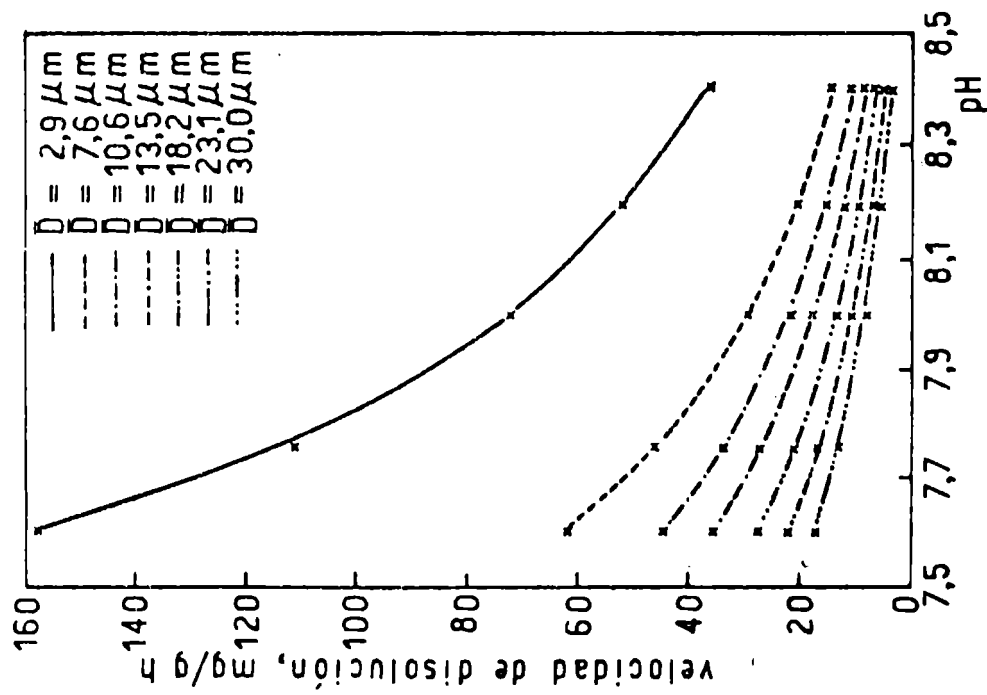


Fig. 1.- Influencia del pH sobre la velocidad de disolución del óxido cuproso en agua de mar artificial (20°C y 0,48 M en NaCl)

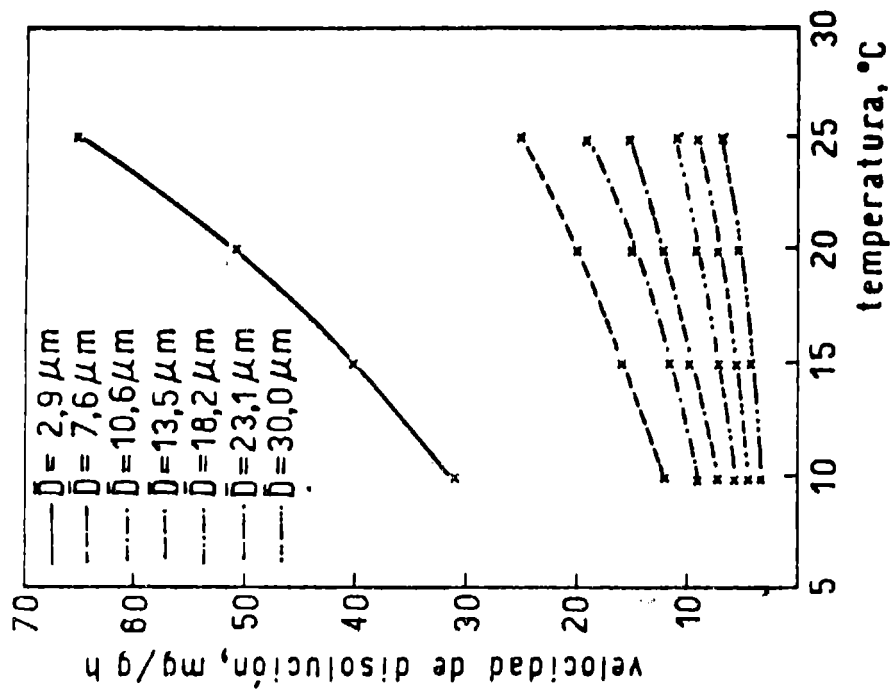


Fig. 2.- Influencia de la temperatura sobre la velocidad de disolución del óxido cuproso en agua de mar artificial (pH 8,20 y 0,48 M en NaCl)

La *variación de la concentración de ion cloruro*, modifica la fuerza iónica del medio. El pH y la temperatura de la solución fueron mantenidos constantes durante el desarrollo de la experiencia (8,20 y 20°C, respectivamente).

En estas condiciones, la velocidad de disolución del óxido cuproso es directamente proporcional a la concentración de ion cloruro. Así por ejemplo, una solución 0,60 M (es decir aproximadamente 0,12 M más concentrada que el agua de mar), condujo a una velocidad de disolución 1,4 veces mayor que la registrada en agua de mar artificial (0,48 M de cloruro de sodio).

Los *tiempos de dispersión del tóxico* en el molino de bolas (1, 3, 5 y 10 horas) condujeron a partículas de diferente diámetro medio (Figura 5) y en consecuencia de diferente área específica (superficie por unidad de masa). Si bien la velocidad de disolución del óxido cuproso, expresada en  $\mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{día}$ , es una característica intrínseca para un medio dado, el área de disolución varía según la fineza (eficiencia) de la dispersión y por ende, la velocidad, expresada en  $\text{mg}/\text{g} \cdot \text{h}$ , es diferente.

En la Figura 4 se observa que para partículas de un determinado diámetro medio  $\bar{D} = 2,6 \mu\text{m}$ , la velocidad es 52  $\text{mg}/\text{g} \cdot \text{h}$ , mientras que para  $\bar{D} = 20,0 \mu\text{m}$  se reduce a 8,0  $\text{mg}/\text{g} \cdot \text{h}$ . Queda así evidenciada la significativa influencia que ejerce la eficiencia de la dispersión sobre la velocidad de disolución.

## 2. BIOACTIVIDAD DE LAS PINTURAS ANTIINCRUSTANTES

El ensayo en balsa experimental permitió evaluar el comportamiento tóxico de las muestras elaboradas, después de 17 y 25 meses de inmersión. Los valores correspondientes al "fouling" registrado en dichas observaciones se presentan en la Tabla II.

En la *primera inspección (17 meses)*, después de dos períodos estivales de intensa actividad biológica, se observó que las muestras correspondientes al ligante de menor velocidad de disolución (relación 3/1), y elaboradas con alto y mediano contenido de tóxico, no cumplieron con el requisito del ensayo (poseer fijación 1 o menor), cuando las pinturas fueron obtenidas luego de cortos tiempos de dispersión (1 h en el caso de la formulación 1 y 1 y 3 horas en el caso de la formulación 2).

Sin embargo, las pinturas antiincrustantes elaboradas a partir de las mismas formulaciones (1 y 2) pero con tiempos de dispersión mayores, presentaron fijación 0, 0-1 ó 1, para el período de inmersión considerado.

En lo referente a las muestras preparadas a partir de las formulaciones 3 y 4, para análogos tiempos de dispersión, tuvieron valores de fijación 0, 0-1 ó 1. El tipo de ligante empleado (relación 5/1 colofonia/plastificante) tiene mayor velocidad de

TABLA III

## FIJACIÓN DE "FOULING" EN EL ENSAYO EN Balsa\*

Pinturas.....	Formulación 1					Formulación 2					Formulación 3					Formulación 4				
	1 h	3 h	5 h	10 h	1 h	1 h	3 h	5 h	10 h	1 h	1 h	3 h	5 h	10 h	1 h	1 h	3 h	5 h	10 h	1 h
Tiempo de dispersión.....	1-2	1	0-1	0	2-3	1-2	1-2	0-1	0-1	0-1	0-1	0-1	0-1	0-1	0	0	0	0	0	0
17 meses de inmersión.....	2-3	1-2	1	0-1	4-5	2-3	2-3	1	1	1-2	0-1	0-1	0	0	2-3	1	0-1	0	0	0-1
25 meses de inmersión.....	26,0	16,5	12,7	8,7	23,8	15,7	11,3	8,2	26,8	15,8	11,9	7,8	24,3	16,1	12,0	8,6				
Diámetro medio de partícula del óxido cuproso, $\mu\text{m}$ .....																				
Velocidad de disolución del óxido cuproso en agua de mar artificial <sup>**</sup> , mg/g.h.....																				
Velocidad de disolución del ligante en agua de mar artificial <sup>**</sup> , $\mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{día}$ .....																				
	26,4	26,4	26,4	26,4	26,4	26,4	26,4	26,4	26,4	31,3	31,3	31,3	31,3	31,3	31,3	31,3	31,3	31,3	31,3	31,3

\* Escala de fijación de "fouling": 0, sin fijación; 0-1, muy poco; 1, poco; 2, escaso; 3, regular; 4, mucho; 5, totalmente incrustado.

\*\* Solución de cloruro de sodio 0,48 M, a 20°C, pH 8,2.

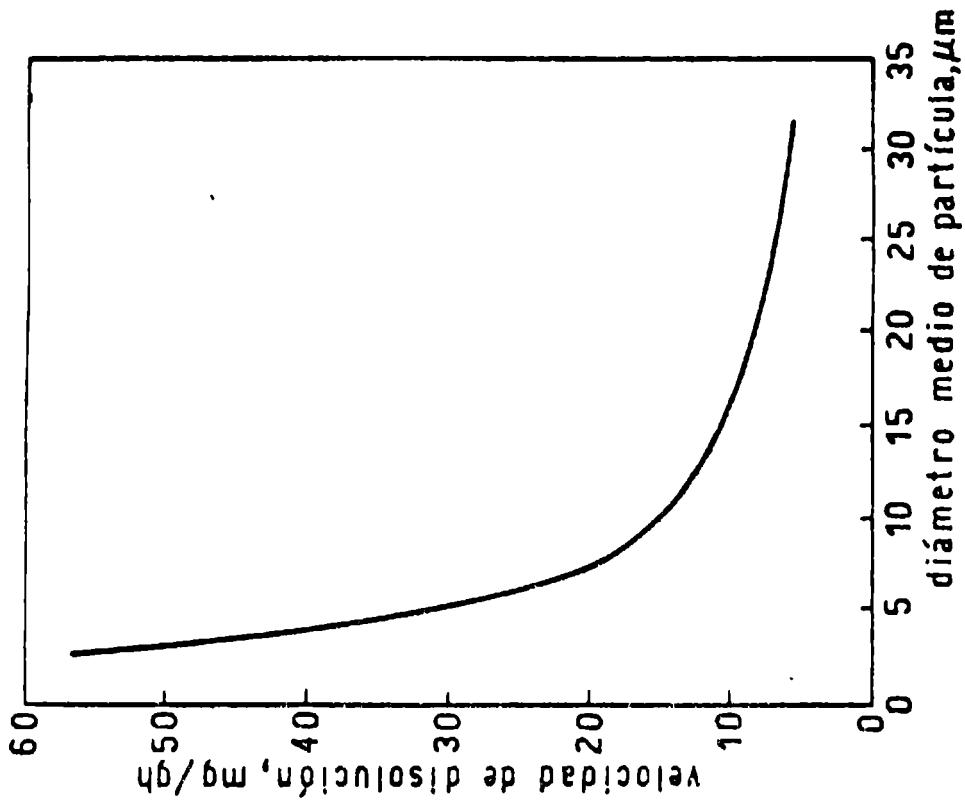


Fig. 4.- Velocidad de disolución del óxido cuproso en agua de mar artificial (20°C, pH 8,20 y 0,48 M en NaCl)

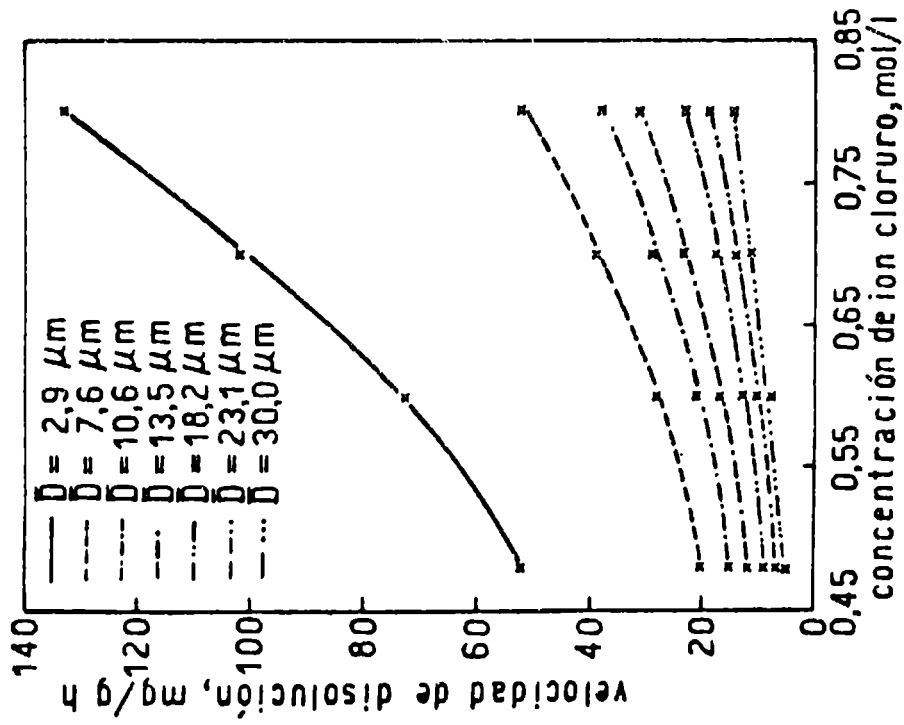


Fig. 3.- Influencia de la concentración de ion cloruro sobre la velocidad de disolución del óxido cuproso en agua de mar artificial (pH 8,20 y 20°C)

disolución y en consecuencia permite la obtención de películas de satisfactoria bioactividad.

En la *segunda observación (25 meses)*, también con dos períodos de verano de intensa actividad de los organismos incrustantes, se acentuó la tendencia manifestada en la primera observación, en lo referente al comportamiento de las muestras elaboradas con mayor tiempo de dispersión. Las mismas proporcionaron los mejores resultados, tanto para los dos tipos de ligante formulados como para los dos contenidos de tóxicos considerados (Figura 6). Así por ejemplo, las muestras con el ligante de relación 3/1, dispersadas durante 5 y 10 horas (mayor velocidad de disolución del óxido cuproso) cumplieron la exigencia del ensayo (fijación 1 o inferior). En cambio, aquellas pinturas basadas en el ligante con relación 5/1 no cumplieron el ensayo sólo en el caso de las muestras con menor tiempo de dispersión (1 hora); las restantes presentaron todas muy buena bioactividad.

### 3. RELACION ENTRE LA VELOCIDAD DE DISOLUCION DEL OXIDO CUPROSO Y LA EFICIENCIA TOXICA

El diámetro medio de las partículas de óxido cuproso y en consecuencia su velocidad de disolución (dado que influyen sobre la concentración de los complejos clorados formados por solubilización del óxido cuproso en el interior de la película) adquieren una significativa importancia al modificar la velocidad de transferencia hacia la interfase película de pintura/agua de mar, por difusión molecular. Es importante mencionar que la difusión del ion cloruro y del ion hidrógeno es más rápida que la de los complejos clorados, debido al elevado gradiente de concentración y al menor tamaño molecular.

