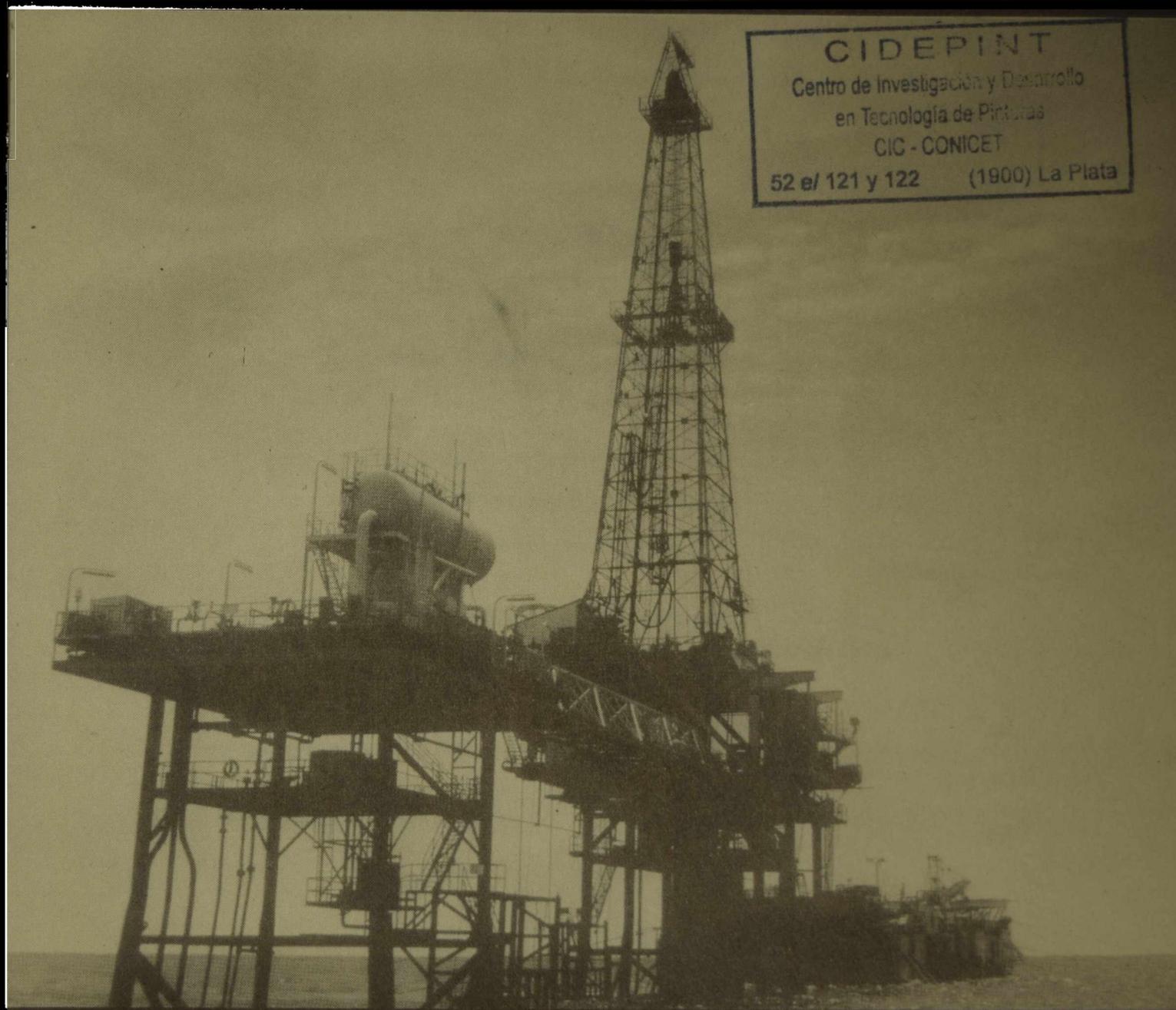


# cidepint

ISSN-0325-4186



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

**ANALES 1983**



---

COMITE DE REPRESENTANTES

---

Dr. José J. PoDESTÁ e Ing. Jorge Vilche (CIC)  
Ing. Ascensio C. Lara (CONICET)

---

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



---

I N D I C E

---

- pág. 1 INFLUENCIA DE LA DISTRIBUCION DEL TAMAÑO DE PARTICULA DEL OXIDO CUPROSO SOBRE LA EFICIENCIA TOXICA DE LAS PINTURAS ANTIINCRUSTANTES
- C. A. Giúdice  
J. C. Benítez  
V. Rascio
- pág. 29 APLICACION DE LAS CURVAS DE POLARIZACION AL ESTUDIO DEL PROCESO ELECTROQUIMICO DE OBTENCION DEL OXIDO CUPROSO
- V. F. Vetere  
R. Romagnoli  
R. O. Carbonari
- pág. 43 PROCESOS DE ELABORACION DEL OXIDO CUPROSO. ESTUDIO DE VARIABLES EN LA REDUCCION QUIMICA DEL SULFATO CUPRICO Y EN LA OXIDACION ELECTROQUIMICA DEL COBRE METALICO
- V. F. Vetere  
R. Romagnoli  
C. Popovsky
- pág. 55 PREVENCION DEL "FOULING" EN CARENAS DE EMBARCACIONES CON PINTURAS ANTIINCRUSTANTES A BASE DE COLOFONIA Y CAUCHO CLORADO
- C. A. Giúdice  
J. C. Benítez  
V. Rascio
- pág. 77 COMPARACION DE ALGUNOS ALGORITMOS PROPUESTOS COMO CURVAS DE CALIBRACION EN ANALISIS POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X
- R. T. Mainardi  
M. Rubio  
J. F. Meda
- pág. 95 UN MODELO DE EMPAQUETAMIENTO DE PARTICULAS DE PIGMENTO EN PELICULAS DE PINTURA
- R. C. Castells  
J. F. Meda  
J. J. Caprari  
M. P. Damia
- pág. 119 APLICACION DE LA PROGRAMACION LINEAL AL ANALISIS QUI-

MICO

J. F. Meda  
O. R. Batic  
J. Villordo

pág. 131      PROPIEDADES TERMODINAMICAS DE SOLUCION Y ADSORCION DE  
HIDROCARBUROS EN PROPILENGLICOL POR CROMATOGRAFIA GA-  
SEOSA. ESTUDIO COMPARATIVO CON OTROS SOLVENTES POLI-  
HIDROXILADOS

R. C. Castells  
A. N. Nardillo  
E. L. Arancibia  
M. R. Delfino

pág. 155      APLICACION DE PINTURAS

J. J. Caprari

páf. 233      VELOCIDAD DE DISOLUCION DE LIGANTES DE PINTURAS ANTI-  
INCRUSTANTES

C. A. Giúdice  
B. del Amo  
V. Rascio



INFLUENCIA DE LA DISTRIBUCION DEL TAMANO DE PARTICULA  
DEL OXIDO CUPROSO SOBRE LA EFICIENCIA TOXICA DE LAS  
PINTURAS ANTIINCRUSTANTES

C. A. GIUDICE (\*), J. C. BENITEZ (\*\*) Y V. RASCIO (\*\*\*)

- \* Responsable del Area Planta Piloto del CIDEPINT y miembro de la Carrera del Investigador de la CIC
- \*\* Profesional Principal, CONICET
- \*\*\* Director del CIDEPINT y miembro de la Carrera del Investigador del CONICET



---

## SUMMARY\*

---

The dispersion of toxic pigments has a particular importance in the case of antifouling paints, since both a milling excess or a fault influence on its behaviour.

An adequate pigments dispersion in the vehicle assures size reduction and the particles will remain separated and uniformly distributed in the paint.

The aim of this work is to study the dispersion process, establishing its influence on the bioactivity of antifouling paints. A sand mill, a ball mill and a high speed impeller were used for paint preparation.

Particle size was measured by photomicroscopy and compared by gloss determination on the dry film. Particle size evolution during ageing by storage was also considered.

Four antifouling paints were formulated, based on rosin WW, plasticized with a phenolic varnish and pigmented with high and medium cuprous oxide contents. Calcium carbonate was used as extender in two of the mentioned samples.

All the components of the formulation were mixed previously in a ball mill except rosin WW and cuprous oxide. Then, the toxicant was added making the dispersion with the three above mentioned equipments.

Samples were obtained at different times and particle size distribution was determined by photomicroscopy.

In all cases at the end of the dispersion process a solution of rosin WW in a solvent mixture was added. This elaboration technology aims at a reduction of cupric resinate formation to avoid the obtaining of paints with lesser dissolution speed.

By means of raft trials performed at Puerto Belgrano ( $38^{\circ}54'$  S,  $62^{\circ}06'$  W) it was demonstrated that for a given toxicant level binders with low dissolution speed need longer milling time (smaller particle size) than those of high speed, to achieve similar leaching rate.

Photomicroscopy measures and gloss determination made after storage allowed to establish flocculation of the toxicant particles, which will lead to paints with lesser dissolution speed.

Paints obtained in a sand mill showed similar bioactivity of those prepared in a ball mill, when equivalent and adequate cuprous oxide particle size distribution was obtained. Otherwise,

*paints dispersed in a high speed impeller equipment showed a short time antifouling action.*

(\* Giúdice, C. A., Benítez, J. C. & Rascio, V.- Influence of cuprous oxide particle size distribution on the bioactivity of antifouling paints. CIDEPINT-Anales, 1983, 1-27.

---

## INTRODUCCION

---

Durante mucho tiempo los molinos de bolas han sido los equipos más empleados en la producción de pinturas, tanto por la comodidad de su empleo (pues no requieren un operador permanente y todos los componentes de la formulación pueden ser incorporados simultáneamente) como por el hecho de que no contaminan el ambiente al no producirse evaporación de los disolventes utilizados. El producto final se obtiene al cabo de un cierto tiempo de dispersión, que varía según las propiedades de algunas de las materias primas y las que debe reunir el producto final.

En nuestras experiencias con pinturas antiincrustantes se sigue empleando este tipo de molinos, habiéndose optimizado sus condiciones de operación <sup>(1)</sup> para obtener productos finales altamente confiables. Mediante la utilización de estos molinos han sido fabricadas en escala de planta piloto pinturas antiincrustantes tipo matriz soluble, con vehículos de tipo oleorresinoso, vínicos o a base de caucho clorado, de buen comportamiento en ensayos en servicio y en balsa experimental de hasta 3 años de duración <sup>(2, 3, 4)</sup>.

Recientemente se ha incorporado a la planta piloto del Centro un molino de arena, equipo más eficiente que el de bolas en términos de tiempo y grado de molienda final. Se busca ahora correlacionar ambos equipos a fin de obtener pinturas antiincrustantes de bioactividad similar.