Los ensayos de laboratorio y el realizado en la balsa para establecer la eficiencia de las pinturas antiincrustantes, permiten establecer que fundamentalmente en función del tipo de ligante empleado (relación resina/plastificante 3/1 ó 5/1) es posible definir el grado de dispersión mínimo requerido para alcanzar una dada velocidad de disolución del óxido cuproso que conduzca a una concentración de saturación de los complejos clorados y favorezca el proceso difusional y por ende el "leaching rate". Así, por ejemplo, para una vida útil de aproximadamente dos años, el ligante con relación 3/1 (velocidad de disolución  $26,4 \mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{día}$ ), requiere un diámetro medio de partícula no mayor de  $11 \mu\text{m}$  ( $14 \text{ mg}/\text{g} \cdot \text{h}$  para una solución  $0,48 \text{ M}$  en cloruro de sodio, a  $20^\circ\text{C}$  y  $\text{pH } 8,20$ ), para obtener una satisfactoria bioactividad. Se observa que el contenido de óxido cuproso no tiene, en estas condiciones, una influencia significativa.

Por su parte, el ligante 5/1 ( $31,3 \mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{día}$ ) necesita un diámetro de partícula no mayor de  $9 \mu\text{m}$  ( $16 \text{ mg}/\text{g} \cdot \text{h}$ ); como en el ca-

so anterior, tampoco el contenido de óxido cuproso resultó una variable de importancia.

---

#### AGRADECIMIENTOS

---

Los autores agradecen al SENID (Servicio Naval de Investigación y Desarrollo) y al Laboratorio de Talleres Generales de la Base Naval Puerto Belgrano por el apoyo prestado para la realización de este trabajo.

---

#### REFERENCIAS

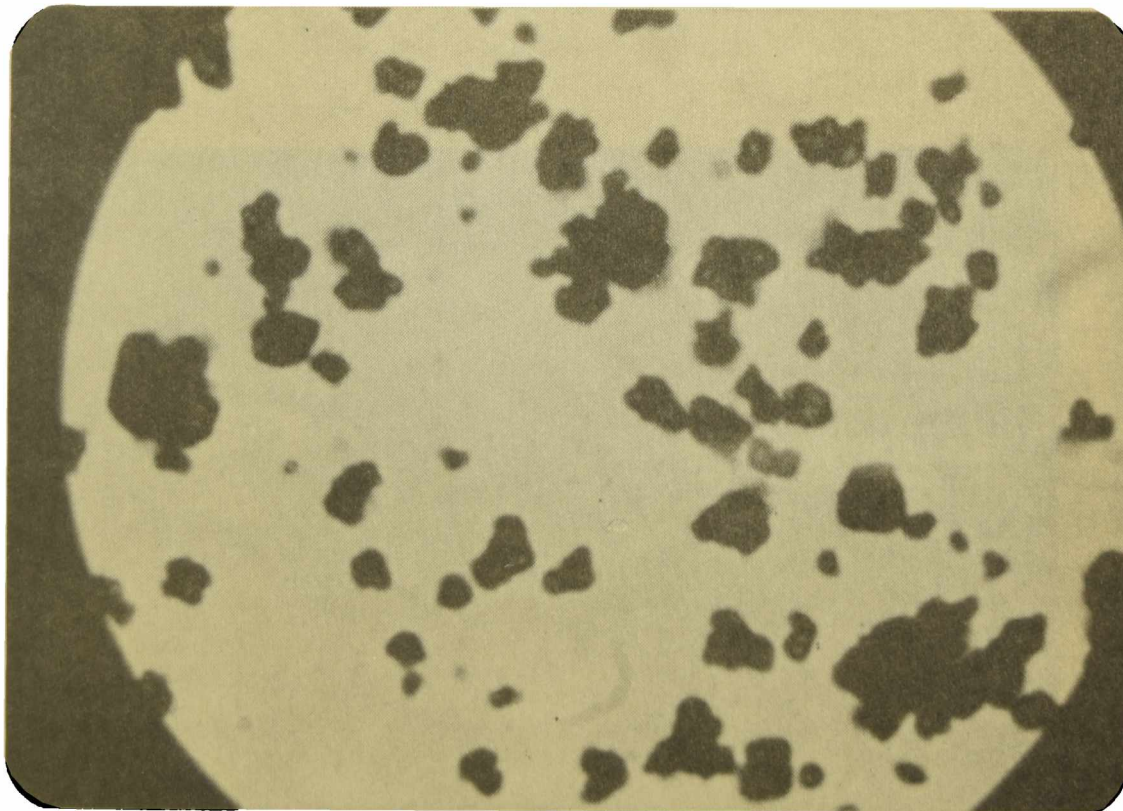
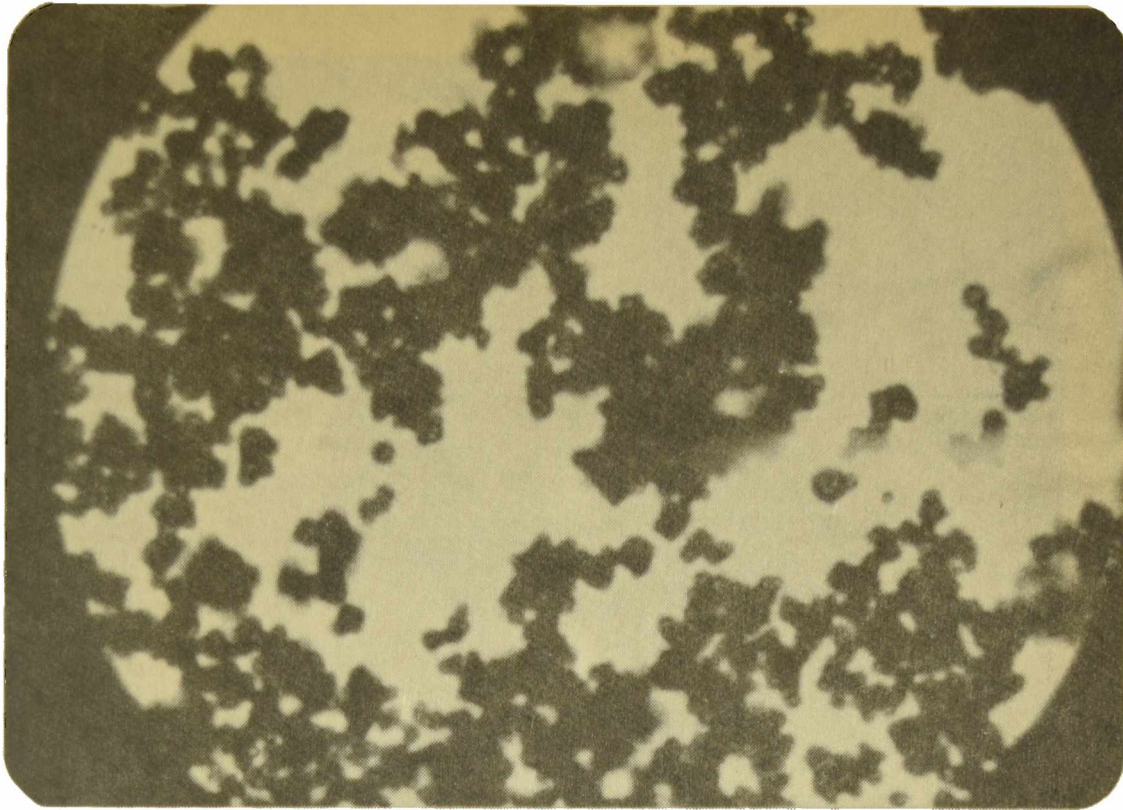
---

- (<sup>1</sup>) U. S. Naval Institute.- Marine Fouling and its Prevention. Woods Hole Oceanographic Institution, EE. UU., 264, 1952.
- (<sup>2</sup>) Partington, A.- Paint Technology, 28 (3), 24, 1964.
- (<sup>3</sup>) Giúdice, C. A., del Amo, B. y Rascio, V.- CIDEPINT-Anales, 1983, 233.
- (<sup>4</sup>) De la Court, F. H. y De Vries, H. J.- J. Oil Col. Chem. Assoc., 56 (8), 388, 1973.
- (<sup>5</sup>) Giúdice, C. A., del Amo, B. y Benítez, J. C.- J. Oil Col. Chem. Assoc., 64 (1), 12, 1981.
- (<sup>6</sup>) Giúdice, C. A., del Amo, B., Rascio, V. y Sánchez, R.- J. Coat. Technol., 55 (697), 23, 1983.
- (<sup>7</sup>) Giúdice, C. A., Benítez, J. C. y Rascio, V.- CIDEPINT-Anales, 1, 1983.
- (<sup>8</sup>) Brown, G. G.- Operaciones básicas de la Ingeniería Química. M. Marín y Cía., Barcelona, España, 9, 1955.
- (<sup>9</sup>) Rascio, V., Giúdice, C. A., Benítez, J. C. y Presta, M.- J. Oil Col. Chem. Assoc., 61 (10), 383, 1978.
- (<sup>10</sup>) Rascio, V., Giúdice, C. A., Benítez, J. C. y Presta, M.- J. Oil Col. Chem. Assoc., 62 (8), 282, 1979.
- (<sup>11</sup>) Rascio, V., Giúdice, C. A., Benítez, J. C. y Presta, M.- Rev. Iberoamericana de Corrosión y Protección, 11 (2), 23, 1980.
- (<sup>12</sup>) Giúdice, C. A., Benítez, J. C., Rascio, V. y Presta, M.- J.

Oil Col. Chem. Assoc., 63 (4), 153, 1980.

(<sup>13</sup>) Rascio, V., Giúdice, C. A. y Benítez, J. C.- J. Oil Col. Chem. Assoc., 65 (4), 148, 1982.

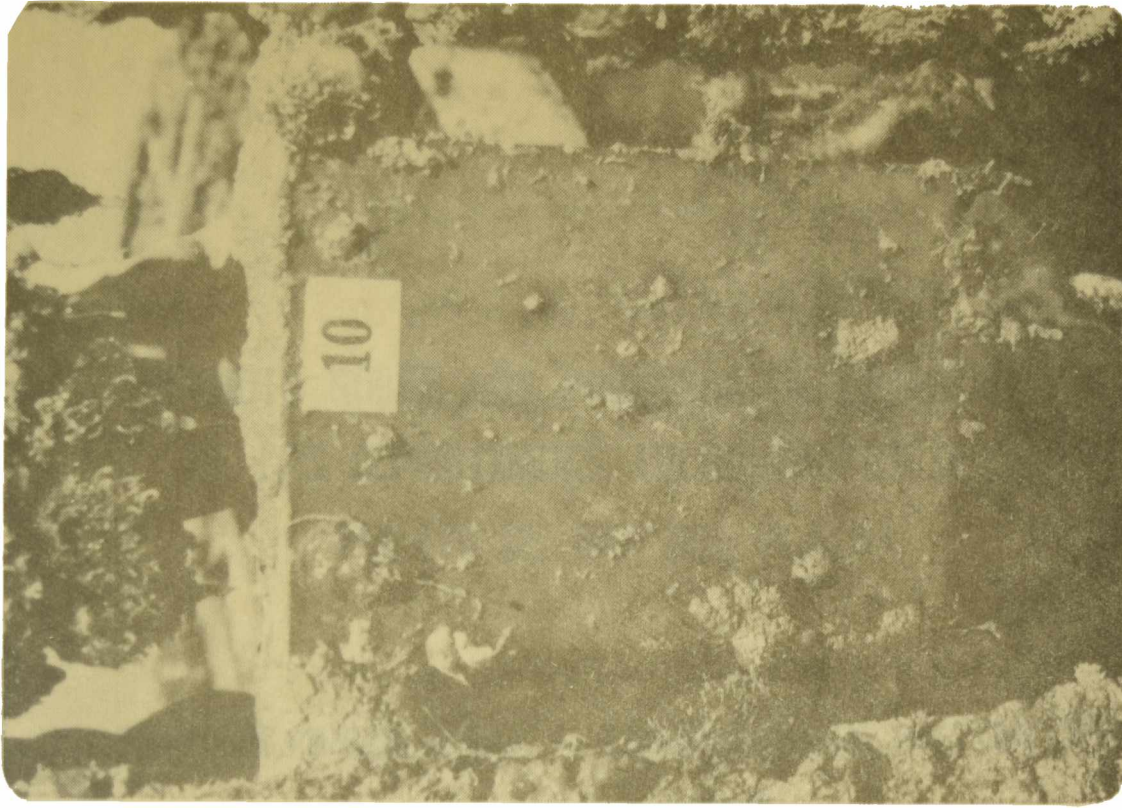
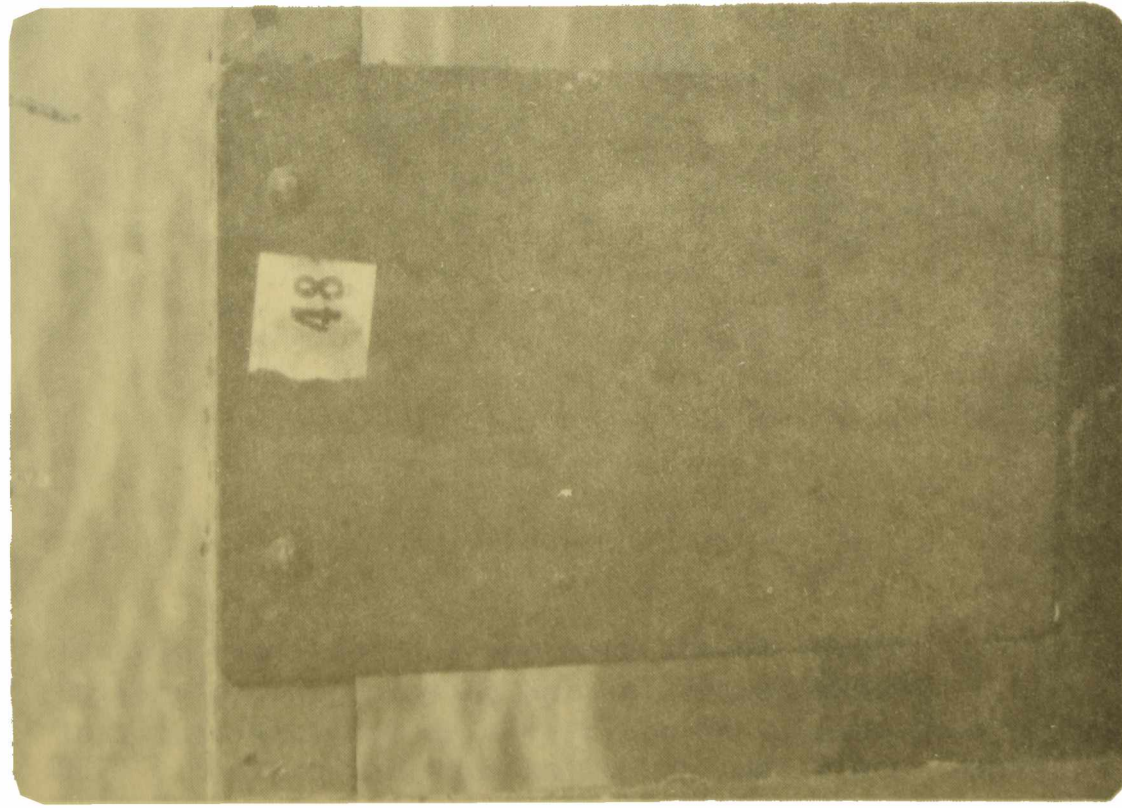
(<sup>14</sup>) Snell, F. D. y Snell, C.- Colorimetric Methods of Analysis. D. van Nostrand Co. Inc., 3rd. ed., vol. 1, N. Y., EE.UU., 1936.



*Figura 5*

*Observaciones fotomicroscópicas (x 1250) de dispersiones de óxido cuproso; asociaciones de partículas de diferente diámetro medio*





*Figura 6.- Paneles correspondientes a la formulación 3 (ligante 5/1, alto contenido de óxido cuproso) preparada con 10 horas de dispersión (izquierda, fijación 0) y con 1 hora (derecha, fijación 1-2), luego de 25 meses de inmersión*



ESTUDIO SOBRE LOS PROCESOS DE EPIBIOSIS  
DE LAS COMUNIDADES INCRUSTANTES DEL  
PUERTO DE MAR DEL PLATA\*

M. TRIVI DE MANDRI (\*\*), V. LICHTSCHEIN DE BASTIDA (\*\*\*)  
Y R. BASTIDA (\*\*\*\*)

- \* Trabajo realizado por convenio con el INIDEP
- \*\* Universidad Nacional de Mar del Plata (UNMDP)
- \*\*\* Instituto Nacional de Investigación y Desarrollo Pesquero (INIDEP) y Universidad Nacional de Mar del Plata (UNMDP)
- \*\*\*\* INIDEP y Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET)



---

SUMMARY\*

---

Previous studies on epibiosis processes on short and long-term panels in the fouling communities of Puerto Belgrano were carried out.

During the present study, fouling samples of short-term panels from the port of Mar del Plata (1973/74 period) were analysed.

Epibiosis processes were less frequent during the cold months of the year and increased markedly with increasing water temperature and a greater complexity in community structure.

Epibiosis relationships between organisms are mostly indifferent and unspecific, with only a few cases of specific associations.

There are certain differences between epibiosis processes in Puerto Belgrano and Mar del Plata, mainly related with differences in community components and their abundance.

---

\* Trivi de Mandri, M., Lichtschein de Bastida, V. and Bastida, R.- Studies on epibiosis processes in fouling communities from the port of Mar del Plata. CIDEPINT-Anales, 1984, 209-232.



---

## INTRODUCCION

---

Las investigaciones sobre procesos de epibiosis en comunidades incrustantes de las costas argentinas fueron iniciadas hace aproximadamente una década en el área de Puerto Belgrano (Bastida et al., 1974, Bastida y Lichtschein de Bastida, 1978). En estos primeros estudios se analizaron las características de estos procesos, tanto en paneles mensuales como acumulativos, a los efectos de evaluar la incidencia de la epibiosis en distintas etapas de desarrollo de la comunidad. Dichas investigaciones han resultado de interés, tanto desde el punto de vista ecológico como por cuestiones de tipo aplicado, ya que aportan elementos para una mejor evaluación del funcionamiento de las pinturas antiincrustantes.

En esta oportunidad se concreta el primer estudio sobre epibiosis en las comunidades incrustantes del puerto de Mar del Plata, en base a muestras obtenidas sobre paneles mensuales en el período 1973/74. La metodología seguida es la misma que se describe en los trabajos mencionados anteriormente.

---

## RESULTADOS

---

### ASPECTOS GENERALES

En las muestras analizadas se ha registrado un total de 439 casos de epibiosis, cifra superior en un 38 % a lo observado para Puerto Belgrano en paneles mensuales (Bastida et al., 1974); esta diferencia, por otra parte, coincidiría con el grado de agresividad que alcanza el fouling en cada zona. Con respecto a los organismos que actúan como sustrato, los porcentajes de frecuencia más elevados corresponden a la familia Campanulariidae, con un 23,9 %, a los representantes del género *Balanus* con un 22,1 % y al género *Tubularia*, con 14,3 % de frecuencia. (Tabla I, fig. 1A).

La importancia de estos tres organismos como sustrato está probablemente relacionada con el hecho de que se trata de especies de rápido crecimiento, capaces de ofrecer superficies de fijación adecuadas en cortos plazos a los organismos que les suceden en la colonización. Tanto los campanuláridos como los tubuláridos pueden llegar a cumplir su ciclo vital en 30 días en la estación cá-

TABLA I  
FRECUENCIA CON QUE LOS ORGANISMOS ACTUAN COMO SUSTRATO

	F	%
Campanulariidae.....	105	23,9
Balanus.....	97	22,1
Tubularia.....	63	14,3
Enteromorpha.....	32	7,3
Navicula.....	27	6,1
Polydora.....	27	6,1
Ciona.....	21	4,8
Bugula.....	16	3,6
Serpulidae.....	16	3,6
Polysiphonia.....	9	2,0
Zoothamnium-Vorticella.....	8	1,8
Bryopsis.....	6	1,4
Clorofíceas filamentosas.....	6	1,4
Melosira.....	2	0,4
Tenellia.....	2	0,4
Ulva.....	2	0,4

TABLA II  
FRECUENCIA CON QUE LOS ORGANISMOS ACTUAN COMO EPIBIONTES DE 1er. GRADO

	F	%
Diatomeas (Melosira, Licmophora, Grammatophora, etc.).....	142	32,3
Zoothamnium-Vorticella.....	66	15,0
Campanulariidae.....	50	11,4
Polydora.....	29	6,6
Polysiphonia.....	23	5,2
Folliculinidae.....	23	5,2
Cianofíceas.....	22	5,0
Enteromorpha.....	14	3,2
Tenellia.....	12	2,7
Balanus.....	10	2,3
Bugula.....	10	2,3
Ciona.....	10	2,3
Ciliados indet.....	7	1,6
Suctorios.....	7	1,6
Clorofíceas filamentosas.....	6	1,4
Tubularia.....	3	0,7
Favella, rotíferos y poliquetos indet.	3	0,7
Corophium.....	2	0,4

lida, mientras que *Balanus* en igual período puede alcanzar la madurez sexual.

En su conjunto, los tres organismos mencionados representan más de la mitad (60,3 %) de los sustratos registrados en el total de los casos de epibiosis observados durante el período de estudio. Analizando la Tabla I, puede verse que el total de los organismos sustrato es de 16, o sea que el 40 % restante es compartido por 13 organismos diferentes.

Cabe señalar que tanto en este trabajo como en otros previos sobre el tema y por una cuestión de orden práctico, las diatomeas han sido consideradas en conjunto, por lo cual la diversidad real de epibiontes es mayor que la citada.

En Puerto Belgrano, el grado de diversidad de los organismos-sustrato para los paneles mensuales es semejante y la mayor frecuencia está dada por tres organismos típicos de esa zona (*Conopeum reticulum*, *Bugula neritina* y *Botryllus schlosseri*), que suman 54 % del total (Bastida et al., 1974).

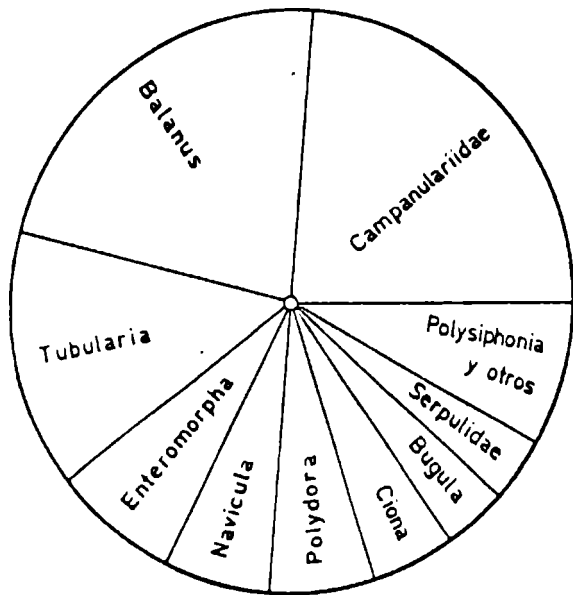
Durante la presente experiencia los epibiontes de primer grado más importantes han resultado ser las diatomeas (*Melosira*, *Licmophora*, *Navicula*, *Grammatophora* y *Synedra*, entre las principales), con un 32,3 %; *Zoothamnium* y *Vorticella*, con un 15 % de frecuencia, y campanuláridos, con un 11,4 %, que en su conjunto representan aproximadamente el 60 % del total de los epibiontes registrados (Tabla II, Figura 1B). Al igual que en el caso de los organismos-sustrato, la dominancia está compartida por sólo tres organismos.

Dado que el grado de epibiosis está íntimamente relacionado con el grado de madurez de la comunidad, la dominancia de epibiontes corresponde a aquellas especies que tipifican las primeras etapas sucesionales. En la zona de Puerto Belgrano, debido a diferencias de tipo ambiental y biológico, los epibiontes dominantes son foli-culínidos, *Zoothamnium/Vorticella* y *Botryllus* (Bastida, op. cit.). Las diatomeas no llegan a ser tan significativas en las etapas tempranas como lo son en la zona de Mar del Plata.

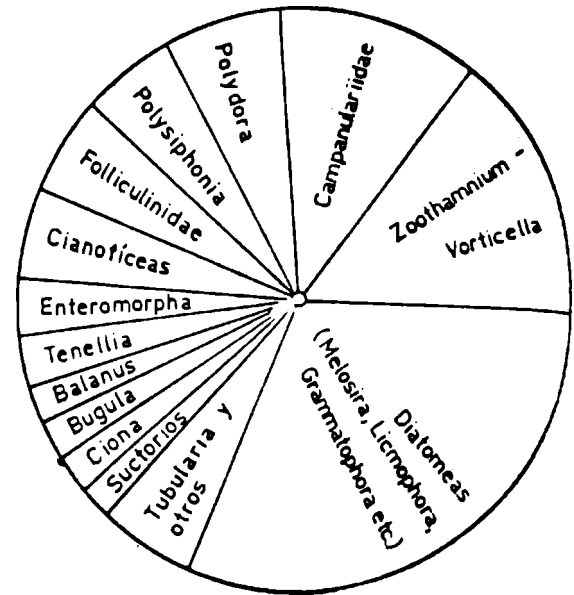
En cuanto a los casos de epibiosis de segundo grado (Tabla III, Fig. 1C), la frecuencia de los distintos epibiontes está relacionada tanto con la dominancia como con las características físicas del organismo. Es así que los epibiontes de segundo grado más importantes resultan ser las diatomeas (53,5 %) y los ciliados *Zoothamnium* y *Vorticella* (15,9 %). Les siguen en importancia los campanuláridos, si bien con un porcentaje muy reducido (2,9 %), dado que estos organismos, por ser de mayor tamaño, necesitan de un sustrato que les brinde sustentación adecuada. También se han registrado algunos casos de epibiosis de tercer grado, si bien en pocas ocasiones.

#### EPIBIONTES REGISTRADOS SOBRE CADA ORGANISMO-SUSTRATO

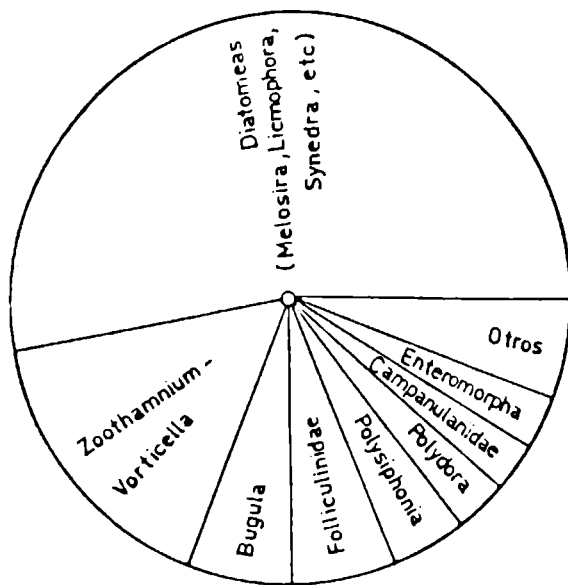
De la totalidad de los organismos que actúan como sustrato, se



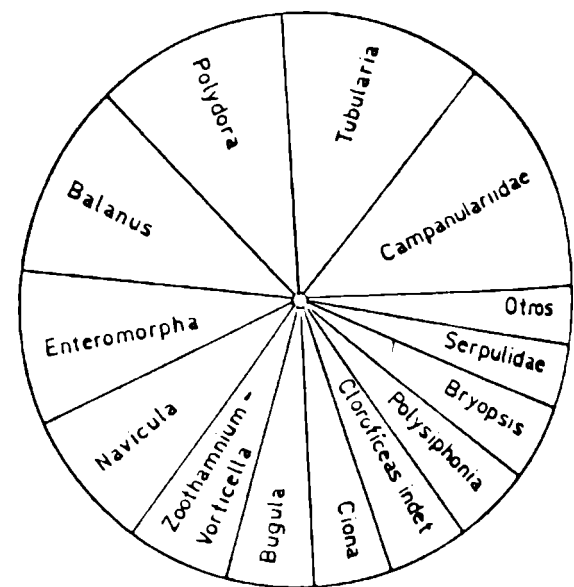
A - Frecuencia con que los organismos actúan como sustrato.



B - Frecuencia con que los organismos actúan como epibiontes de 1er grado



C - Frecuencia con que los organismos actúan como epibiontes de 2do grado



D - Diversidad específica de epibiontes registrados sobre cada organismo-sustrato

Figura 1

han seleccionado en este caso las trece especies principales, graficando la diversidad de epibiontes registrada sobre cada una de ellas.

A continuación se presenta un breve comentario sobre cada uno de estos organismos, en relación con sus respectivos epibiontes.

#### *Campanulariidae* (Tabla V, fig. 2A)

Este ha resultado ser el organismo-sustrato más importante y el que presenta la mayor diversidad de epibiontes (19 organismos).

Los epibiontes más importantes son las diatomeas *Melosira*, *Licmophora*, *Pleurosigma*, etc. (33,2 %) y los ciliados *Zoothamnium/Vorticella* (22 %). En su totalidad se triplica la cantidad de epibiontes con respecto a lo observado en Puerto Belgrano. En este último los Folliculinidae son los epibiontes dominantes, mientras que las diatomeas son menos importantes; este hecho coincide con los ciclos de fijación anual registrados para ambos organismos.

Cabe mencionar la presencia de puestas de *Tenellia pallida* sobre las colonias de estos hidrozooos, como consecuencia de la estrecha relación existente entre estos dos organismos. Como ya fue señalado en trabajos anteriores, ha podido observarse durante el presente ensayo, que los campanuláridos, en su papel de organismos-sustrato, condicionan el desarrollo de las poblaciones del nudibranquio *Tenellia pallida* (Bastida, 1971). La casi totalidad de las puestas de esta especie se registra exclusivamente sobre campanuláridos, asegurando así alimento y refugio a los juveniles luego de la eclosión.

#### *Balanus* spp. (*Balanus amphitrite* + *B. trigonus*) (Tabla VI, Fig. 2B)

Junto con los campanuláridos, los cirripedios del género *Balanus* son los organismos que con mayor frecuencia actúan como sustrato, constituyendo entre ambos el 46 % del total. Presentan además gran diversidad específica de epibiontes, siendo los más representativos los campanuláridos y el poliqueto *Polydora ligni* (18,4 y 14,3 %, respectivamente).