Las pinturas son, en general, dispersiones de pigmentos en diferentes tipos de vehículos. La forma en que esta dispersión se realiza tiene particular importancia, ya que la optimización del proceso conducirá a la obtención de productos con mejores características fisicoquímicas y permitirá además una sensible reducción en los costos. En el caso de las pinturas antiincrustantes esta variable tiene aún mayor significación ya que tanto un defecto como un exceso de molienda influyen sobre su funcionamiento.

En consecuencia, para la preparación de pinturas antiincrustantes en escala de planta piloto, será necesario establecer el tiempo óptimo de dispersión de los distintos pigmentos (tóxicos y extendedores) en los diferentes equipos utilizados; ello asegurará, partiendo de una formulación estudiada en escala de laboratorio, una adecuada distribución de tamaño de partícula, mínima reacción del tóxico y de los extendedores con los componentes ácidos del vehículo y, en consecuencia, la máxima bioactividad y durabilidad en servicio.

Una dispersión correcta de los pigmentos en el vehículo asegura que las partículas permanecerán separadas unas de otras y quedarán distribuidas en forma razonablemente uniforme en el medio líquido. Las partículas primarias o individuales son las unidades discretas de menor tamaño y pueden ser monocristales, policristales o partículas amorfas.

Dichas partículas pueden unirse a través de sus caras durante la elaboración de los pigmentos; se forman así agregados, con la consiguiente disminución del área superficial global. Los aglomerados, en cambio, poseen sus partículas primarias unidas entre sí por sus bordes y aristas, lo que no ocasiona una sensible disminución del área superficial.

En el seno de la pintura pueden encontrarse también flóculos. Son asociaciones de partículas en la dispersión líquida, pudiendo comprender desde unas pocas hasta varios cientos de partículas primarias. Permanecen en estado dinámico y son parcialmente rotos por movimientos de las moléculas del disolvente por acción térmica o se forman simultáneamente otros nuevos (5). Este proceso reversible se destruye por la aplicación de un esfuerzo de corte, regenerándose cuando dicho esfuerzo se suprime. Las pinturas en general, aún las que se consideran como bien dispersadas, muestran una cierta cantidad de flóculos. La formulación de estos sistemas involucra, en alguna medida, el control de esta variable mediante el agregado de agentes defloculantes específicos.

---

## MEDICION DEL TAMAÑO DE PARTICULA

---

En el presente trabajo y con el objeto de seguir detenidamente el proceso de dispersión para establecer la influencia del mismo sobre la bioactividad de las pinturas antiincrustantes, se han aplicado dos métodos diferentes.

El primero de ellos consiste en la medición del tamaño de partícula mediante *fotomicroscopía* de una pequeña muestra de pintura y en el segundo se realiza la *determinación del brillo* de una película de la pintura en examen. Se procedió a determinar además la variación de los valores obtenidos en varios ensayos, como consecuencia del envejecimiento del producto en el envase.

El método microscópico es muy recomendable para la determinación del tamaño y la forma de cada una de las partículas de los diferentes pigmentos, permitiendo así establecer la distribución

porcentual de tamaño.

Aunque este método es de compleja realización, por la necesidad de efectuar trabajosos recuentos de gran cantidad de partículas, motivo que limita bastante su aplicación, la exactitud de los resultados que se obtienen hace que se lo pueda usar como patrón de calibración de métodos menos precisos pero más rápidos. Además puede ser utilizado en los casos de partículas que no obedecen la ley de Stokes (6). Por ejemplo, en el método de sedimentación ya estudiado anteriormente, entre las condiciones que deben cumplirse para su aplicación figura la condición de que las partículas sean esféricas, rígidas y lisas.

Otra ventaja de su uso radica en que no se requiere que los materiales sean homogéneos; es posible, aunque en forma limitada, aplicarlo a mezclas de pigmentos.

Normalmente este método se emplea en el caso de partículas cuyo tamaño varía entre 0,5 y 60  $\mu\text{m}$ . El límite inferior está impuesto por el poder de resolución del microscopio, mientras que el límite superior no está bien definido, por la dificultad que se presenta para la medición de las partículas de mayor tamaño. Por ello es que entre 0,5 y 38  $\mu\text{m}$  (tamiz malla n°400) se tiene buen poder de resolución; entre 38 y 60  $\mu\text{m}$ , el poder de resolución disminuye, y por encima de este último valor se recomienda la separación de partículas mediante tamiz, aún cuando éste no es el caso de las pinturas convencionales.

Para la *preparación de las micromuestras*, una pequeña porción de pintura de 0,5 ml es extraída a tiempos distintos de los diferentes equipos mencionados anteriormente, y colocada en un vidrio de reloj, procediéndose a su dilución. La elección del medio montante es de suma importancia ya que de la diferencia entre el índice de refracción del mismo y el de la partícula dependerá la nitidez de la preparación. Si dicha diferencia es muy grande, el contraste será excesivo y pueden perderse algunos detalles de los bordes, produciéndose dificultades en la determinación del tamaño de las partículas individuales; si la diferencia es pequeña el contraste será tan bajo que no se podrá detectar con claridad la presencia de las diferentes partículas.

Por lo expuesto precedentemente se ha preferido examinar el material dispersado en una mezcla diluida del mismo vehículo de la pintura, incorporado a un agente dispersante adecuado. Luego de varios ensayos se eligió un aditivo líquido, no iónico, que requirió una dilución previa con xileno. Mediante la utilización de este producto se ha podido lograr que las partículas permanezcan dispersadas, quietas y que el medio no tenga exceso ni defecto de contraste, obteniéndose la máxima definición. Debe evitarse la eliminación de este aditivo, ya que ello produce en pocos instantes el secado del medio montante y la formación de racimos de par-

tículas, originalmente inexistentes.

Se incorpora al dispersante la porción de muestra extraída mezclando, mediante el uso de una varilla de madera o de plástico, con suavidad, a fin de no causar rotura de los cristales de dimensiones microscópicas. La agitación se prolonga durante 3 minutos, para lograr una total homogeneización.

La muestra se traslada luego al portaobjeto y se tapa con un cubreobjeto, quedando así lista para su examen microscópico. Los preparados realizados de esta manera permanecen invariables durante algunas horas.

Para las mediciones se emplea un ocular graduado (10 mm = 100 divisiones), con el cual se determina el valor micrométrico del objetivo utilizado. Por valor micrométrico se entiende la distancia, en el plano del objeto, que es representada por el objetivo sobre un intervalo de la placa de trazos del ocular de medida. Con la ayuda de una preparación micrométrica se han determinado las constantes ópticas de los objetivos. En el caso que se menciona se ha utilizado la combinación de un objetivo 40:1 con un ocular 10 X, es decir se ha trabajado con 400 aumentos. En estas condiciones 1 división del ocular corresponde a una distancia de 2  $\mu\text{m}$  en el preparado.

La observación y el enfoque se realizan por medio del tubo binocular fotográfico, con compensación automática de la nitidez. Esto significa, suponiendo que se ha enfocado adecuadamente, que la imagen ofrece absoluta nitidez en el tubo de observación y en el plano de la película.

Una vez fotografiada la muestra, revelada la película y obtenidas las copias, se realiza el recuento, utilizando un analizador de imágenes semiautomático. Este dispositivo consiste en un pupitre de dibujo sobre el que se adhiere una fotografía o transparente, tamaño 250 x 280 mm, que corresponde a lo observado en el microscopio. Con un lápiz especial se marcan los contornos de las imágenes de las partículas que interesan. La diferente ubicación del lápiz sobre el tablero es traducida a valores digitalizados de las coordenadas, que son elevados a una unidad de evaluación. Esta se compone de un microcomputador programable libremente, que sirve tanto para recibir los valores de las coordenadas como para emitir los valores calculados en el tablero indicador o en la unidad registradora de datos. Mediante este equipo es posible obtener con precisión datos de medida relativos a área, perímetro, coordenadas del centro de gravedad, etc.

Este aparato tiene la ventaja sobre el totalmente automático de que la elección del tamaño de una partícula de contraste dudoso o la eliminación de un objeto que no pertenece a la imagen, depende de la decisión del técnico. Sobre los procedimientos clásicos de evaluación de imágenes (placas de trazos, planímetros,

etc.) tiene también ventajas importantes, ya que libera al operador de una gran carga física, disminuyendo sustancialmente el tiempo de procesamiento de los valores obtenidos. Estos datos fueron posteriormente graficados en forma de histogramas, en los que se representó en ordenadas el porcentaje de partículas (P) y en abscisas el diámetro del área proyectada (Dp) de las mismas. Este es el diámetro de un círculo que tiene la misma área que una partícula vista normalmente a la superficie del plano, sobre el cual ésta queda finalmente en posición estable.

La eficiencia del proceso de molienda se establece por medio de momentos coeficientes que se calculan en base a la expresión:

$$\text{Momento coeficiente} = \sum P D_m$$

donde Dm es el diámetro medio de los intervalos considerados. Como se ha expresado en trabajos anteriores, de ello se deduce que momentos coeficientes elevados implican acciones dispersivas menos eficientes que cuando los momentos coeficientes son pequeños.

Los resultados obtenidos por fotomicroscopía se compararon con los de *medida de brillo* de la película de la pintura considerada.

Se define como brillo la capacidad de una superficie para reflejar la luz por reflexión especular, es decir el tipo de reflexión que produce un espejo.

La determinación puede hacerse visualmente, por comparación, de acuerdo con lo establecido en la Norma IRAM 1109, empleando un operador entrenado o también mediante el empleo de dispositivos adecuados. Esto último es lo más preciso, y los aparatos citados, denominados medidores de brillo o "glossmeters" determinan fotoeléctricamente la intensidad de un rayo de luz reflejado por la superficie en examen en condiciones tales que el ángulo de medición es igual al ángulo de incidencia.

El equipo empleado en el presente trabajo es un Hunter Lab, digital, consistente en una unidad de medida y varios cabezales ópticos que se conectan a la misma; cada uno de éstos posee una fuente luminosa, la óptica para el rayo incidente, una ventana para la muestra, un detector y un amplificador. La elección del ángulo de incidencia varía según las características del recubrimiento; en el caso de una película antiincrustante (semi-mate o mate), se empleó un cabezal de 85°.

Dado que el brillo puede variar en diferentes zonas de la película, se realizaron varias medidas sobre la misma muestra y se promediaron los valores. A fin de obtener una superficie plana que refleje y disperse la luz incidente uniformemente, cualquiera sea la posición del observador, la aplicación de la película se reali-

zó sobre vidrio, con extendedores de 75 y 150  $\mu\text{m}$ . Se consideraron sólo las mediciones que diferían en una unidad de brillo.

Para facilitar la obtención de películas uniformes con todas las muestras, se ajustó previamente la viscosidad de las mismas a un valor similar en todos los casos.

---

## FORMULACION Y ELABORACION DE LAS PINTURAS ANTIINCRUSTANTES

---

En las pinturas antiincrustantes, la liberación del tóxico puede producirse ya sea por difusión a través de la película, por disolución de partículas que están en contacto entre sí o bien porque la matriz y el tóxico se solubilizan simultáneamente, de forma tal que el espesor de la película disminuye gradualmente.