Los ejemplares de *Balanus* también actúan a su vez como epibiontes en un 10,2 %; de acuerdo a lo observado en períodos anteriores, este porcentaje puede variar en función de la intensidad de la fijación y como consecuencia de la falta de espacio. Estos organismos, por otra parte, liberan una sustancia que actúa atrayendo las larvas (Bastida et al., 1974).

#### *Tubularia crocea* (Tabla VII, Fig. 2C)

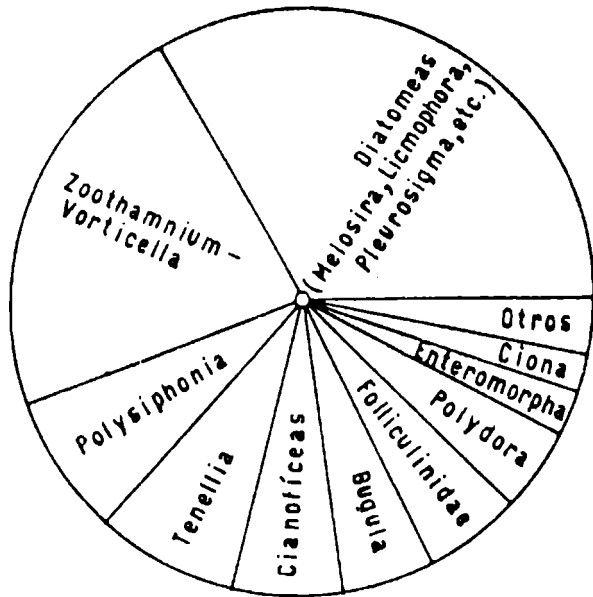
Es el tercer organismo en importancia como sustrato en las

TABLA III  
 FRECUENCIA CON QUE LOS ORGANISMOS ACTUAN COMO EPIBIONTES DE 2º GRADO

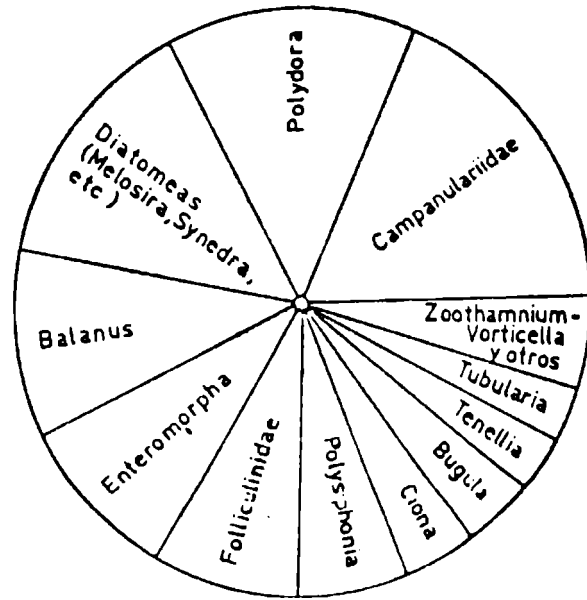
	F	%
Diatomeas (Melosira, Licmophora, Synedra, etc.).....	37	53,5
Zoothamnium-Vorticella.....	11	15,9
Bugula.....	4	5,8
Folliculinidae.....	4	5,8
Polysiphonia.....	3	4,3
Polydora.....	2	2,9
Campanulariidae.....	2	2,9
Enteromorpha.....	2	2,9
Ciliados indet.....	1	1,4
Cianofíceas.....	1	1,4
Tenellia.....	1	1,4
Balanus.....	1	1,4

TABLA IV  
 DIVERSIDAD ESPECIFICA DE EPIBIONTES REGISTRADOS SOBRE CADA ORGANISMO SUSTRATO

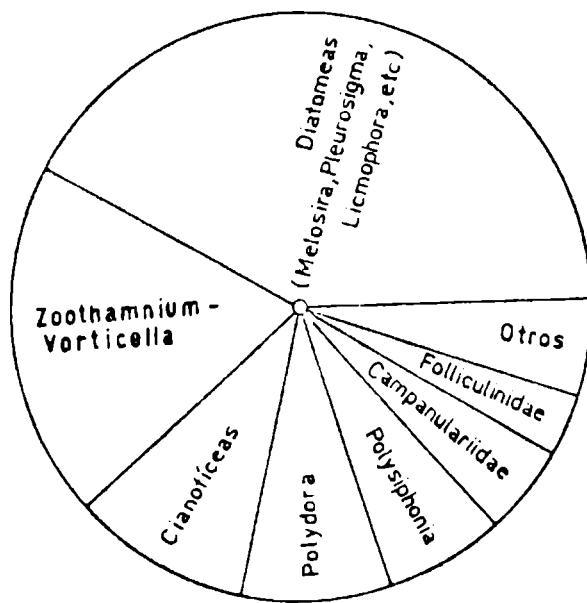
	F	%
Campanulariidae.....	19	13,9
Tubularia.....	16	11,7
Polydora.....	15	11
Balanus.....	15	11
Enteromorpha.....	12	8,7
Navicula.....	11	8
Zoothamnium-Vorticella.....	8	5,8
Bugula.....	7	5,1
Ciona.....	6	4,4
Clorofíceas indet.....	6	4,4
Polysiphonia.....	6	4,4
Bryopsis.....	6	4,4
Serpulidae.....	5	3,6
Tenellia.....	2	1,4
Ulva.....	2	1,4
Melosira.....	1	0,7



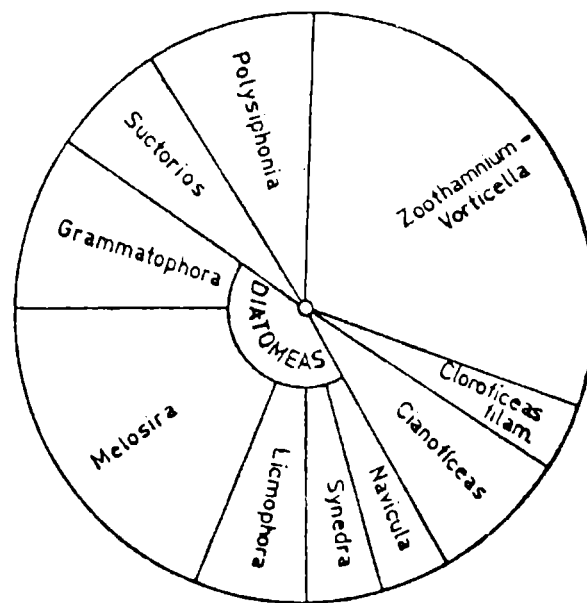
A - Epibiontes de Campanulariidae



B - Epibiontes de Balanus amphitrite + B. trigonus



C - Epibiontes de Tubularia crocea



D - Epibiontes de Enteromorpha spp

Figura 2.- Espectro y frecuencias de epibiosis sobre diferentes organismos-sustrato

TABLA V  
EPIBIONTES DE CAMPANULARIIDAE

	F	%
Diatomeas (Melosira, Licmophora, Pleurosigma, etc.).....	44	33,2
Zoothamnium-Vorticella.....	29	22
Polysiphonia.....	10	7,6
Tenella.....	10	7,6
Cianofíceas.....	8	6,1
Bugula.....	7	5,3
Folliculinidae.....	7	5,3
Polydora.....	6	4,5
Enteromorpha.....	3	2,3
Ciona.....	3	2,3
Ciliados indet.....	2	1,5
Clorofíceas filamentosas.....	2	1,5
Poliquetos indet.....	1	0,7

TABLA VI  
EPIBIONTES DE BALANUS AMPHITRITE + B. TRIGONUS

	F	%
Campanulariidae.....	18	18,4
Polydora.....	14	14,3
Diatomeas (Melosira, Synedra, etc.)..	14	14,3
Balanus.....	10	10,2
Enteromorpha.....	9	9,2
Folliculinidae.....	8	8,2
Polysiphonia.....	6	6,1
Ciona.....	4	4,1
Bugula.....	4	4,1
Tenella.....	3	3,1
Ciliados indet.....	3	3,1
Tubularia.....	3	3,1
Zoothamnium-Vorticella.....	2	2,0

comunidades incrustantes de paneles mensuales, siendo sus epibiontes más importantes las diatomeas (41,7 %), tales como *Melosira*, *Pleurosigma*, *Licmophora*, etc., y los ciliados *Zoothamnium/Vorticella* (20 %).

No se han observado preferencias en cuanto a la fijación sobre las distintas partes del hidrozoo estando colonizados en igual medida los hidrocaulos e hidrorrizas por los diferentes epibiontes. Se trata de una especie de crecimiento rápido, capaz de cumplir su ciclo vital en períodos cortos. Una vez muertos, los organismos pueden seguir actuando durante un tiempo como sustrato y sus epibiontes permanecer adheridos.

*Enteromorpha* spp. (Tabla VIII, Fig. 2D)

En el puerto de Mar del Plata el género *Enteromorpha* está representado por diversas especies que, en este caso, han sido graficadas conjuntamente.

Este género ocupa el cuarto lugar en importancia como sustrato, a la vez que presenta una alta diversidad específica de epibiontes.

Al igual que lo observado en Puerto Belgrano, las diatomeas constituyen los principales epibiontes (43,6 %), siendo los géneros dominantes *Melosira* y *Grammatophora*. A este grupo le siguen en importancia los protozoos *Zoothamnium/Vorticella* (28,1 %), estando el resto de los epibiontes constituidos casi exclusivamente por organismos vegetales que, en su conjunto, alcanzan el 18,7 %.

*Navicula grevillei* (Tabla IX, Fig. 3A)

Esta diatomea colonial presenta sus células rodeadas de una vaina gelatinosa que le da un aspecto filamentososo. Los filamentos generalmente son visibles a simple vista y brindan una superficie adecuada para el asentamiento de epibiontes de pequeña talla, principalmente diatomeas (78,4 %), siendo las dominantes *Melosira*, *Synedra* y *Licmophora*.

*Polydora ligni* (Tabla X, Fig. 3B).

Al igual que en casos anteriores, la epibiosis sobre esta especie está referida exclusivamente al tubo que constituye su habitáculo.

Los principales epibiontes de estos organismos son los Campanulariidae (33,3 %), diatomeas (24 %) y *Ciona intestinalis* (11,9 %) que en su conjunto representan el 69,2 % del total de los epibiontes.

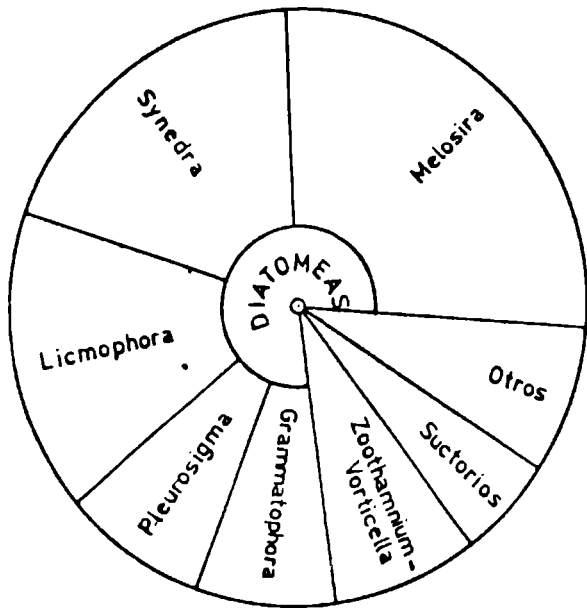
En cuanto a *Ciona intestinalis*, cabe señalar que luego de

TABLA VII  
EPIBIONTES DE TUBULARIA CROCEA

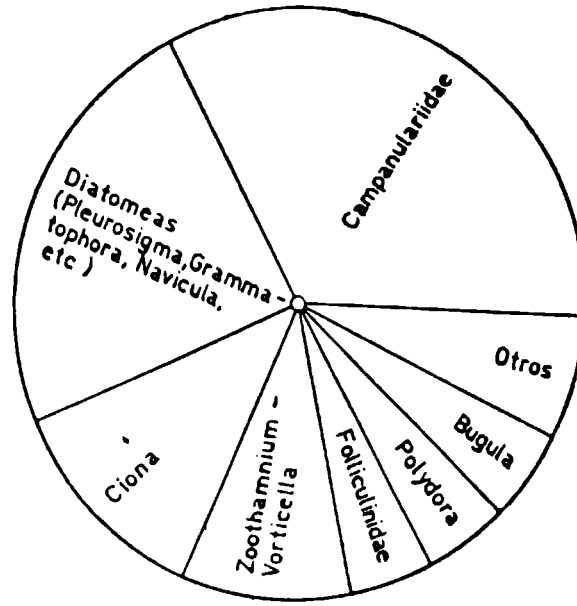
	F	%
Diatomeas (Melosira, Pleurosigma, Licmophora, etc.).....	25	41,7
Zoothamnium-Vorticella.....	12	20
Cianofíceas.....	6	10
Polydora.....	5	8,3
Polysiphonia.....	4	6,7
Campanulariidae.....	3	5
Folliculinidae.....	2	3,3
Corophium.....	1	1,7
Clorofíceas filamentosas.....	1	1,7
Suctorios.....	1	1,7

TABLA VIII  
EPIBIONTES DE ENTEROMORPHA spp

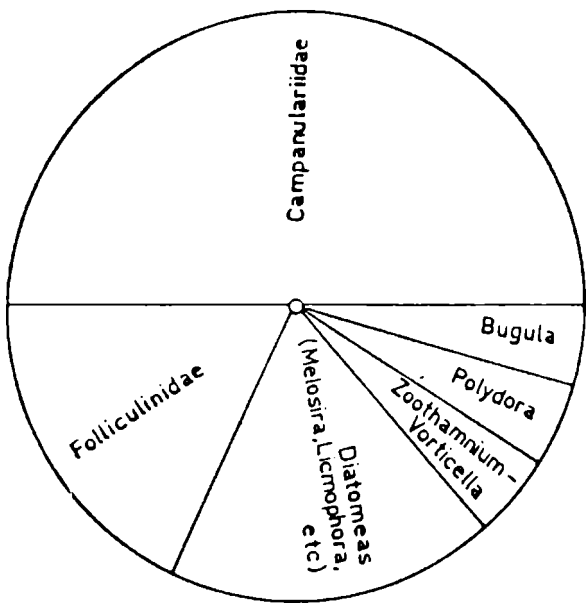
	F	%
Zoothamnium-Vorticella.....	9	28,1
Melosira.....	6	18,7
Grammatophora.....	4	11,5
Suctorios.....	3	9,4
Polysiphonia.....	3	9,4
Licmophora.....	2	6,2
Cianofíceas.....	2	6,2
Navicula.....	1	3,1
Clorofíceas filamentosas.....	1	3,1
Synedra.....	1	3,1



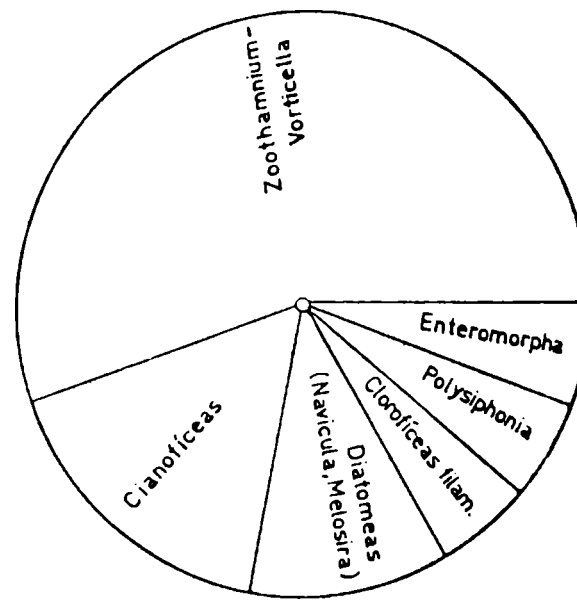
A - Epibiontes de Navicula grevillei



B - Epibiontes de Polydora ligni



C - Epibiontes de Ciona intestinalis



D - Epibiontes de Bugula stolonifera

Figura 3.- Espectro y frecuencias de epibiosis sobre diferentes organismos-sustrato

TABLA IX

EPIBIONTES DE NAVICULA GREVILLEI

	F	%
Melosira.....	10	27
Synedra.....	7	19
Licmophora.....	6	16,2
Pleurosigma.....	3	8,1
Grammatophora.....	3	8,1
Zoothamnium-Vorticella.....	3	8,1
Suctorios.....	2	5,4
Polydora.....	1	2,7
Ciliados indet.....	1	2,7
Tenellia.....	1	2,7

TABLA X

EPIBIONTES DE POLYDORA LIGNI

	F	%
Campanulariidae.....	14	33,3
Diatomeas (Pleurosigma, Grammatophora, Navicula, etc.).....	10	24
Ciona.....	5	11,9
Zoothamnium-Vorticella.....	4	9,5
Folliculinidae.....	2	4,8
Polydora.....	2	4,8
Bugula.....	2	4,8
Cianofíceas.....	1	2,4
Clorofíceas filamentosas.....	1	2,4
Enteromorpha.....	1	2,4

La fijación de la larva sobre los tubos de *Polydora* se produce la metamorfosis y el organismo permanece adherido a este sustrato durante las primeras etapas juveniles; en etapas posteriores, la fijación se produce también sobre el panel experimental. Esta es una estrategia que la especie aplica con éxito sobre pinturas antiincrustantes de funcionamiento parcialmente deficiente.

*Polydora* también puede ser epibionte sobre tubos de otros individuos de la misma especie, dependiendo la frecuencia de estos casos de la densidad de colonización. Generalmente su frecuencia es baja en los paneles mensuales y alta en los acumulativos.

Dada la frágil consistencia de los tubos individuales, los epibiontes de esta especie en paneles mensuales son en su mayoría organismos pequeños y delicados.

#### *Ciona intestinalis* (Tabla XI, Fig. 3C)

Su presencia como organismo sustrato es relativamente baja (4,8 %) debido fundamentalmente al hecho de que en paneles mensuales esta especie no alcanza grandes tallas y que, por otra parte, en las primeras etapas de desarrollo posee una túnica lisa de consistencia blanda, que no permite una buena fijación.

Sus epibiontes principales han sido los campanuláridos, que constituyen un 50 % del total; también ocupan un lugar importante como epibiontes los Folliculinidae y algunas diatomeas. En este caso se mantiene la misma proporción de Folliculinidae observada en Puerto Belgrano, pero esta situación no se da con ningún otro epibionte. Dado que los Folliculinidae no son tan importantes en el Puerto de Mar del Plata, puede suponerse que habría una cierta afinidad de éstos por *Ciona intestinalis*.

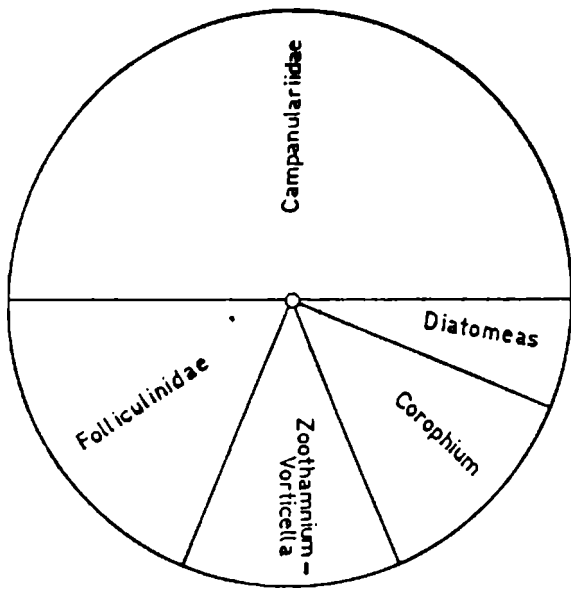
#### *Bugula stolonifera* (Tabla XII, Fig. 3D)

La presencia de *Bugula stolonifera* como organismo-sustrato ha resultado importante en el puerto de Mar del Plata. Sus principales epibiontes son los ciliados sésiles *Zoothamnium/Vorticella* (55 %), siguiéndoles en importancia cianofíceas y diatomeas.

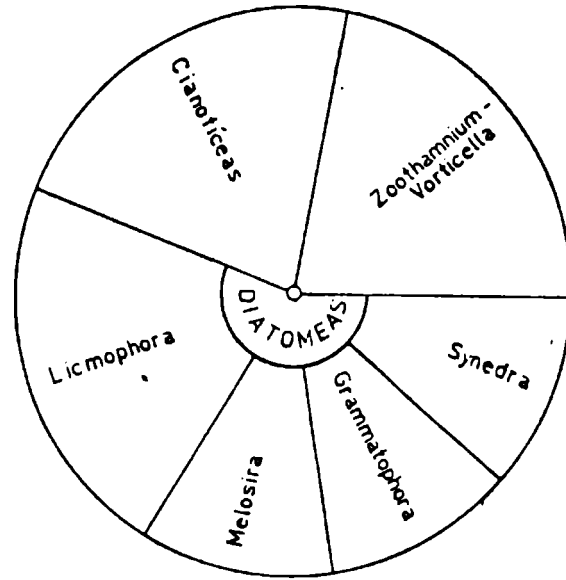
Cabe mencionar que en sus etapas tempranas esta especie no presenta avicularias bien desarrolladas, hecho que podría favorecer la colonización por parte de epibiontes. En esta etapa, *Bugula stolonifera* estaría en condiciones similares a las que presenta en Puerto Belgrano *Bugula neritina*, especie que carece de avicularias.

#### Serpulidae (Tabla XIII, Fig. 4A)

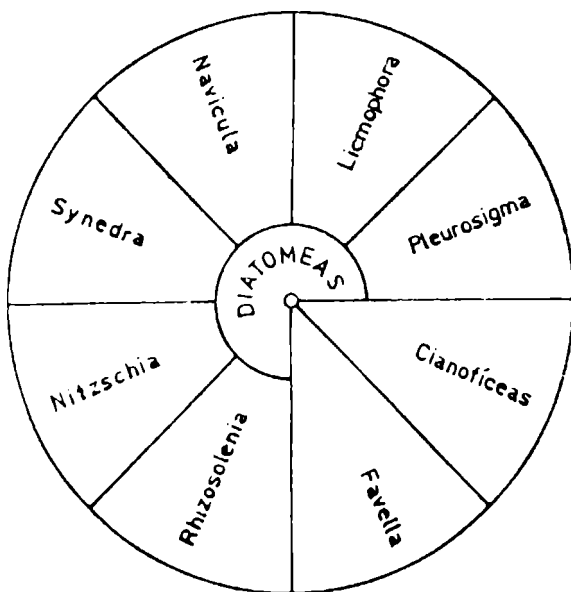
Esta familia está representada en el puerto de Mar del Plata por *Mercierella enigmatica*, *Hydroides elegans* e *Hydroides pla-*



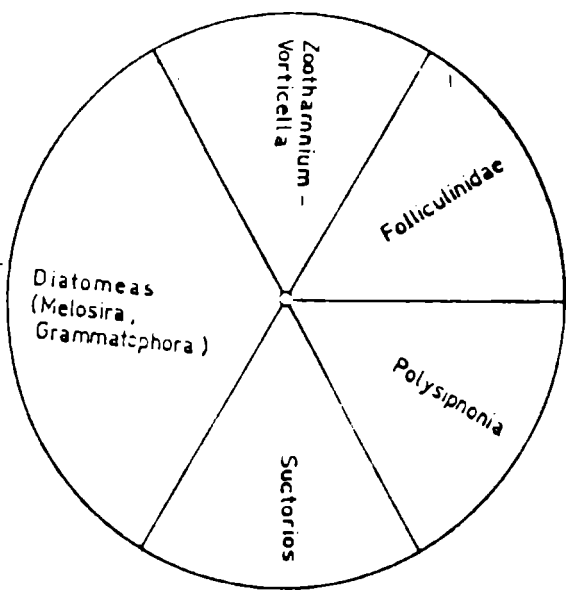
A - Epibiontes de Serpulidae



B - Epibiontes de Polysiphonia sp



C - Epibiontes de Zoothamnium-Vorticella



D - Epibiontes de Bryopsis plumosa

Figura 4.- Espectro y frecuencia de epibiosis sobre diferentes organismos-sustrato

*teni*. Por una cuestión de orden práctico, estas especies han sido consideradas en su conjunto. La epibiosis de estos organismos se registra sobre los tubos calcáreos que, si bien de pequeña talla, poseen una consistencia tal que permite la fijación de un cierto número de epibiontes.

Los epibiontes dominantes han resultado ser los Campanulariidae (50 %), siguiéndoles en importancia los Folliculinidae (18,7 %).

*Polysiphonia* sp. (Tabla XIV, Fig. 4B)

Es un organismo relativamente poco importante como sustrato. Presenta una diversidad de seis epibiontes, todos ellos de pequeña talla. El 55,5 % de sus epibiontes son diatomeas y el resto corresponde a cianofíceas y ciliados sésiles.

*Zoothamnium/Vorticella* (Tabla XV, Fig. 4C)

Es poco importante como sustrato, ya que a pesar de su abundancia en las etapas tempranas de colonización, es un organismo de tamaño microscópico.

Presenta ocho epibiontes, todos ellos también microscópicos; el 75 % corresponde a diatomeas.

*Bryopsis plumosa* (Tabla XVI, Fig. 4D)

Es una especie poco importante en las comunidades incrustantes del puerto de Mar del Plata, habiéndose la registrado durante el período estudiado en el mes de marzo.

Presenta una diversidad de seis epibiontes, en general de pequeña talla, como diatomeas, folliculínidos y ciliados.

Clorofíceas filamentosas (Tabla XVII, Fig. 5)

Se han registrado en forma esporádica sobre paneles mensuales, en el mes de diciembre.

Al igual que en el caso anterior, presentan una diversidad de seis epibiontes, tratándose en el 50 % de los casos de diatomeas y en el otro 50 % de protozoos.

---

## CONSIDERACIONES FINALES

---

Los estudios sobre los procesos de epibiosis de comu-  
nida-

TABLA XI  
EPIBIONTES DE CIONA INTESTINALIS

	F	%
Campanulariidae.....	11	50
Folliculinidae.....	4	18,2
Diatomeas (Melosira, Licmophora, etc.).....	4	18,2
Zoothamnium-Vorticella.....	1	4,5
Polydora.....	1	4,5
Bugula.....	1	4,5

TABLA XII  
EPIBIONTES DE BUGULA STOLONIFERA

	F	%
Zoothamnium-Vorticella.....	10	55,5
Cianofíceas.....	3	16,7
Diatomeas (Navicula, Melosira)....	2	11
Clorofíceas filamentosas.....	1	5,5
Polysiphonia.....	1	5,5
Enteromorpha.....	1	5,5

TABLA XIII  
EPIBIONTES DE SERPULIDAE

	F	%
Campanulariidae.....	8	50
Folliculinidae.....	3	18,7
Zoothamnium-Vorticella.....	2	12,5
Corophium.....	2	12,5
Diatomeas.....	1	6,2

TABLA XIV

EPIBIONTES DE POLYSIPHONIA sp

	F	%
Zoothamnium-Vorticella.....	2	22,2
Cianofíceas.....	2	22,2
Licmophora.....	2	22,2
Melosira.....	1	11,1
Grammatophora.....	1	11,1
Synedra.....	1	11,1

TABLA XV

EPIBIONTES DE ZOOTHAMNIUM/VORTICELLA

	F	%
Pleurosigma.....	1	12,5
Licmophora.....	1	12,5
Navicula.....	1	12,5
Synedra.....	1	12,5
Nitzschia.....	1	12,5
Rhizosolenia.....	1	12,5
Favella.....	1	12,5
Cianofíceas.....	1	12,5

TABLA XVI

EPIBIONTES DE BRYOPSIS PLUMOSA

	F	%
Melosira.....	1	16,7
Grammatophora.....	1	16,7
Polysiphonia.....	1	16,7
Suctorios.....	1	16,7
Folliculinidae.....	1	16,7
Zoothamnium-Vorticella.....	1	16,7

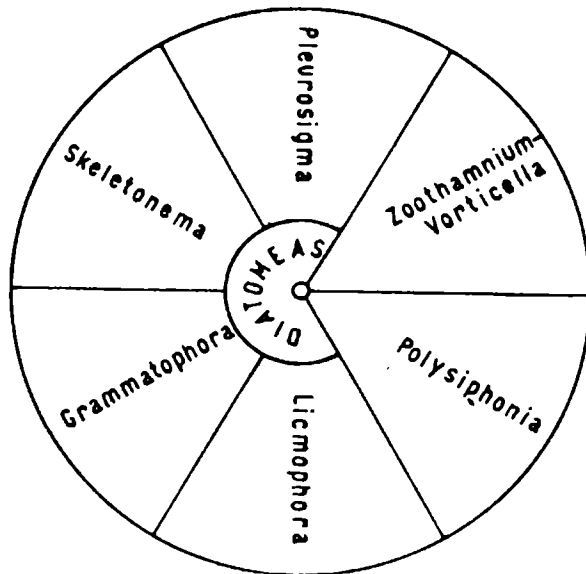
TABLA XVII  
EPIBIONTES DE CLOROFICIAS FILAMENTOSAS

	F	%
Grammatophora.....	1	16,7
Licmophora.....	1	16,7
Pleurosigma.....	1	16,7
Skeletonema.....	1	16,7
Polysiphonia.....	1	16,7
Zoothamnium-Vorticella.....	1	16,7

des incrustantes en el puerto de Mar del Plata han servido para corroborar diversos aspectos ya señalados en publicaciones previas (Bastida et al., 1974; Bastida y Lichtschein de Bastida, 1978).

La frecuencia y complejidad de los procesos de epibiosis sobre los paneles mensuales es variable a lo largo del año. Estas variaciones están directamente relacionadas con ciertos factores y con el grado de desarrollo de la comunidad. Es así que durante la mayor parte de los meses fríos del año los procesos de epibiosis son menos frecuentes, hecho que se correlaciona a su vez con las bajas temperaturas del agua y del aire, bajos valores de biomasa y un cierto grado de disponibilidad espacial, además de una diversidad específica notablemente menor que en los meses cálidos. Por otra parte, durante la estación cálida, los procesos de epibiosis resultan muy frecuentes, llegándose en algunos casos a registrar epibiontes de tercer grado, situaciones que no se presentan durante los meses fríos. Al igual que lo observado en otras áreas portuarias, el estado de desarrollo de la comunidad se correlaciona en forma directa con los casos de epibiosis.