La mayor o menor incidencia que tiene uno u otro mecanismo depende fundamentalmente de la *solubilidad de la matriz* (relación resina colofonia/barniz fenólico) y del *tipo y contenido del tóxico* empleado. La *distribución del tamaño de partícula* de este último tiene también particular influencia sobre la bioactividad de la pintura.

La influencia que ejercen las mencionadas variables de formulación, así como la tecnología de elaboración, son motivo de estudio en el presente trabajo.

Se formularon cuatro pinturas antiincrustantes, a base de resina colofonia (rosin WW) y barniz fenólico como plastificante (relaciones 3/1 y 5/1 en peso), pigmentadas con alto y mediano contenido de óxido cuproso. Estas formulaciones se presentan en la tabla I. Como extendedor se ha utilizado carbonato de calcio natural.

Las muestras se prepararon empleando tres equipos diferentes: molino de arena, molino de bolas y dispersora de alta velocidad.

En todos los casos se preparó en un molino de bolas un único premezclado, con todos los componentes de la pintura, excepto la resina colofonia y el óxido cuproso, haciendo rotar el equipo durante 24 horas.

Posteriormente se agregó el óxido cuproso, realizando la

Tabla 1  
Composición de las pinturas antiincrustantes ensayadas (g/100 g)

	Pintura 1	Pintura 2	Pintura 3	Pintura 4
Oxido cuproso.....	45,3	18,1	45,0	18,3
Carbonato de calcio.....	--	21,7	--	21,5
Aditivos (*).....	2,0	2,0	2,0	2,0
Ligante (sólidos).....	26,4	29,1	26,5	29,1
Disolventes y diluyentes.....	26,3	29,1	26,5	29,1
Relación colofonia/plastificante.....	3/1	3/1	5/1	5/1

(\*) Humectantes, espesantes y/o estabilizantes

Nota.- Cuando se hace referencia a pinturas 1.1, 1.2 ó 1.3, se trata de muestras obtenidas respectivamente en molino de arena, de bolas o en dispersora de alta velocidad. Lo mismo para los restantes productos elaborados (pinturas 2, 3 y 4).

dispersión de dicho tóxico en cada uno de los tres equipos mencionados anteriormente, de acuerdo con la siguiente metodología:

- Molino de arena:* se empleó un equipo cuyo volumen útil es de 4400 cm<sup>3</sup> y se procesaron 18 litros de pintura. Se obtuvieron muestras luego de un tiempo de residencia de aproximadamente 3, 6, 9 y 12 minutos.
- Molino de bolas:* la capacidad total de cada jarra es de 3,3 litros, elaborándose un volumen de pintura de 1,6 litros. Las muestras se prepararon con cuatro tiempos de dispersión diferentes: 1, 3, 5 y 10 horas.
- Dispersora de alta velocidad:* se utilizó un equipo con una cuba de 4,8 litros de capacidad, obteniéndose 1,8 litros de pintura por "batch". Los tiempos de dispersión para las diferentes muestras fueron de 2, 4, 6 y 8 minutos.

El conjunto de variables involucrado en estas operaciones se indica en la tabla II.

Completada la dispersión se incorporó con agitación, una solución de la resina colofonia en la mezcla de disolventes de la pintura. Esta tecnología de elaboración tiene como objetivo reducir la reactividad del ácido abiético de dicha resina con los iones cúpricos generados durante los diferentes tiempos de molienda considerados.

En trabajos anteriores (<sup>7</sup>, <sup>8</sup>) se estableció que el ion cuproso (Cu<sup>1+</sup>) por dismutación genera ion cúprico (Cu<sup>2+</sup>) y cobre metálico (Cu<sup>0</sup>) durante el proceso de molienda, conduciendo a la formación de resinato cúprico, cuya solubilidad en agua de mar es inferior a la de la resina colofonia. En consecuencia la ve-

TABLA II  
 CARACTERISTICAS DE LOS EQUIPOS EMPLEADOS

Molino de arena	Molino de bolas	Dispensora de alta velocidad
Capacidad total de la cuba: 5341 ml Relación altura/diámetro: 3,75	Capacidad total de la jarra: 3300 ml Relación altura/diámetro: 1,03	Capacidad total de la cuba: 4800 ml Relación altura/diámetro: 2,07
Número de discos molturadores: 5 Relación diámetro de cuba/diámetro de disco: 1,45 Velocidad de rotación del eje: 980 rpm Carga de bolillas de acero: 9300 g	Volumen de bolas: 1650 ml Espacio intersticial: 600 ml Diámetro de bolas (relación 1/1 en peso): 14 y 25 mm Velocidad de rotación de la jarra: 66 rpm	Relación diámetro de cuba/diámetro de paleta: 1,93 Relación diámetro de cuba/elevación de la paleta: 13,20 Tipo de paleta: turbina de 6 hojas Velocidad de rotación del eje: 2800 rpm
Velocidad de procesamiento: 1470 ml/min Viscosidad de la pintura: 2,5 poise	Carga de pintura: 900 ml Viscosidad de la pintura: 2,2 poise	Carga de pintura: 1800 ml Viscosidad de la pintura: 2,3 poise

locidad de disolución de la película de pintura disminuirá sensiblemente, pudiendo no alcanzarse en la interfase película de pintura/agua de mar la concentración letal mínima de tóxico, lo que se traduce en una menor bioactividad de la pintura.

En las condiciones de elaboración descritas se logra, con distinto tiempo de dispersión, diferente distribución de tamaño de partícula para el óxido cuproso, sin que se encuentre presente el componente ácido del ligante. De esta manera se reduce al mínimo la formación de jabones, ya que en la posterior incorporación de la resina el tiempo de contacto es reducido, por lo que el grado de avance de la mencionada reacción es bajo.

Terminado el proceso de dispersión se procedió al ajuste de la viscosidad de las muestras.

---

## ENSAYO EN Balsa

---

El pintado de las muestras se realizó en forma prácticamente inmediata a su preparación (entre 12 y 36 horas de finalizada la misma).

Se emplearon paneles de acero arenado, que fueron protegidos con un pretratamiento de "wash-primer" vinílico, aplicándose luego una pintura anticorrosiva oleorresinosa de alta resistencia.

La inmersión se realizó empleando la balsa fondeada en la Base Naval Puerto Belgrano, previéndose la observación de las muestras en forma periódica.

---

## DISCUSION DE RESULTADOS

---

Los resultados obtenidos en las experiencias descritas permiten relacionar la tecnología de elaboración (molino de arena, de bolas o dispersora de alta velocidad) con la distribución de tamaño de partícula del óxido cuproso y también relacionar el tamaño de

TABLA III  
FIJACION DE "FOULING" EN EL ENSAYO EN Balsa

1.- Muestras elaboradas en molino de atena

	Pintura 1.1				Pintura 2.1				Pintura 3.1				Pintura 4.1			
	t <sub>1</sub>	t <sub>2</sub>	t <sub>3</sub>	t <sub>4</sub>	t <sub>1</sub>	t <sub>2</sub>	t <sub>3</sub>	t <sub>4</sub>	t <sub>1</sub>	t <sub>2</sub>	t <sub>3</sub>	t <sub>4</sub>	t <sub>1</sub>	t <sub>2</sub>	t <sub>3</sub>	t <sub>4</sub>
7 meses de inmersión..	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
11 meses de inmersión..	0-1	0-1	0	0	0	0	0	0	0-1	0	0	0-1	0-1	0-1	0	0
17 meses de inmersión..	0-1	0-1	0	0	1	0-1	0-1	0-1	0-1	1	0-1	0	0-1	0-1	0-1	0-1

2.- Muestras elaboradas en molino de bolas

	Pintura 1.2				Pintura 2.2				Pintura 3.2				Pintura 4.2			
	t <sub>1</sub>	t <sub>2</sub>	t <sub>3</sub>	t <sub>4</sub>	t <sub>1</sub>	t <sub>2</sub>	t <sub>3</sub>	t <sub>4</sub>	t <sub>1</sub>	t <sub>2</sub>	t <sub>3</sub>	t <sub>4</sub>	t <sub>1</sub>	t <sub>2</sub>	t <sub>3</sub>	t <sub>4</sub>
7 meses de inmersión..	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
11 meses de inmersión..	0-1	0	0	0	0	0	0	0	0-1	0-1	0	0	0	0	0	0
17 meses de inmersión..	1	2-3	0	0	2-3	1-2	0-1	0-1	0-1	0-1	0	0	1	0-1	0	0

3.- Muestras elaboradas con dispensadora de alta velocidad

	Pintura 1.3				Pintura 2.3				Pintura 3.3				Pintura 4.3			
	t <sub>1</sub>	t <sub>2</sub>	t <sub>3</sub>	t <sub>4</sub>	t <sub>1</sub>	t <sub>2</sub>	t <sub>3</sub>	t <sub>4</sub>	t <sub>1</sub>	t <sub>2</sub>	t <sub>3</sub>	t <sub>4</sub>	t <sub>1</sub>	t <sub>2</sub>	t <sub>3</sub>	t <sub>4</sub>
7 meses de inmersión..	0-1	0-1	0-1	0	1	0-1	0	0-1	0	0	0	0	0	0	0	0
11 meses de inmersión..	1-2	0-1	0-1	1	1-2	1-2	1-2	1	1	0-1	1-2	1	0-1	0-1	0-1	1
17 meses de inmersión..	2-3	2-3	2-3	2	4-5	3-4	3	3-4	2	1-2	1-2	2-3	3	2-3	3	2-3

Valores de fijación de "fouling": 0, sin fijación; 0-1, muy poco; 1, poco; 2, escaso; 3, regular; 4, mucho; 5, panel totalmente incrustado  
En cada caso, t<sub>1</sub>, t<sub>2</sub>, t<sub>3</sub> y t<sub>4</sub> representan los tiempos durante los cuales se dispersaron las muestras en los diferentes equipos.

partícula con la bioactividad de las pinturas.

## 1. RELACION ENTRE TECNOLOGIA DE ELABORACION Y DISTRIBUCION DE TAMANO DE PARTICULA

### a) *Medición por fotomicroscopía*

En los últimos años se han desarrollado diferentes procedimientos e instrumental para la medida del tamaño de partículas; los resultados que se obtienen depende tanto del tamaño y forma como de la dispersión de la luz que incide sobre dicha partícula o de la conductividad de la misma.