En los casos de epibiosis registrados se advierte una baja especificidad, lo cual estaría indicando la escasa antigüedad de las relaciones, tal como es de esperar en este tipo de comunidades. Gran parte de estas relaciones son indiferentes, pero pueden convertirse en expoliadoras si la competencia espacial se hace extrema. De todas maneras, en paneles mensuales siempre se observa una mayor cantidad de relaciones de tipo indiferente que en los acumulativos. Existen sin embargo algunos casos de epibiosis con clara especificidad, como *Campanulariidae-Tenellia pallida*, *Balanus amphitrite-Balanus amphitrite*, *Balanus trigonus-Balanus trigonus*, condicionadas por requerimientos ecológicos que suponen cierta antigüedad o la eliminación



Epibiontes de algas clorofíceas filamentosas

Figura 5.- Espectro y frecuencia de epibiosis

comprobada de sustancias ectocrinas en el caso de los cirripedios.

Otro aspecto característico de los procesos de epibiosis en paneles mensuales es que los mismos están regulados por los ciclos estacionales de las especies y su abundancia. En paneles acumulativos, si bien esto también ocurre durante las primeras semanas de inmersión, luego el fenómeno se relaciona más con las distintas etapas sucesionales de la comunidad que con los ciclos de las diferentes especies.

Los estudios de Mar del Plata y su comparación con los de Puerto Belgrano han permitido establecer ciertas características regionales que los diferencian en cuanto al fenómeno de epibiosis. Esas diferencias están dadas en primer lugar por los componentes específicos que caracterizan a cada una de las comunidades, ya que si bien ambas zonas poseen un alto porcentaje de especies en común hay algunas especies típicas de cada ambiente portuario que juegan un papel ecológico importante. Este es el caso, por ejemplo, de *Botryllus schlosseri*, *Bugula neritina* y *Plumularia setacea*, que se presentan en Puerto Belgrano como eficientes y frecuentes organismos-sustrato y que en cambio en Mar del Plata están prácticamente ausentes.

En otros casos, las diferencias pueden ser consecuencia de que las especies registradas en ambas áreas presentan distinto grado de abundancia; tal es el caso de *Conopeum reticulum*, que en Puerto Belgrano constituye uno de los principales organismos-sustrato, mientras que en Mar del Plata juega en cambio un papel insignificante en los procesos de epibiosis, estando incluso completamente ausente, como en el presente período de estudio.

Resulta fundamental, desde el punto de vista práctico, establecer los patrones de epibiosis de cada una de las áreas portuarias del país, ya que a través de ellos las especies desarrollan estrategias particulares en relación al sustrato, que luego pueden aplicar con éxito en el caso de pinturas antiincrustantes de funcionamiento parcialmente deficiente.

---

#### BIBLIOGRAFIA

---

- Bastida, R., 1970.- Las incrustaciones biológicas de las costas argentinas. La fijación mensual en el Puerto de Mar del Plata durante tres años consecutivos. LEMIT-Anales, 4-1970: 1-53.
- Bastida, R., 1971.- Las incrustaciones biológicas en el Puerto de Mar del Plata, período 1966/67. Rev. Mus. Arg. Cs. Nat. "B. Rivadavia", Hidrobiol., III (2): 203-285.
- Bastida, R., L'Hoste, S., Spivak, E. y Adabbo, H., 1974.- Las incrustaciones biológicas de Puerto Belgrano. II. Estudio de los procesos de epibiosis registrados sobre paneles mensuales. LEMIT-Anales, 3-1974: 167-195.
- Bastida, R., Trivi de Mandri, M., Lichtschein de Bastida, V. y Stupak, M., 1977.- Aspectos ecológicos de las comunidades incrustantes (fouling) del puerto de Mar del Plata, período 1973/74. CIDEPINT-Anales, 1977: 119-185.
- Bastida, R. y Lichtschein de Bastida, V., 1978.- Las incrustaciones biológicas de Puerto Belgrano. IV. La fijación sobre paneles acumulativos, período 1971/72. No publicado.

INFLUENCIA DE INHIBIDORES SOBRE LOS PROCESOS DE  
CORROSION DEL SISTEMA ACERO NAVAL/ADHESIVO-CINTA  
PLASTICA/AGUA DE MAR ARTIFICIAL

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

- \* CIDEPINT, Profesional Asistente de la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CIC)
- \*\* Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA) y Becario del CONICET.
- \*\* INIFTA y Asesor del Area en el CIDEPINT.



---

## SUMMARY\*

---

The existence of discontinuities on the corrosion protective coatings of metals as consequence of mechanical and chemical actions or application defects, generally produces accelerated corrosion processes in the metal/aggressive medium direct contact areas. The accumulation of corrosion products in these areas promotes coating delamination in edges or holidays.

The present work studies, by means of the faradaic impedance technique, the anticorrosive behaviour of the naval steel/adhesive-plastic tape/artificial sea water system when different corrosion inhibitors are incorporated to the adhesive (synthetic rubber). Inhibitors employed were: Thiourea (1000 ppm), Benzotriazole (200 ppm) and 2-Mercepto-Benzothiazole (100 ppm). Polyethylene was employed as plastic tape coating material, using as reference the system without inhibitor addition.

A final visual observation of the coated samples and substrates after peeling, served as a comparative method with the electrochemical tests.

The impedance measures in the corrosion potential ( $E_{\text{corr}}$ ) was carried out by means of a vector impedance meter Hewlett-Packard 4800 A, in the frequency range between 5 to  $5 \cdot 10^5$  Hz, and the test time was over 283 days.

An artificial failure of the coating was made boring it with a 0.5 mm O.D. conical drill. The corrosion potential ( $E_{\text{corr}}$ ) measurements show, for the first immersion hours, a change between - 0.04 to - 0.15 V/SCE; within the two days, a shift to much more negative values were observed, independently of the inhibitor presence or not presence in the adhesive. After 25 days, the  $E_{\text{corr}}$  for the system with Thiourea was more positive than the others three, but it is remarkable that the corresponding mixed potential without inhibitor was more positive than those with Benzotriazole and 2-Mercepto-benzothiazole. Afterwards, and up to 283 days immersion time, the  $E_{\text{corr}}$  for the different systems remained practically constant.

The data obtained from the impedance measurements showed the existence of a purely capacitive behaviour ( $5 - 25 \text{ nF cm}^{-2}$ ) for the intact zones of the coatings in all the runs. On the other hand, during the first immersion hours, the failure resistance values were above  $10 \text{ M}\Omega$ , decreasing some orders of magnitude within 10 days being immersed.

After that, the systems with inhibitors showed a continue increase of the resistance values, until to the finishing of the tests. The resistance values remained quite closely to those given in the literature.

After 283 days of test, the cells were dismantled and the visual inspection permit to establish the presence of corrosion products ac-

cumulation in the defects of the coating, with expansion to the sides. These defects are maximum for the system without inhibitor and minimum in the case of the employ of 2-Mercapto-benzothiazole, 100 ppm.

The tapes were detached and different colors were observed between areas of the metal. Differences correspond to zones immersed in the electrolyte and those areas in contact with the laboratory atmosphere. This is due to the behaviour of the coating as a membrane, which permeates water and oxygen, these substances attaining the metallic substrate and producing an incipient corrosive process.

The area of attack around the defect and underneath the coating, was minimum for the system with 2-Mercapto-Benzothiazole (without delamination) and maximum for Thiourea (with delamination).

From the results obtained for the four systems tested it is concluded that the presence of the different inhibitors incorporated to the adhesive do not modify substantially the corrosion rate of the coated metal, but it has an important role to avoid coating delamination, with the increase of the metallic surface liable to anodic dissolution, mainly by crevice corrosion.

The use of 2-Mercapto-Benzothiazole, added to adhesive in ppm, as corrosion inhibitor represents a negligible increase in the coating scheme cost, compared with the degree of protection obtained in coated metals with any type of failures.

\* Di Sarli, A. R., Schwiderke, E. E. & Podestá, J. J.- Inhibitors influence on the corrosion process for the naval steel/adhesive-plastic tape/artificial sea water system. CIDEPINT-Anales, 233-49, 1984

---

## INTRODUCCION

---

Los ensayos de laboratorio no destructivos permiten determinar, comparativamente, el comportamiento frente a la corrosión de sistemas metálicos recubiertos con cintas poliméricas, en medios agresivos. El fin de estos recubrimientos es prevenir o mitigar la corrosión de estructuras metálicas enterradas o sumergidas, sujetas o no a protección catódica, en condiciones de servicio de largo alcance.

La rotura de estos recubrimientos protectores es un hecho frecuente, tanto en el transporte como en su posterior aplicación. Asimismo, la acumulación de productos de corrosión originados en sus defectos, podría llegar a producir la delaminación del recubrimiento, comenzando en los bordes y llegando, en algunos casos, a incrementar su tamaño. Este incremento dependerá también del grado de adhesión metal/cinta y de la composición de los productos de corrosión, cuya agresividad hacia la interfase en cuestión dependerá del sistema particular ensayado.

El objetivo de este trabajo es estudiar, mediante la técnica electroquímica de impedancia faradaica, el comportamiento frente a la corrosión de la interfase acero naval/adhesivo-cinta plástica/agua de mar artificial, cuando se incorporan al adhesivo diferentes inhibidores orgánicos de la corrosión, y tomando como referencia el sistema sin inhibidor. La observación visual del sustrato con cubierta y libre de ella, a la finalización de los ensayos electroquímicos, servirá como método de comparación.

---

## PARTE EXPERIMENTAL

---

El tipo de celdas electroquímicas utilizadas, como también la forma de aplicación del recubrimiento protector, ya fueron descritos en un trabajo anterior (<sup>1</sup>).

En este caso se ensayó una sola clase de cinta plástica comercial, con un solapamiento, cuyas características de composición y espesor, junto a las cantidades de los distintos inhibidores incorporados al adhesivo, figuran en la Tabla I.

El área geométrica del electrodo protegido fue en todos los ensayos de 20,7 cm<sup>2</sup>, practicándose sobre la cubierta plástica de cada sistema un pequeño orificio, para simular fallas mecánicas. Esto se

TABLA 1

	Sistema 1	Sistema 2	Sistema 3	Sistema 4
Material de la capa soporte*.....	PVC	PVC	PVC	PVC
Espesor capa soporte (mm).....	0,20	0,20	0,20	0,20
Espesor del adhesivo (mm).....	0,30	0,30	0,30	0,30
Material constituyente del adhesivo	caucho butílico	caucho butílico	caucho butílico	caucho butílico
Espesor total de la cinta (mm).....	0,50	0,50	0,50	0,50
Inhibidor incorporado al material adhesivo.....	--	benzotria- zol	tiourea	2-mercapto- benzotiazol
Cantidad de inhibidor (ppm).....	--	200	1000	100

\* PVC, cloruro de polivinilo

realizó mediante una mecha metálica de 0,5 mm de diámetro.

Como electrodos auxiliar y de referencia, se utilizaron, respectivamente, un cilindro de grafito grado espectroscópico de c.a 20 cm<sup>2</sup> y un electrodo de calomel saturado (ECS).

Las medidas de impedancia de todas las celdas en un amplio intervalo de frecuencia, se llevaron a cabo en el potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ) y tanto el instrumental como el medio electrolítico y temperatura en que se realizaron los ensayos, fueron similares a los empleados en un trabajo anterior (<sup>1</sup>). El tiempo de inmersión total fue de 283 días.

El almacenamiento, procesamiento de datos y trazado de los diagramas de Bode y Nyquist correspondientes a cada ensayo particular, se realizaron mediante un microprocesador Olivetti P6060, utilizando una serie de programas desarrollados en el laboratorio.

---

## RESULTADOS

---

Los resultados obtenidos de las medidas del potencial de corrosión, estabilizado para cada celda y graficados en función del tiempo de inmersión (fig. 1), muestran que a tiempos cortos (pocas horas), los

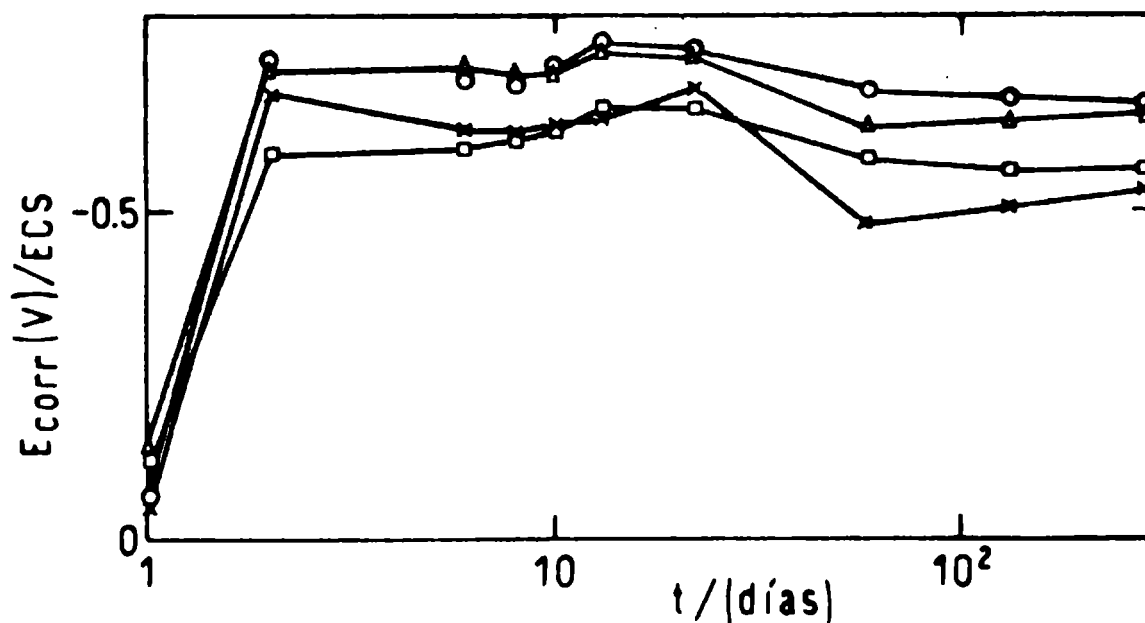


Figura 1.- Diagrama del potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ) en función del tiempo de inmersión: o Benzotriazol; x Tiourea; Δ Mercapto-benzotriazol; □ sin inhibidor

$E_{corr}$ . variaban desde - 0,04 hasta - 0,15 V/ECS a los dos días, se produjo un corrimiento hacia valores mucho más negativos (por encima de - 0,5 V/ECS), independientemente o no de la presencia o no del inhibidor en el adhesivo.

Al cabo de 25 días, la evolución de los potenciales de corrosión fue diferente para los distintos sistemas. Así, para el sistema 1 (sin inhibidor), el potencial es menos negativo que para los sistemas 2 y 4 (con benzotriazol y 2 mercapto-benzotiazol, respectivamente). Para el sistema 3, con tiourea, se observa que el movimiento del potencial es hacia valores más positivos que en los casos anteriores.