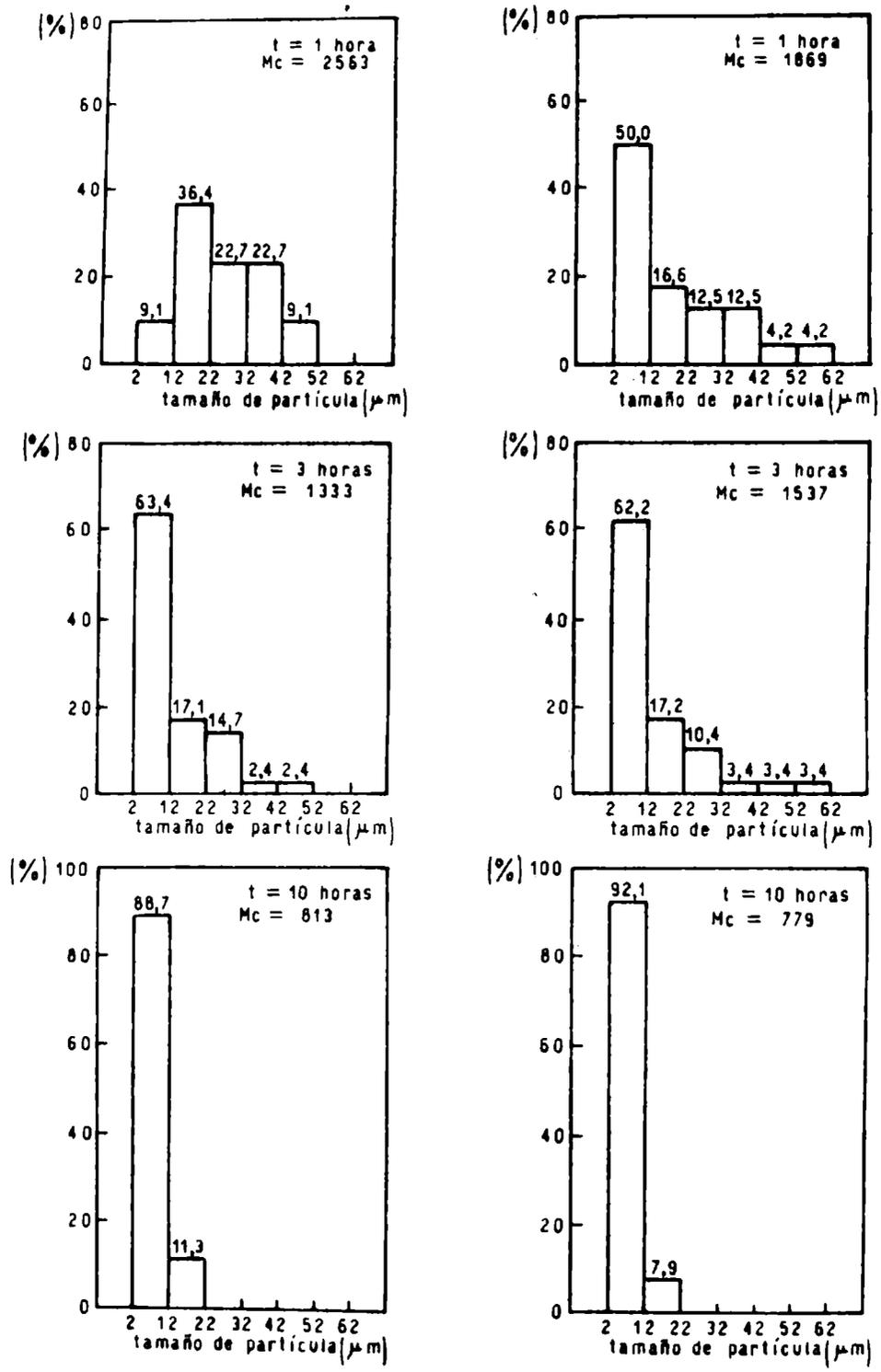
Sin embargo la microscopía continúa siendo el método de referencia por medio del cual se calibran los restantes. Es por ello que se lo ha adoptado en este trabajo, ya que es independiente de la forma y densidad de la partícula y de la reflexión de la luz. Además el método permite realizar determinaciones seguras aún en el caso de mezclas de partículas de diferentes sustancias.

La medición del tamaño de partícula del óxido cuproso se realizó mediante este método en muestras elaboradas en los tres equipos ya mencionados. La distribución de tamaño se evaluó durante el procesamiento de los pigmentos y luego de finalizado el mismo.

En todos los casos la carga estuvo conformada por un premezclado constituido por los diferentes componentes de la pintura, con excepción del óxido cuproso y de la resina colofonia; dicho premezclado fue procesado en un molino de bolas durante 24 horas. Ese lapso es suficiente para dispersar completamente el agente empleado (estearato de aluminio), de modo que el mismo no interfiera en las observaciones microscópicas y también para que el extendedor (carbonato de calcio natural con alto contenido de sílice) quede satisfactoriamente dispersado, con un momento coeficiente próximo a 700. El tamaño de partícula del carbonato de calcio recién agregado y luego de tres horas de molienda puede verse en las fotografías respectivas (figura 4).

La totalidad de las *muestras elaboradas en el molino de arena* a partir del premezclado, luego de la incorporación del óxido cuproso, mostró que el tóxico presentaba una apreciable reducción del tamaño de partícula a los tres minutos de iniciada la dispersión, no observándose modificaciones significativas en sucesivas pasadas (valores de aproximadamente 700 para los momentos coeficiente).

En las *pinturas preparadas en el molino de bolas*, de menor eficiencia que el anterior, se requiere mayor tiempo para lograr la dispersión, y debe hacerse además una diferenciación entre las muestras con alto y con mediano contenido de tóxico. En las pri-



Pintura 1.2, con alto contenido de tóxico

Pintura 2.2, con medio contenido de tóxico

Figura 1.- Histogramas que muestran la distribución de tamaño de partícula del óxido cuproso en dos pinturas antiincrustantes elaboradas en molino de bolas, al cabo de 3, 5 y 10 horas de molienda

meras, donde el pigmento está constituido sólo por óxido cuproso, se aprecia claramente la reducción del tamaño de partícula de dicho tóxico, expresada por los respectivos momentos coeficientes. En el gráfico de la figura 1 se aprecian cuantitativamente los valores de distribución de tamaño de partícula luego de 1, 3 y 10 horas de mollienda (momentos coeficiente 2563, 1333 y 813, respectivamente). El aspecto que presentan al microscopio dichas muestras, al cabo de los lapsos citados, puede verse en las fotograffas de la figura 5.

En el caso de las muestras con mediano contenido de óxido cuproso, que contienen como extendedor carbonato de calcio, pese a tratarse de una dispersión de dos pigmentos, las diferencias que existen en la forma y color de las partículas permiten que el recuento pueda ser realizado sin dificultades. En este caso los histogramas de distribución correspondientes a 1, 3 y 10 horas de mollienda se aprecian también en la figura 1 (momentos coeficiente 1869, 1537 y 779, respectivamente). El aspecto de las preparaciones microscópicas al cabo de los mismos tiempos aparece en las fotograffas de la figura 6.

El procesamiento del tóxico en la *dispersora de alta velocidad* permite observar que tanto en el caso de las muestras con alto como en las de mediano contenido de tóxico, no se produce una significativa reducción en el tamaño de partícula del óxido cuproso, obteniéndose momentos coeficiente próximos a 2000. Esos valores no se modifican aumentando el tiempo de dispersión. Esto demuestra que dicho equipo no es eficiente para la dispersión del tóxico en pinturas antiincrustantes.

#### b) *Medición de brillo*

Paralelamente a las determinaciones por el método anteriormente indicado se procedió a efectuar medidas de brillo de la película de las diferentes muestras. Dicha película fue obtenida aplicando las pinturas sobre vidrio con extendedores de 75 y 150  $\mu\text{m}$ .

Los valores determinados guardan también relación, como era de prever, con la diferente eficiencia de dispersión de los equipos usados.

En el caso de las pinturas elaboradas en el *molino de arena* se registraron los valores de brillo más altos, lo que indica reducido tamaño de partícula. El aumento del tiempo de dispersión no modifica sensiblemente los valores obtenidos; la pintura 1.1 (con alto contenido de tóxico) presentó valores de brillo entre 25 y 32 para los diferentes tiempos de elaboración considerados (entre 3 y 12 minutos), mientras que la pintura 2.1 (mediano contenido de tóxico) registró valores similares al cabo de 6 minutos. Los corres-

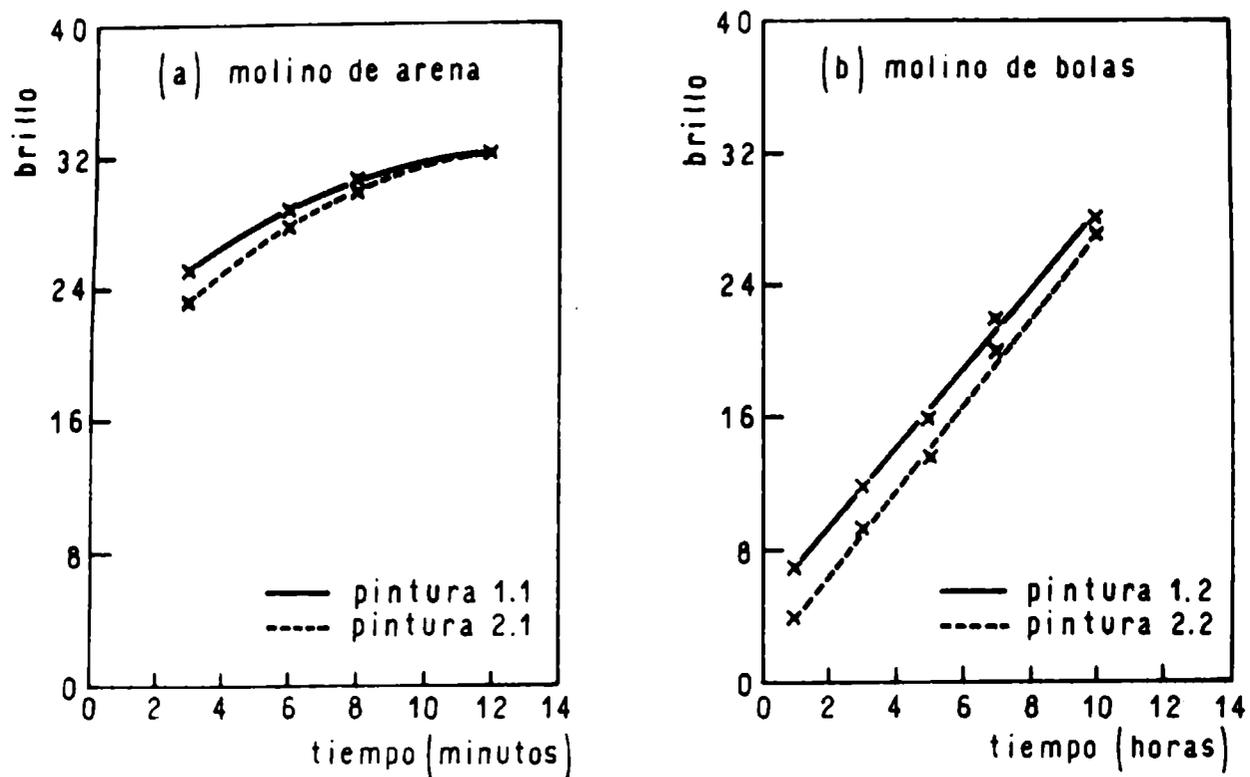


Figura 2.- Valores de brillo en función del tiempo de dispersión en molinos de arena (a) y de bolas (b)

pendientes valores se han representado gráficamente en la figura 2a.