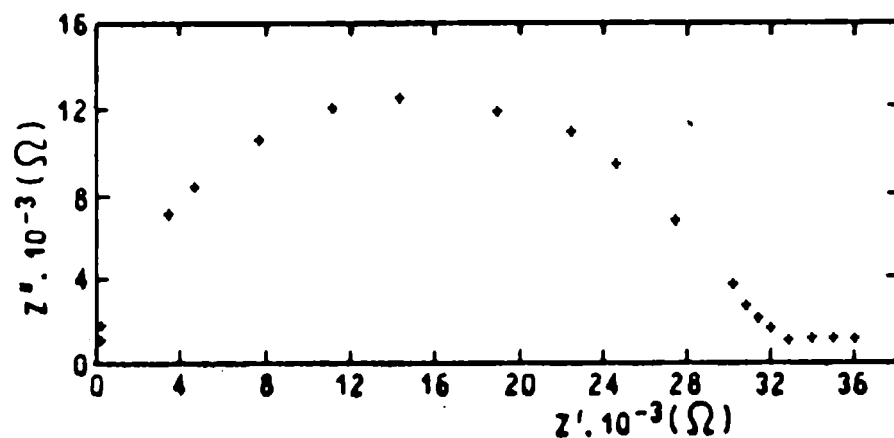


Figura 2.- Diagrama de impedancia (Nyquist) para el sistema 3 (tiempo de inmersión 283 días)

Para tiempos de inmersión mayores y hasta llegar a los 283 días, el potencial de corrosión para los diferentes sistemas se mantuvo prácticamente constante.

A partir de las medidas de impedancia, se graficaron los diagramas de Bode y de Nyquist de los diferentes sistemas. Las figuras 2 y 3 corresponden a los ensayos sobre los sistemas 3 y 1, respectivamente, habiéndose obtenido diagramas similares para los restantes sustratos metálicos recubiertos.

De estos diagramas fue posible evaluar la capacidad ( $^2$ )  $C$  correspondiente a la porción intacta de la cinta (figura 4) y el de la resistencia electrolítica  $R$  en la falla de la misma (figura 5) para cada ensayo.

Los valores de capacidad, calculados por extrapolación a  $\omega = 2 \pi f = 1$  (figura 4) están dentro del orden mencionado por otros autores para diferentes recubrimientos de tipo orgánico ( $^3$ ,  $^4$ ). Las pequeñas fluctuaciones observadas a lo largo de todo el ensayo resultan más bien de los errores propios de la instrumentación empleada y del cálculo gráfico, que de cambios en la constante dieléctrica de los recubrimientos, producidos por la permeabilidad de los

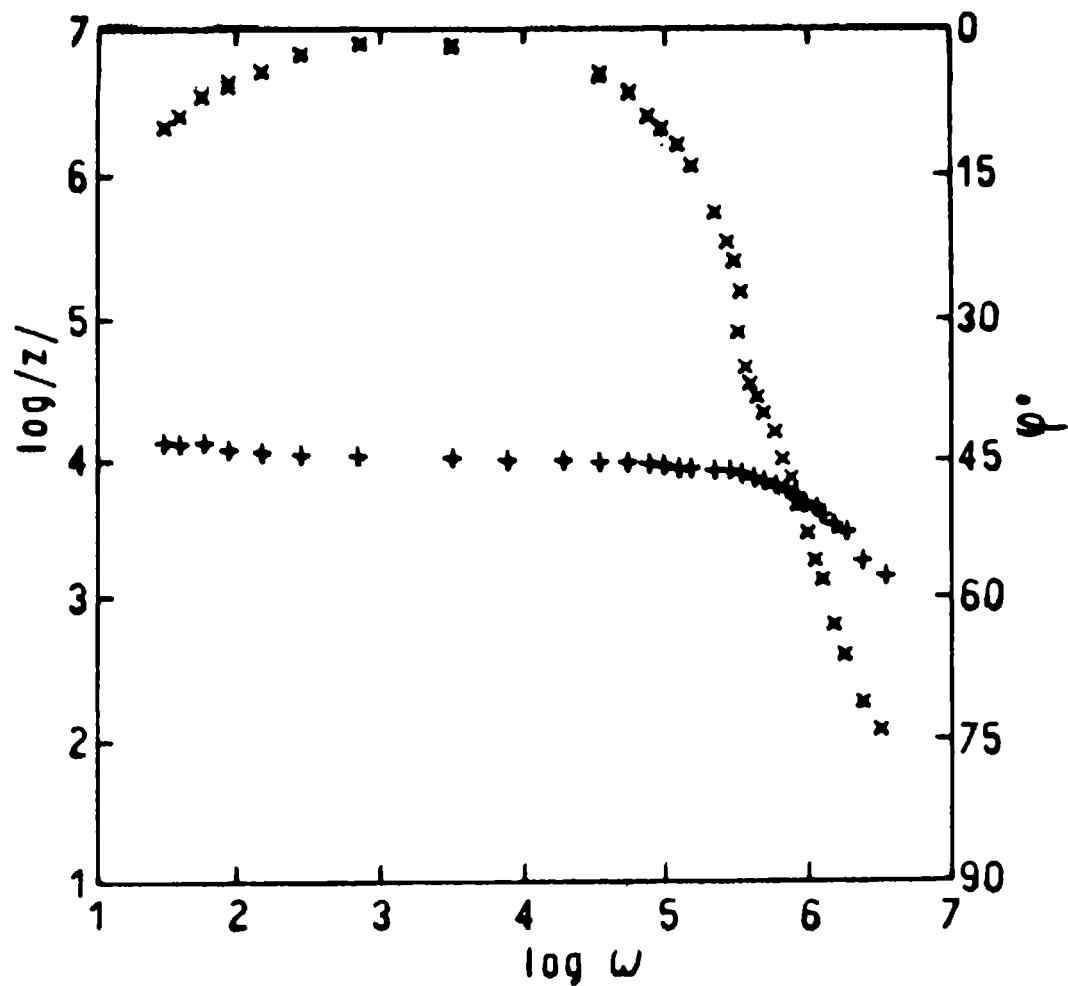


Figura 3.- Diagrama de impedancia (Bode) para el sistema 1 (sin inhibidor), tiempo de inmersión 10 días; + indica  $\log Z/$  vs  $\log \omega$ ; x corresponde a  $\psi$  vs  $\log \omega$

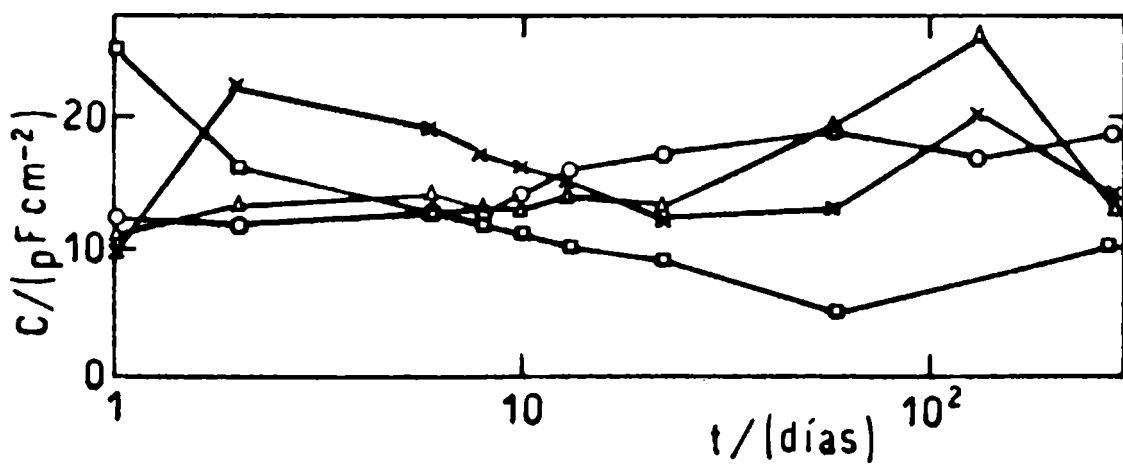


Figura 4.- Valores de la capacidad (C) calculados a partir de los diagramas de Bode, en función del tiempo de inmersión: o benzotriazol; x tiourea;  $\Delta$  2-mercapto-benzotriazol;  $\square$  sin inhibidor

mismos al agua y al oxígeno, cuyos coeficientes, dados por el fabricante, son extremadamente bajos.

El diagrama  $\log R$  vs  $\log t$  (figura 5) muestra que los valores de la resistencia correspondiente a las fallas artificiales, sobrepasaron

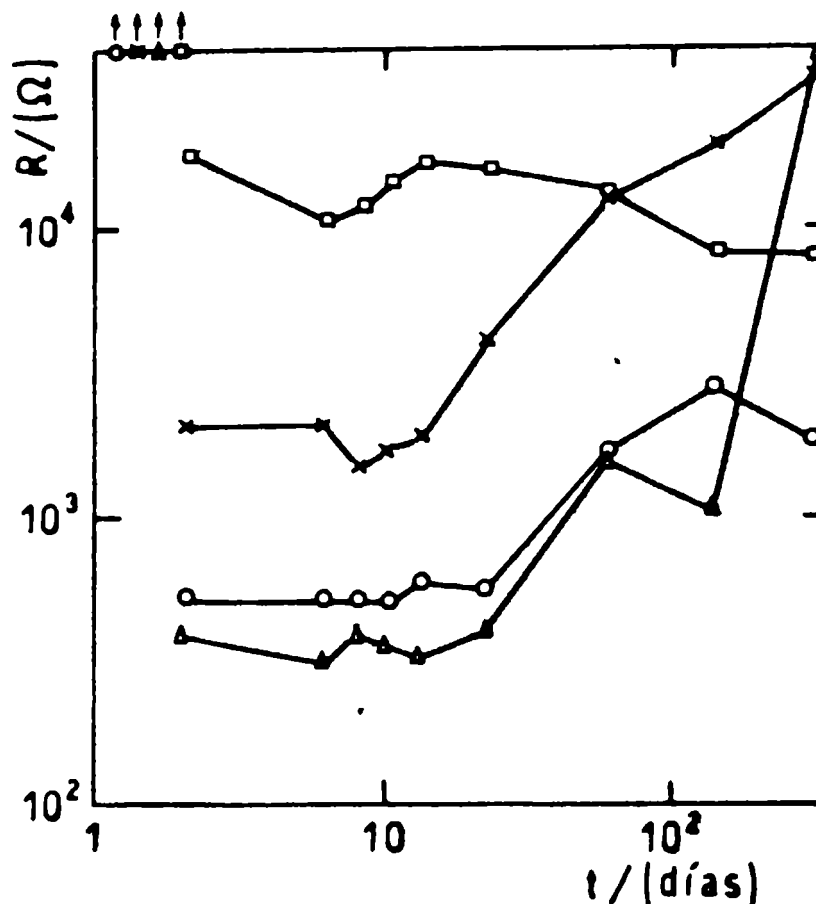


Figura 5.- Diagrama de resistencia (R) en la falla artificial del recubrimiento en función del tiempo de inmersión: o benzotriazol; x tiourea; Δ 2 mercapto-benzotriazol; sin inhibidor

los 10 MΩ (límite de medida del instrumento empleado) en las primeras horas de inmersión, para luego caer exponencialmente varios órdenes de magnitud. Hasta los 13 días, el comportamiento del sistema 1 es más resistivo que el de aquellos a los cuales se les ha incorporado un inhibidor, produciéndose, a tiempo mayores, una inversión, con excepción del sistema 2, conteniendo benzotriazol. Por encima de los trece días se observa que la resistencia R aumenta para los sistemas con inhibidor.

A los 283 días de inmersión se desarmaron las celdas y al practicarse una inspección visual de las muestras encintadas se encontró una acumulación de productos de corrosión en los defectos (po-

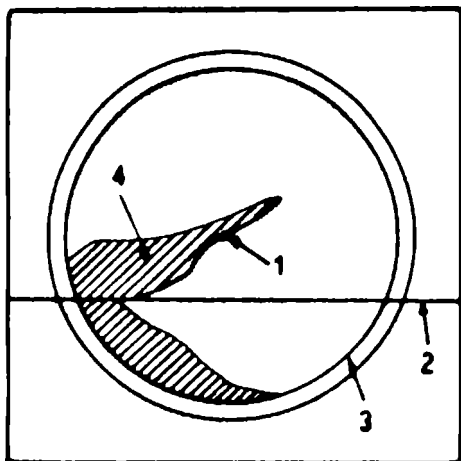


Figura 6

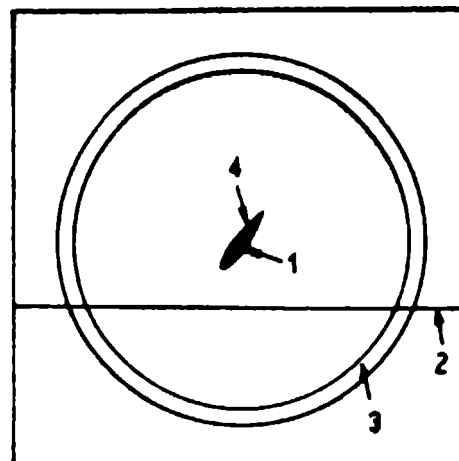


Figura 7

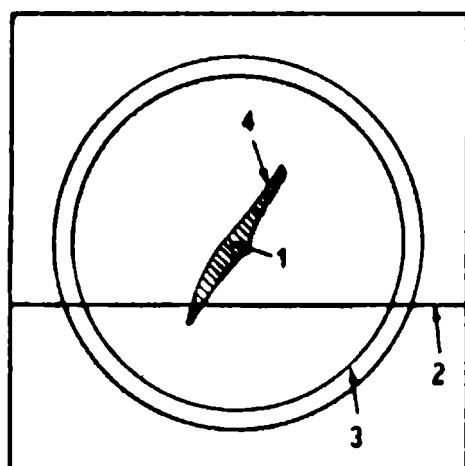


Figura 8

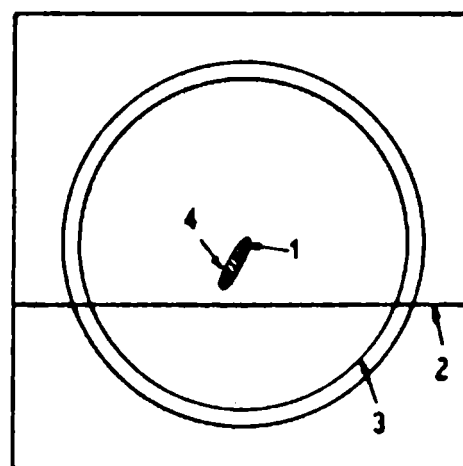


Figura 9

1, falla artificial; 2, zona de solapamiento; 3, O-Ring;  
4, productos de corrosión

ros artificiales y solapamiento), con expansiones hacia los costados (figuras 6 a 9). En el sistema 1, la concentración de esos productos fue mucho más significativa en un sector del solapamiento de la cinta, posiblemente debido al hecho que una mala adherencia entre las partes ha sido promotora del tipo de corrosión por hendidura, ya que en este sistema el adhesivo no contenía inhibidor.

Finalmente las cintas fueron despegadas mecánicamente de los sustratos metálicos, siendo éstos observados macroscópicamente, obteniéndose registros fotográficos.