La menor eficiencia del *molino de bolas*, en lo relativo a la dispersión del óxido cuproso, queda evidenciada por el hecho de que se requieren 10 horas de rotación de la jarra para que la película seca tenga un brillo similar al que se logra en sólo 3 minutos en el molino de alta velocidad.

El aumento del tiempo de procesamiento en este equipo conduce a valores de brillo más altos. Así, en la pintura 1.2, con 1 y 10 horas de molienda, se obtienen respectivamente valores de brillo de 7 y 28; lo mismo ocurre en la muestra 2.2, donde los valores correspondientes a dichos tiempos de molienda son 4 y 27. Las mencionadas modificaciones de brillo se aprecian claramente en la figura 2b.

En el caso de la *dispersora de alta velocidad* se obtiene un valor de brillo igual a 8 en todas las pinturas, independientemente del tiempo de dispersión considerado.

Un aspecto adicional que es importante remarcar es que en todas las muestras, cualquiera sea la tecnología de elaboración, hay también una disminución de los valores de brillo de la película como consecuencia del envejecimiento de la pintura en el en-

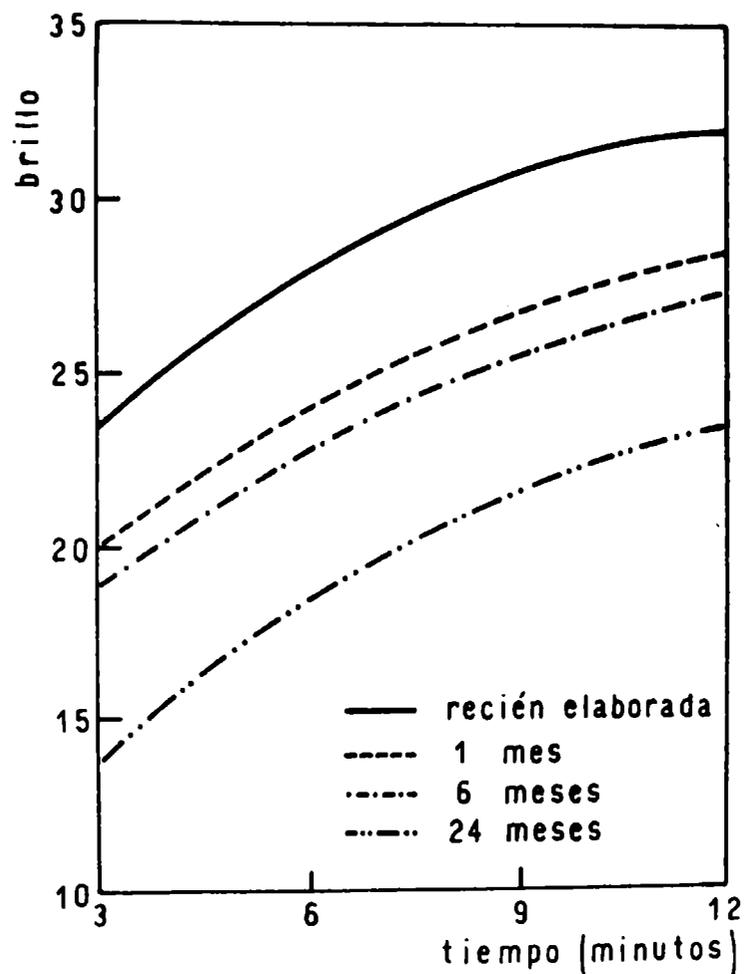


Figura 3.- Variación del brillo en función del tiempo de almacenamiento: pintura 2.1, molino de arena

vase. En la figura 3 se han representado gráficamente los valores medidos en la muestra 2.1, con mediano contenido de tóxico y preparada en molino de arena. Se observa una reducción de alrededor de 10 unidades de brillo luego de 24 meses de almacenamiento y algo menor luego de 1 y 6 meses. Este hecho se debe a un aumento de la floculación del pigmento, lo que fue comprobado por observación microscópica.

El espesor de película que se logra con extendedores de diferente luz (75 y 150  $\mu\text{m}$ ) también tiene influencia sobre el brillo, especialmente cuando la dispersión del pigmento es insuficiente. En las películas de mayor espesor las partículas de gran tamaño sedimentan mientras que en las de menor espesor aparecen claramente en la superficie e influyen sobre el brillo. En las pinturas adecuadamente dispersadas los valores de brillo son similares para los dos espesores de película citados.

## 2. RELACION ENTRE DISTRIBUCION DE TAMANO DE PARTICULA DEL OXIDO CUPROSO Y BIOACTIVIDAD DE LAS PINTURAS ANTIINCRUSTANTES

El ensayo en balsa fue planificado de modo de poder realizar observaciones periódicas de los paneles pintados y registrar así la fijación de incrustaciones biológicas luego de 7, 11 y 17 meses de Inmersión. Los valores obtenidos en dichas observaciones se presentan en la tabla III.

En la *primera observación (7 meses)*, la totalidad de las muestras preparadas tanto en molino de arena como en molino de bolas presentaron valores de fijación 0 (nada). En cambio, en las pinturas preparadas en la dispersora de alta velocidad se registraron valores de fijación 0 (nada), 0-1 (muy poco) y 1 (poco); a pesar que la fijación es ligeramente mayor que en el caso de las pinturas preparadas en los equipos citados en primer término, todas las muestras cumplen con las exigencias del ensayo (fijación 1 o inferior).

En la *segunda observación (11 meses)*, lapso que incluye un período de fijación intensa de "fouling", todas las muestras elaboradas en los molinos de arena y de bolas presentaron buena bioactividad, con fijación 0 ó 0-1. En la mayor parte de los casos se observó un comportamiento ligeramente mejor en las muestras con mediano contenido de óxido cuproso, es decir las que incluyen carbonato de calcio en su composición. En los productos elaborados en la dispersora de alta velocidad, 11 de las muestras presentaron valores de fijación 0-1 ó 1, mientras que otras 5 tienen fijación 1-2.

En la *tercera observación (17 meses)*, después de dos períodos estivales de alta fijación de "fouling", todas las muestras preparadas en el molino de arena presentaron valores entre 0 y 1; ello significa que en las mismas se logró, en la interfase película de pintura/agua de mar la concentración letal mínima y constante que se requiere para impedir la fijación de organismos incrustantes.

En el caso de la elaboración en molino de bolas, para el mismo lapso, puede verse que no cumplen el ensayo las formulaciones 1.2 y 2.2 (alto y mediano contenido de tóxico, respectivamente), cuando las muestras son obtenidas luego de tiempos de dispersión cortos. Cuando el tiempo de dispersión aumenta, los productos presentaron fijación 0, 0-1 ó 1. Las muestras citadas son las que corresponden al ligante con menor velocidad de disolución (relación 3/1); en estas pinturas, la menor solubilidad de la película, cuando está asociada a un elevado tamaño de partícula del óxido cuproso, hace que no se alcancen los valores mínimos de tóxico que debe liberar la pintura antiincrustante para ser eficaz.

Las muestras 3.2 y 4.2, en cambio, tuvieron valores de fijación 1 para cualquiera de los tiempos de dispersión estudiados. Estas muestras están formuladas con el ligante de mayor velocidad de disolución (relación 5/1). Este tipo de matriz, para un contenido dado de óxido cuproso en la película, necesita un menor aporte de tóxico por difusión (propiedad ésta relacionada con el tamaño de partícula) por cuanto la mayor contribución se produce por medio de la solubilización de la película en agua de mar.

En las muestras elaboradas en la dispersora de alta velocidad, los valores de fijación, luego de 17 meses, son mucho más altos y ninguna de las muestras cumple con las exigencias del ensayo. Con esto se confirma que la dispersión del óxido cuproso en este equipo es muy limitada, no pudiendo alcanzarse el nivel de solubilización de tóxico necesario ni aún en las muestras con matriz de mayor velocidad de disolución y alto contenido de tóxico.

---

## CONCLUSIONES

---

1. Se propone una tecnología de preparación de pinturas antiincrustantes que implica la dispersión del óxido cuproso sin que se encuentre presente la resina colofonia. Esta metodología permite obtener diferente distribución de tamaño de partícula del tóxico, según el tiempo de dispersión, evitándose así la formación de resinato cúprico, sustancia ésta que disminuye la velocidad específica de disolución del ligante.

2. Las pinturas elaboradas en molino de arena evidenciaron bioactividad similar a aquéllas obtenidas en molino de bolas, cuando se prepararon con tiempos equivalentes de dispersión en lo referente al tamaño medio de partícula del óxido cuproso. En cambio las pinturas obtenidas en la dispersora de alta velocidad tuvieron en todos los casos reducido poder biocida.

3. El aumento del tiempo de dispersión conduce a una disminución del tamaño medio de partícula del tóxico. De esta manera se logra un mayor aporte por difusión, que se complementa con la liberación de tóxico por solubilización de la matriz en agua de mar.

4. Para alcanzar un "leaching rate" constante similar y para un nivel de tóxico dado, pinturas elaboradas con ligantes de reducida velocidad de disolución requieren mayor tiempo de molienda del óxido cuproso (menor tamaño de partícula) que las preparadas con ligantes de alta velocidad de disolución.

5. Las determinaciones fotomicroscópicas y las medidas de brillo realizadas sobre muestras envejecidas por almacenamiento permitieron establecer una ligera floculación de las partículas de tóxico (mayor tamaño medio), lo que reduce la velocidad de liberación del mismo.

---

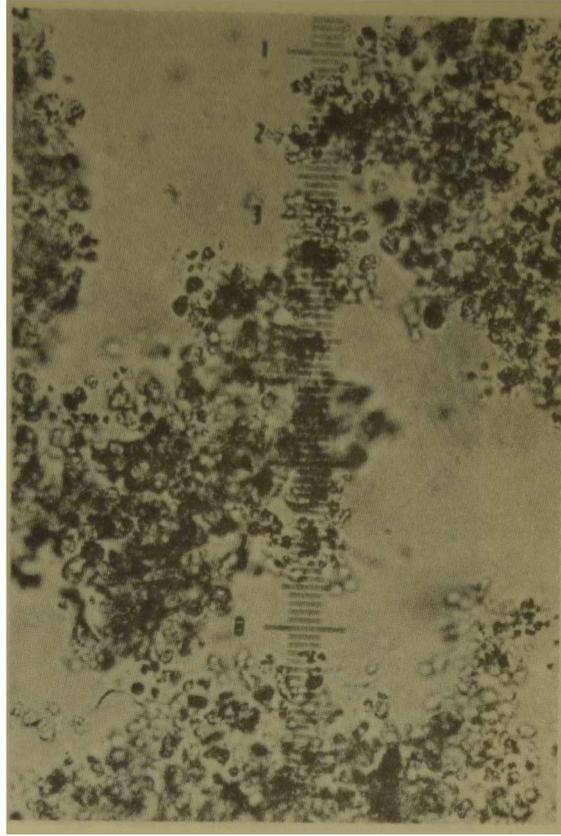
## REFERENCIAS

---

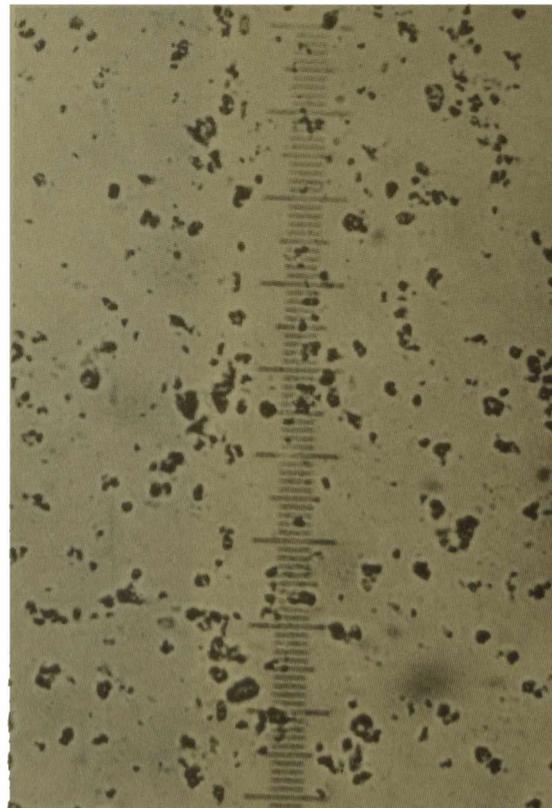
- (1) Giúdice, C. A., Benítez, J. C., Rascio, V., Presta, M.- J. Oil Col. Chem. Assoc., 63 (4), 153, 1980.
- (2) Rascio, V., Giúdice, C. A., Benítez, J. C., Presta, M.- J. Oil Col. Chem. Assoc., 61 (10), 383, 1978.
- (3) Rascio, V., Giúdice, C. A., Benítez, J. C., Presta, M.- J. Oil Col. Chem. Assoc., 62 (8), 282, 1979.
- (4) Rascio, V., Giúdice, C. A., Benítez, J. C., Presta, M.- Corrosión y Protección, 11 (2), 23, 1980.
- (5) Crowl, V. T.- J. Oil Col. Chem. Assoc., 55 (5), 388, 1972.
- (6) Carver, R.- Procedures in Sedimentary Petrology. Wiley & Sons, N. Y., 1971.
- (7) Giúdice, C. A., del Amo, B., Benítez, J. C.- J. Oil Col. Chem. Assoc., 64 (1), 12, 1981.
- (8) Giúdice, C. A., del Amo, B., Rascio, V., Sánchez, R.- CIDEPINT-Anales 1982, 107.

## AGRADECIMIENTO

Los autores agradecen la colaboración prestada por el Laboratorio de la Base Naval de Puerto Belgrano para la realización de las experiencias en balsa, y en particular la eficaz coordinación realizada por su Jefe, Ingeniero Raúl H. Díez y colaboradores. Igualmente se agradece al SENID (Servicio Naval de Investigación y Desarrollo) el apoyo brindado a través del Programa ECOMAR.



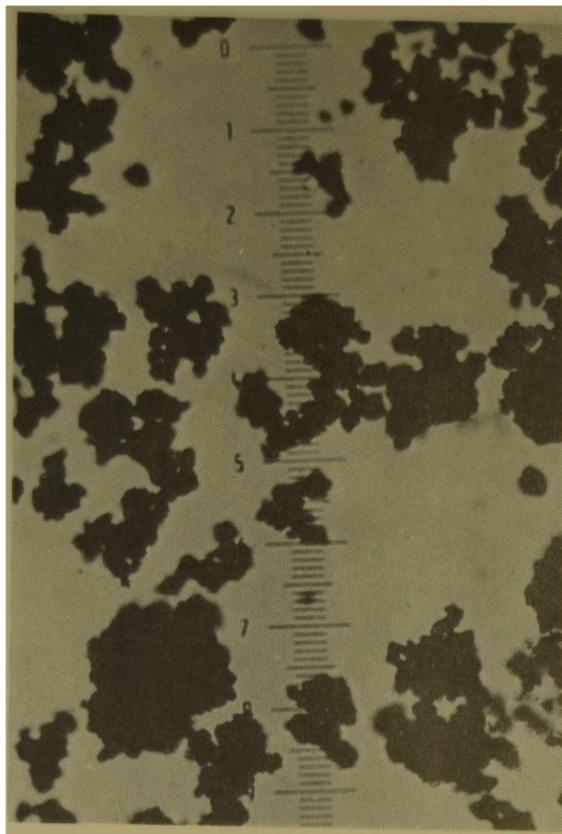
(a)



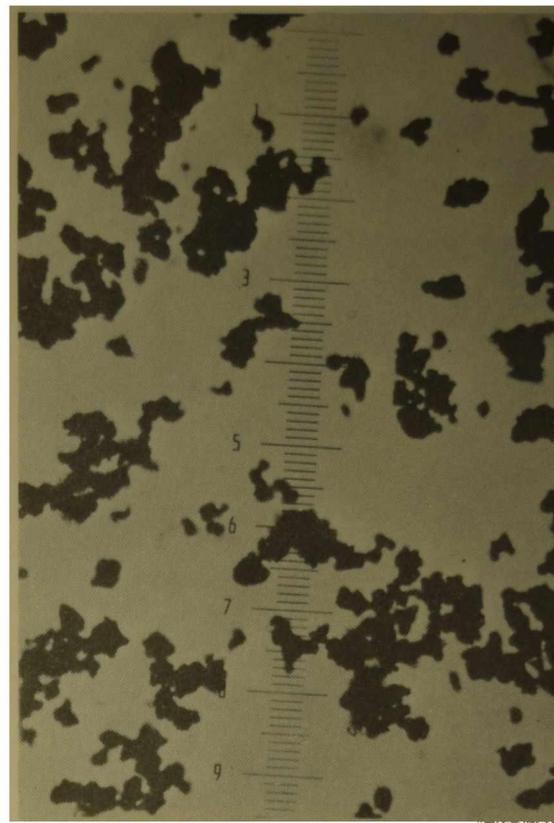
(b)

Figura 4.- Medida del tamaño de partícula del carbonato de calcio, por fotomicroscopía: (a) recién agregado; (b) 3 h de molienda

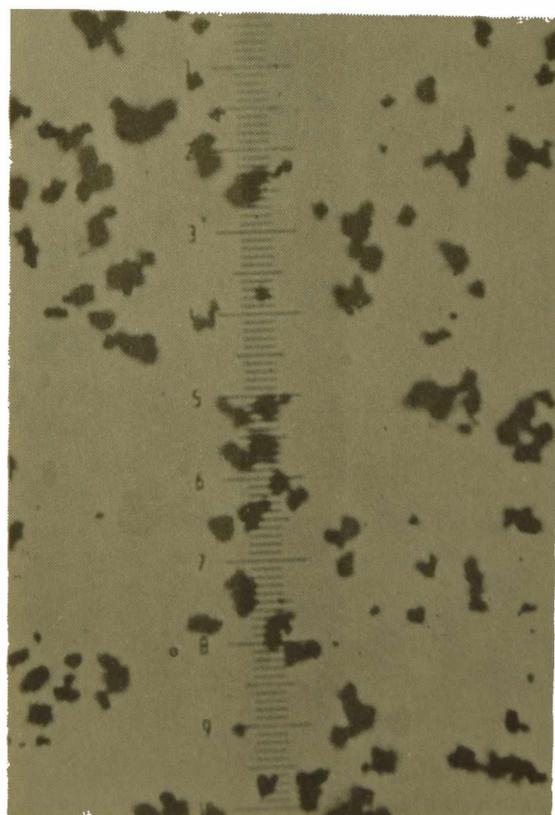




(a)



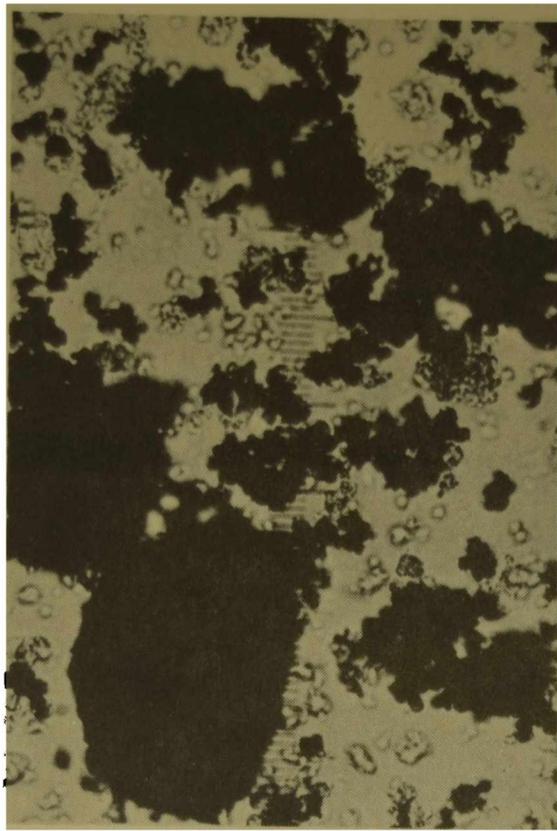
(b)



(c)

Figura 5.- Medida del tamaño de partícula del óxido cuproso, por fotomicroscopía. Muestra con alto contenido de tóxico: (a) 1 h de molienda; (b) 3 horas; (c) 10 horas

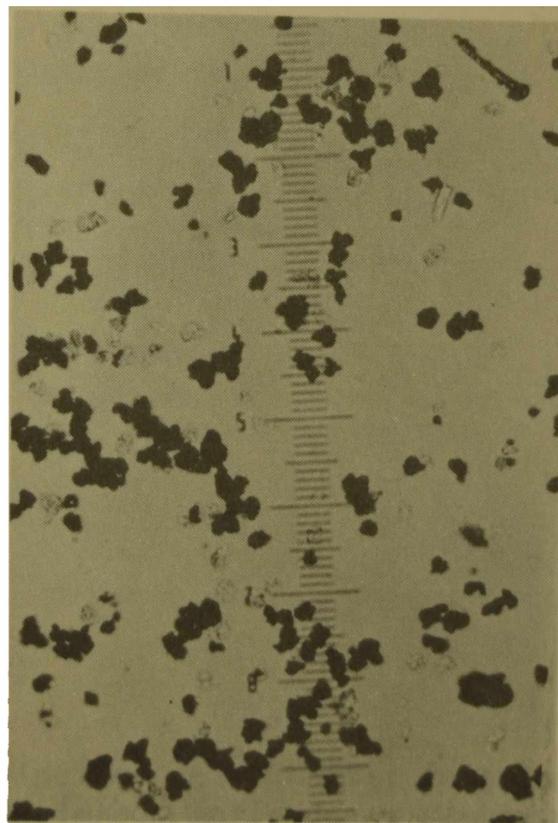




(a)



(b)



(c)

Figura 6.- Medida del tamaño de partícula del óxido cuproso, por fotomicroscopía. Muestra con mediano contenido de tóxico: (a) 1 h de molienda; (b) 3 horas; (c) 10 horas

APLICACION DE LAS CURVAS DE POLARIZACION AL  
ESTUDIO DEL PROCESO ELECTROQUIMICO DE  
OBTENCION DE OXIDO CUPROSO

V. VETERE (\*), R. ROMAGNOLI (\*\*), Y R. O. CARBONARI

(\*) Profesional Principal del CONICET; Responsable de Area Estudios Electroquímicos Aplicados a Problemas de Corrosión y Anticorrosión del CIDEPINT; Profesor de Química Analítica, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP.