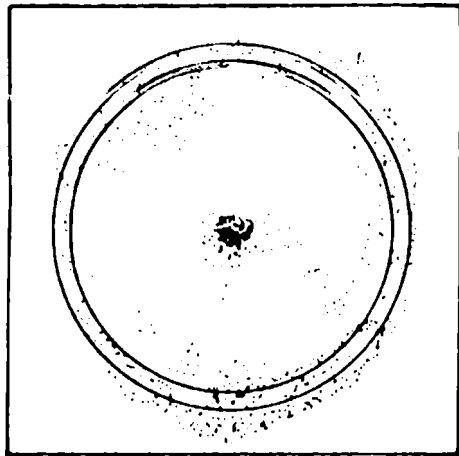


Figura 10.- Sistema 1

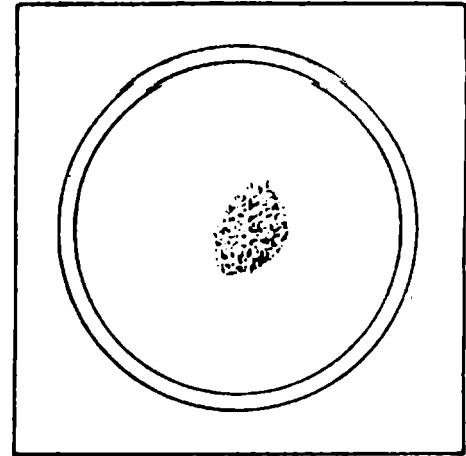


Figura 11.- Sistema 2

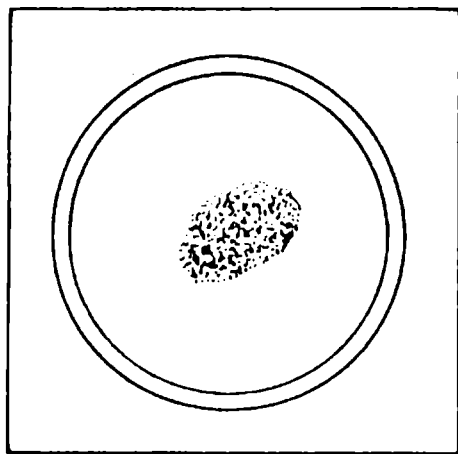


Figura 12.- Sistema 3

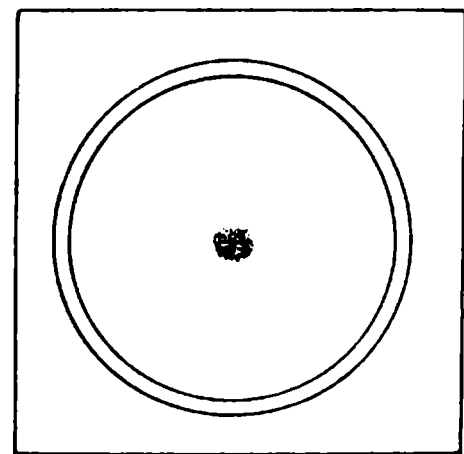


Figura 13.- Sistema 4

Las figuras 10 a 13 esquematizan el aspecto del sustrato metálico a partir de las fotografías color originales, que obran en poder de los autores, y que permitían observar un tinte diferencial entre las áreas circulares del metal donde la cinta protectora estuvo en contacto con el electrolito y el resto de la zona metálica también protegida pero en contacto con el ambiente de laboratorio.

Esas diferencias se deben a que, en las zonas humectadas y a pesar que la velocidad de permeación para una capa de cinta de 0.5 mm de espesor total es del orden de 0.2 g/m<sup>2</sup>.día para el agua y menor que 10<sup>-4</sup> g/m<sup>2</sup>.día para el oxígeno, el tiempo de inmersión de los ensayos ha sido suficiente como para que comience a tener lugar una corrosión incipiente, cuando el sustrato metálico es alcanzado por los reactivos agua y oxígeno, necesarios para la reacción catódica complementaria de la disolución del acero.

En los sistemas 1, 2 y 4 se observa que la zona de corrosión al-

rededor de la falla artificial se propagó en un círculo de aproximadamente 1 cm de diámetro o menor, sin delaminación de la cinta, siendo más restringido el ataque en el sistema 4, con 2-mercapto-benzotiazol.

En el sistema 3, la zona corroída se extendió a partir de la falla en un área mucho mayor, formando un islote por debajo del recubrimiento con delaminación en la parte afectada, como consecuencia de la formación de compuestos sulfurados producidos por descomposición del inhibidor (tiourea).

Después de despegar las cintas, los sustratos metálicos expuestos al ambiente de laboratorio comenzaron a sufrir el fenómeno de corrosión atmosférica, y se observó que la superficie del sistema 1 (sin inhibidor) era atacada mucho más rápidamente que las correspondientes a los sistemas 2, 3 y 4, en los cuales el adhesivo contenía inhibidor.

---

## CONCLUSIONES

---

La presencia de defectos en el recubrimiento, originados por la perforación del plástico y fallas en el solapamiento de la cinta, crea pequeñas áreas de metal expuesto que se comportarán como zonas anódicas frente al total de la superficie cubierta que será el cátodo de la pila de corrosión (<sup>5</sup>).

Una pequeña área anódica en contacto con una gran área catódica lleva al tipo de corrosión localizada bajo la forma de picadura y de hendidura.

Evidentemente, la mejor manera de combatir estos procesos es conocerlos y valorarlos correctamente en cada situación y circunstancia experimental, a través de la cuantificación de las diferentes variables que los gobiernan, tanto desde el punto de vista cinético como termodinámico, fundamentalmente cuando los resultados obtenidos se utilizarán para la predicción del comportamiento y la vida útil del material en servicio.

La medida del potencial de corrosión y su aplicación a metales con cubiertas plásticas ha sido analizada por Wolstenholme (<sup>6</sup>). En forma general puede interpretarse que un desplazamiento del potencial de corrosión a valores más positivos es indicativo de un aumento en la relación áreas catódicas/áreas anódicas por efecto de la difusión de oxígeno y agua en la interfase metal/recubrimiento. Por otro lado, el desplazamiento de ese potencial en sentido inverso está vinculado a un aumento de la relación áreas anódicas/áreas catódicas, con un aumento significativo de la velocidad de corrosión (<sup>7</sup>). El corrimiento a valores positivos con el tiempo de in-

mersión es debido al aumento de pH por efecto de los iones oxhidrilo generados en la reacción catódica por ionización del oxígeno.

Pero la validez práctica de los datos obtenidos a partir de las medidas del potencial de corrosión se reduce al hecho que, según la termodinámica, su magnitud sólo fija la tendencia de un metal a corroerse, pero nada informa sobre los parámetros cinéticos a los que, desde el punto de vista de la corrosión interesa poder controlar para mantener sus valores dentro de términos aceptables en las condiciones reales de servicio.

En los sistemas estudiados, la incorporación de inhibidor no produjo modificaciones en la tendencia mencionada, como surge de la comparación de los valores del potencial de corrosión ( $E_{\text{corr}}$ ) medidos para las muestras con y sin inhibidor.

Los bajos valores del  $E_{\text{corr}}$  observados en las primeras horas de inmersión (entre - 0.04 y - 0.15 V/ECS), se atribuyen a la presencia de algún tipo de óxido superficial originado mientras el metal estuvo en contacto con el aire y que se disolvería ante la agresividad del medio con alto contenido de iones cloruro, dejando el metal al desnudo para que se corra libremente, con lo que se demuestra el brusco corrimiento de esos potenciales hacia valores mucho más negativos. La estabilidad y similitud de los mismos a partir de los 2 días de inmersión y hasta el final del ensayo para los cuatro sistemas estudiados, demuestran que la presencia de los productos de corrosión acumulados en los poros, no ejerce ninguna influencia, como tampoco lo hace la incorporación de un inhibidor, siendo esto último lógico por cuanto esos potenciales corresponden a la interfase metal desnudo/solución, creada artificialmente, y los inhibidores empleados no protegen a distancia, ya que son escasamente solubles y sólo se encuentran en el adhesivo existente debajo de la cinta, en las zonas en que ésta se dejó intacta.

Las limitaciones impuestas por el instrumental empleado para efectuar medidas de impedancia por debajo de 5 Hz, impidió la determinación de otros parámetros electroquímicos. Por lo tanto, las restantes conclusiones están dirigidas a interpretar la evolución de las variables eléctricas que rigen el comportamiento del revestimiento protector.

De los valores extremadamente bajos y estables de la capacidad (C) (entre 5 y 25 pF.cm<sup>-2</sup>) calculados para las zonas intactas de cada cinta, se deduce que el contacto cinta electrolito no afectó en los sistemas ensayados, al menos en forma detectable, la propiedad de aquellas de ejercer un efecto de barrera altamente significativo. A pesar de ser ligeramente permeables al agua y al oxígeno, pueden ser utilizadas en la implementación de esquemas que protegen de la corrosión a estructuras que estarán por largo tiempo, en contacto con medios de características similares a los empleados.

Además, por comparación con datos obtenidos anteriormente para recubrimientos con cinta plástica sin inhibidores (2),, puede de-

cirse que la incorporación de estos últimos no modifica su comportamiento altamente capacitivo.

En la figura 5 se observa que sólo a las pocas horas de inmersión, y en concordancia con los bajos potenciales de corrosión medidos, el valor de la resistencia (R) en la falla artificial de cada sistema, permanece por encima de los reportados en la bibliografía<sup>(8)</sup> como necesarios para reducir la velocidad de corrosión a valores aceptables. Este comportamiento de tipo capacitivo en la interfase metal/solución se atribuye a la presencia de la capa de óxidos metálicos ya mencionada, la cual ofrece una elevada resistencia a la transferencia de cargas y/o a la difusión de los reactivos catódicos necesarios para la reacción complementaria de disolución del metal.

Posteriormente, y dentro de los 2 días de inmersión, el simultáneo corrimiento de los  $E_{corr}$  hacia valores más negativos y la disminución de la resistencia en varios órdenes de magnitud, hace que este último efecto se atribuya también a la disolución de la capa de óxidos, modificando, desde el punto de vista de las medidas de impedancia, la respuesta de la interfase, ya que desaparece el carácter netamente capacitivo de la misma y, en consecuencia, permite seguir la evolución de la resistencia electrolítica en la falla del recubrimiento. Así el sistema 1 (sin inhibidor) mantiene a lo largo de todo el ensayo un valor promedio de resistencia cercano a  $10^4 \Omega$ , el cual puede deberse a la acumulación de productos de corrosión que obturan la falla, pero ejerciendo un efecto de barrera suficientemente pequeño como para evitar que el electrolito llegue rápidamente hasta la superficie metálica y la corrosión siga desarrollándose en esa zona con una velocidad controlada por el proceso de transferencia de carga, ya que en ninguno de los ensayos realizados se observó la existencia de una impedancia de Warburg y, en consecuencia, la de un control difusional.

En los restantes sistemas (con inhibidores) se produjo una disminución aún más significativa en los valores de R, los que, aunque diferentes en magnitud, tienen en común cierta estabilidad desde los 2 hasta los 10 días de inmersión.

Esta menor resistencia, demostrativa de una mayor permeabilidad al electrolito, se debe posiblemente o bien a un menor volumen de los productos de corrosión como consecuencia de que la lenta solubilización de los inhibidores podría restringir la velocidad de las reacciones que tienen lugar sobre la pequeña superficie metálica descubierta, o bien es causada por una diferente composición química de esos productos como resultado de su interacción con el agente inhibidor a nivel molecular o con alguno de sus componentes en particular. Debe destacarse también que en el caso de los sistemas con inhibidor y a lo largo de todo el ensayo, tampoco se definió una impedancia de Warburg, deduciéndose que, al igual que en el sistema sin inhibidor, la velocidad de corrosión está controlada por un proceso de transferencia de carga.

A partir de los 10 días de inmersión y hasta los 283 días, se observa un crecimiento en los valores de R, con diferentes características. Para el sistema 3 (tiourea) el crecimiento es continuo, mientras que para los sistemas 2 (benzotriazol) y 4 (2-mercapto-benzotiazol) es discontinuo, aunque para este último, y a pesar de ser incorporado en menor cantidad, alcanzó el máximo valor a la finalización de los ensayos.

En función de lo explicitado anteriormente, este crecimiento dispar se atribuye a la existencia de una correlación entre la permeabilidad al electrolito exhibida por los productos de corrosión y las características particulares y cantidad de inhibidor utilizado, pero en ninguno de los casos ensayados su presencia modificó sustancialmente las magnitudes de esta variable respecto a las obtenidas para el sistema empleado como referencia.

Es por este motivo (la ausencia de una alta resistencia difusional en las zonas defectuosas de recubrimiento) que se supone importante el rol del inhibidor agregado al adhesivo, ya que su presencia evitaría el ataque por debajo del recubrimiento y su consiguiente delaminación, aumentando de esa forma el área anódica sujeta a disolución.

Estos inhibidores actúan de idéntica forma que aquellos disueltos en un medio corrosivo y la solubilidad de los mismos deberá ser la suficiente como para actuar sobre el sustrato metálico sin alterar la adhesión del recubrimiento.

En los sistemas estudiados, la relación área atacada/área total fue en el siguiente orden:

2-mercapto-benzotiazol < benzotriazol < tiourea < sin inhibidor

Junto a la eficiencia del inhibidor y fundamentalmente en el caso de que el mismo se consuma en el tiempo, es importante, para evitar la corrosión por hendiduras, tener en cuenta el grado de adhesividad alcanzado en la interfase metal/recubrimiento y en las zonas de solapamiento de la cinta, aun que esto es difícil de ponderar antes del despegado.

La inspección visual de las muestras una vez eliminado el recubrimiento, permitió destacar la presencia de un efecto residual beneficioso aportado por la incorporación de inhibidores al adhesivo, ya que luego de varios días a la intemperie en diferentes condiciones de temperatura y humedad ambiente, las superficies metálicas que previamente habían estado en contacto con el adhesivo portador de un inhibidor, no mostraron signos de corrosión, mientras que sí exhibía una corrosión generalizada la superficie correspondiente al sistema sin inhibidor.

Finalmente, y en base a los resultados obtenidos, es conveniente remarcar la importancia de utilizar en sistemas reales en servicio, protegidos de la corrosión por medio de cintas plásticas co-

merciales, el 2-mercapto-benzotiazol como inhibidor del proceso ya que su uso en cantidades muy pequeñas (ppm), incorporadas al adhesivo, disminuye significativamente la velocidad de delaminación de las mismas en metales de la familia del hierro, en ambientes similares al usado en este trabajo y a un costo que resulta despreciable en comparación con el beneficio logrado, cuando como consecuencia de algún efecto mecánico o químico se altere la continuidad del recubrimiento.

---

#### BIBLIOGRAFIA

---

- (<sup>1</sup>) Di Sarli, A. R. y Podestá, J. J.- Rev. Iberoam. de Corrosión y Protección, 13 (4), 15 (1982).
- (<sup>2</sup>) Mansfield, F.- Corrosion, 37 , 31 (1981).
- (<sup>3</sup>) Callow, L. M. y Scantlebury, J. O.- J. Oil Col. Chem. Assoc., 64, 119 (1981).
- (<sup>4</sup>) Callow, L. M. y Scantlebury, J. O.- J. Oil Col. Chem. Assoc., 64, 140 (1981).
- (<sup>5</sup>) Koehler, E. L., Daily, J. J., Francis, H. T. y Johnson, H. T.- Corrosion, 15, 477 t (1959).
- (<sup>6</sup>) Wolstelholme, J.- Corros. Sci., 13, 521 (1973).
- (<sup>7</sup>) Tomashov, N. D., Mikhaillovskii, Y. N. y Leonov, V. V.- Corrosion, 20 , 218 t (1964).
- (<sup>8</sup>) Mayne, J. E. O. y Mills, D. J.- J. Oil Col. Chem. Assoc., 58, 155 (1975).

Este ejemplar se terminó  
de imprimir el día 20 de  
marzo de 1984

## 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.