(\*\*) Profesional Asistente con Dedicación Exclusiva del CONICET



---

## SUMMARY\*

---

Polarization curves are an useful method to establish the optimum experimental conditions for producing electrolytic cuprous oxide. They provide a reasonable possibility to determine the influence of each variable on cuprous oxide formation at an electrode surface.

In order to perform this work a sodium chloride solution is electrolyzed. In successive stages sodium hydroxide and sodium nitrate (in several concentrations) are added to know the behaviour of the resultant systems. Finally, the effect of the presence of cuprous oxide on the cathodic behaviour of the electrode is studied. The working electrode is a copper one and the experiences were conducted at three temperatures: 25, 50 and 80°C.

The curves were obtained without agitating the liquid and with aerated and deaerated solutions. The passage of nitrogen during 30 minutes removes oxygen from the electrolyte.

The following conclusions were obtained after the examination of the polarization curves corresponding to each system:

1. The optimum concentration of sodium hydroxide is about 0,1 per cent and the top anodic current density varies from 9 A/dm<sup>2</sup> at room temperature to 20 A/dm<sup>2</sup> at 80°C. When sodium hydroxide content is higher than 1 per cent the electrode passivates itself.

2. At room temperature a yellow product is obtained, while at 80°C red cuprous oxide is produced on the electrode. This difference is due to a variation in the particle size.

3. Sodium nitrate addition has two purposes. Firstly it prevents hydrogen evolution on the cathode. Hydrogen gas is a reducing agent of cupric compounds. This obliges to use a diaphragm to separate anodic and cathodic compartments, so the cell design gets more complicated and ohmic drop is increased. Secondly, hydroxylamine, which is the substance formed when nitrate ion is reduced, is a moderate reducing agent for cupric compounds. In this way, the action of atmospheric oxygen is lowered and cuprous oxide stabilized, reducing its tendency to dismutation.

4. Cathodic current density cannot be greater than the limiting current for nitrate ion (10 A/dm<sup>2</sup> at 25°C and 15 A/dm<sup>2</sup> at 80°C) to avoid hydrogen evolution on the electrode.

5. Incorporation of sodium nitrate as depolarizing and stabilizing agent in cuprous oxide formation is not mentioned in the revised bibliography.

---

\* Vetere, V., Romagnoli, R. & Carbonari, R. O.- Application of polarization curves to the study of the electrochemical obtention of cuprous oxide. CIDEPINT-Anales, 1983, 31-42.

---

## INTRODUCCION

---

La bibliografía relativa al proceso de fabricación del óxido cuproso es limitada y antigua (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>, <sup>3</sup>), aunque recientemente se ha citado un método de laboratorio (<sup>4</sup>).

Casi todas las técnicas consisten en electrolizar soluciones acuosas de haluros de metales alcalinos, como por ejemplo cloruro de sodio, con agregado de hidróxido de sodio, pudiendo emplearse diferentes concentraciones.

Los electrodos en general son de cobre, aunque se ha propuesto el uso de cátodo de hierro. La densidad de corriente y la temperatura varían también de un método a otro.

La mayoría de las técnicas emplea diafragmas y necesitan una velocidad de flujo determinada del electrolito sobre los electrodos, siendo bajos en general los rendimientos obtenidos. Para evitar la oxidación y/o dismutación del óxido cuproso obtenido se usan algunos coloides protectores, tales como cola, gelatina, etc.

Una de las técnicas más difundidas (<sup>5</sup>) utiliza una cuba de cerámica o barro químico. Ambos electrodos son de cobre y la densidad de corriente que se emplea es de 6-7 A/dm<sup>2</sup>. El electrolito consiste en una solución de cloruro de sodio o cloruro de potasio al 20 por ciento en peso, con una alcalinidad de 0,1 a 9 g/l en óxido de sodio. Como coloide se agrega cola al 0,1 por ciento. La temperatura de trabajo oscila entre 50 y 100°C y la caída de potencial es del orden de 1,5 a 4 V. El diafragma utilizado es de tela de amianto o fibra sintética.

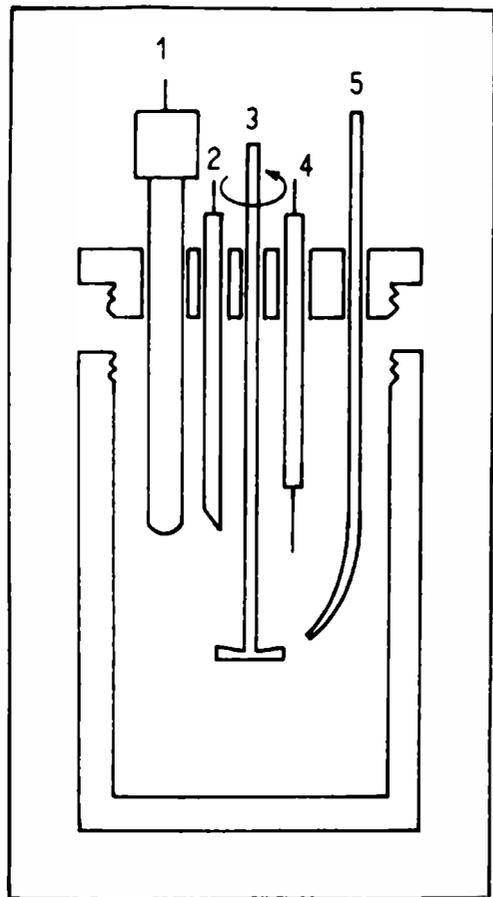
El objeto del trabajo que se ha desarrollado consiste en estudiar las condiciones experimentales de formación del óxido cuproso electrolítico, en base a las curvas de polarización del sistema cobre en soluciones de cloruro de sodio-hidróxido de sodio-nitrato de sodio, en distintas proporciones y a varias temperaturas. A partir de los resultados se optimizan las variables que intervienen en la producción del óxido cuproso.

---

## PARTE EXPERIMENTAL

---

Se han estudiado las variables más importantes relacionadas con el método utilizado: temperatura de trabajo y electrolitos empleados.



- (1) Electrodo de referencia
- (2) Electrodo de trabajo
- (3) Agitador
- (4) Contraelectrodo
- (5) Burbujeador de  $N_2$

Figura 1.- Detalle de la celda electrolítica

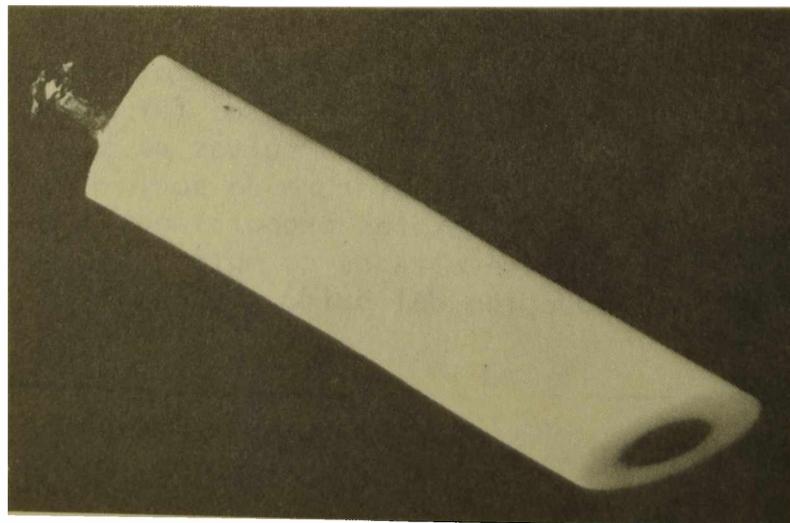


Figura 2.- Electrodo de trabajo

## 1. CELDA ELECTROLITICA

El esquema de la celda puede verse en la figura 1. La celda es de vidrio tipo Pyrex, el electrodo de trabajo es un alambre de cobre electrolítico de 0,2 cm (figura 2) empotrado en una barra de teflón (PTFE) de 1,5 cm de diámetro. Al electrodo se le practica un corte transversal a 45 grados con el objeto de permitir una rápida evacuación de los gases que se forman en su superficie.

El electrodo de referencia es de calomel saturado en cloruro de potasio y el contraelectrodo es un alambre de platino.

El electrodo se somete previamente a un pulido mecánico y posteriormente a un desengrasado químico, con sustancias alcalinas. Luego se deposita electrolíticamente cobre a partir de una solución de sulfato de cobre 0,2 M, con una acidez 2 M en ácido sulfúrico, a densidad de corriente de 8 mA/cm<sup>2</sup>, durante 5 minutos, y a temperatura ambiente. Finalmente se lava el electrodo con agua destilada.

## 2. TEMPERATURA DE TRABAJO

Las experiencias se realizaron a tres temperaturas: 25, 50 y 80°C; para conseguir las mismas se utiliza un baño termostático que opera con una precisión de  $\pm 0,1^\circ\text{C}$ .

## 3. ELECTROLITOS USADOS

Se preparan soluciones acuosas de cloruro de sodio al 15 por ciento p/v, con contenidos de hidróxido de sodio de 0,1; 1; y 5 %, p/v, respectivamente, con el objeto de estudiar el efecto de la alcalinidad del medio sobre la formación del óxido cuproso.

Una vez seleccionada la concentración adecuada de hidróxido de sodio se agrega al sistema nitrato de sodio, de manera que su concentración resulte ser 5 por ciento p/v. De esta manera se puede establecer la influencia del anión nitrato.

Se realizan luego curvas de polarización catódicas con el sistema cloruro de sodio al 15 por ciento, hidróxido de sodio 0,1 por ciento y nitrato de sodio 5 por ciento, en presencia de óxido cuproso agregado expresamente en un caso y generado "in-situ" en otro por disolución anódica de un alambre de cobre electrolítico. Estos ensayos permiten conocer el efecto de la presencia de óxido cuproso sobre la reacción catódica. Las temperaturas de trabajo fueron de 25 y 80°C.

Las curvas respectivas se obtuvieron con el sistema sin agitación. En todos los casos los voltagramas se realizaron en soluciones aireadas y desaireadas por medio de burbujeo de nitrógeno purificado, durante 30 minutos antes de realizar las medidas.

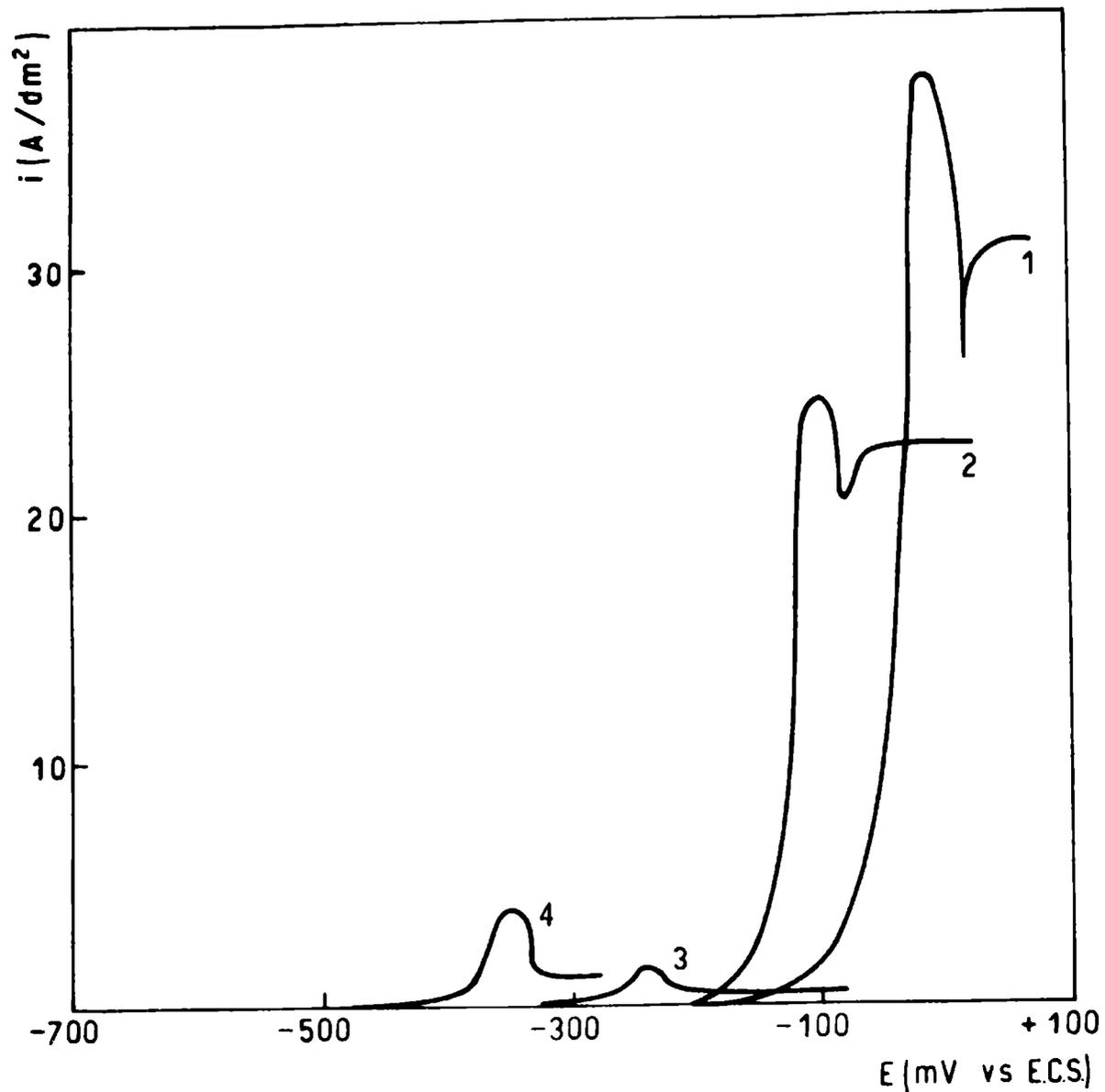


Figura 3.- Curvas anódicas: voltagrama con un solo pico, que corresponde a la formación de óxido cuproso

---

## RESULTADOS OBTENIDOS Y DISCUSION

---

### 1. EFECTO DE LA CONCENTRACION DE HIDROXIDO DE SODIO

El efecto de la concentración de álcali sobre las reacciones de electrodo se estudió con la solución de cloruro de sodio al 15 por ciento, con contenidos de hidróxido de sodio de 0; 0,1; 1 y 5 por

Tabla 1.- CURVAS ANÓDICAS

HONa %	Temperatura °C	$E_p$ mV vs ECS	$i_p$ A/dm <sup>2</sup>	$i_{p'}$ A/dm <sup>2</sup>
0	25	- 100	12	10
	50	- 40	28	22
	80	- 10	37	30
Curva n°1*				
0,1	25	60	10	9
	50	- 50	15	14
	80	- 100	24	22
Curva n°2*				
1	25	- 170	1,0	0,4
	50	- 220	1,2	0,5
	80	- 240	1,6	0,6
Curva n°3*				
5	25	- 260	2,7	1,0
	50	- 300	2,9	1,2
	80	- 350	3,6	1,4
Curva n°4*				

Referencias:  $E_p$  Potencial de pico  
 $i_p$  Densidad de corriente de pico  
 $i_{p'}$  Densidad de corriente después del pico

\* Curvas de la figura 3

ciento, a temperaturas de 25, 50 y 80°C.

Los potenciales de corrosión medidos varían entre -250 y -360 mV vs e.c.s., haciéndose más negativos a medida que aumenta la temperatura y la concentración de hidróxido de sodio.

#### a) Curvas anódicas

La corrida anódica se realizó a partir del potencial de corrosión, presentando un voltagrama con un sólo pico, que corresponde a la formación de óxido cuproso. En el caso de la solución sin hidróxido de sodio y con 0,1 por ciento, el producto formado no es adherente, manteniéndose una corriente considerable que varía con la temperatura (tabla 1, figura 3)

En cambio, cuando el contenido de hidróxido de sodio es del 1 y 5 por ciento, aparece el pico mencionado anteriormente y se pasiva el electrodo por la formación de una capa de óxido adherente, tal como se aprecia en la misma tabla y figura citadas

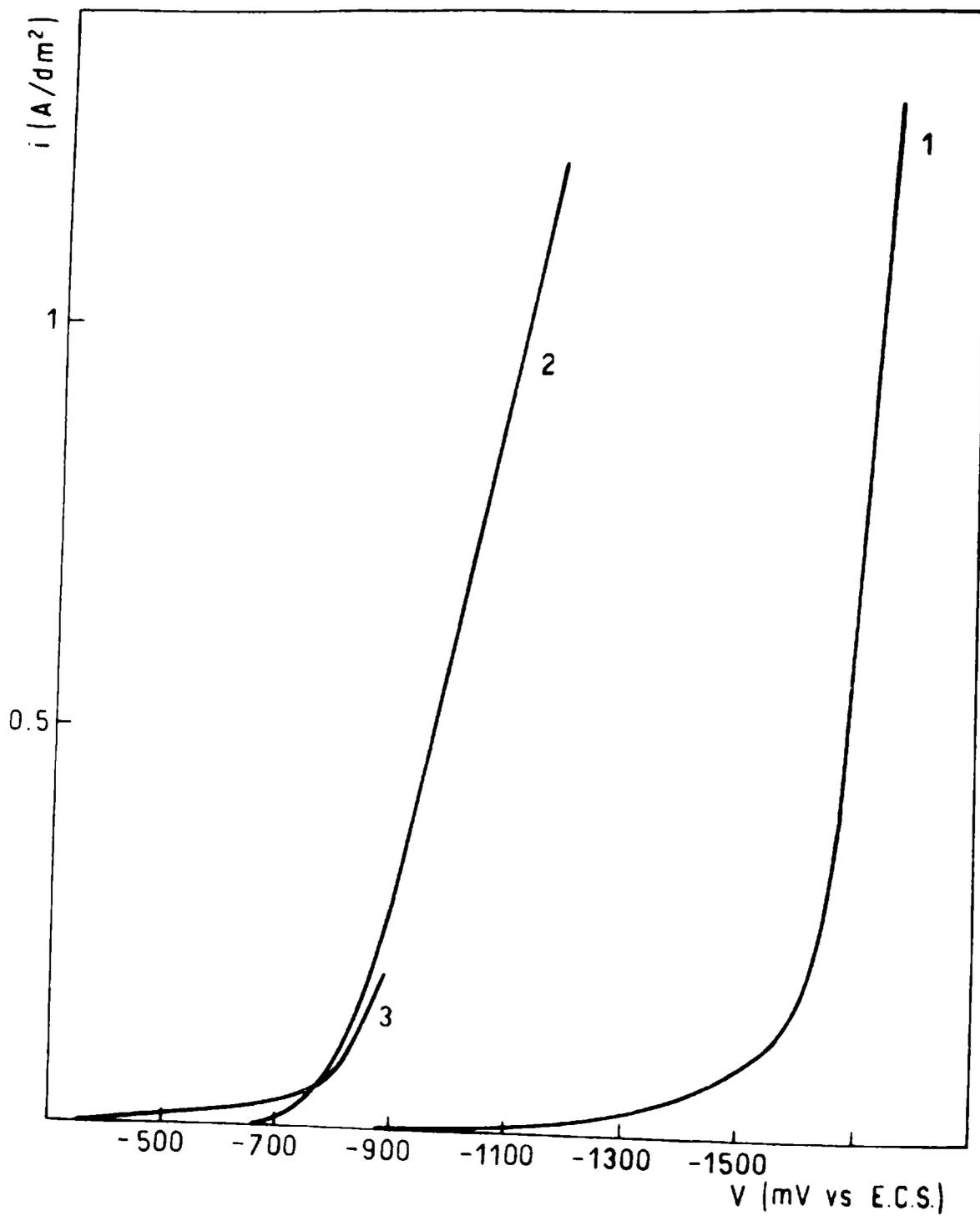


Figura 4.- Curvas catódicas: (1) Curva de desprendimiento de hidrógeno (electrolito NaCl 15 %, NaOH 0,1 %); (2) Curva de descarga del anión nitrato (electrolito NaCl 15 %, NaOH 0,1 %, NaNO<sub>3</sub> 5%); (3) Curva de descarga del anión nitrato en presencia de óxido cuproso (solución de iguales características).

Tabla II.- CURVAS CATODICAS

HONa %	NO <sub>3</sub> Na %	Temperatura °C	V <sub>D</sub> mV vs ECS	i <sub>l</sub> A/dm <sup>2</sup>
0,1	5	25	- 850	10
		80	- 850	15
0	0	25	- 1400	
		50	- 1360	
		80	- 1220	
0,1	0	25	- 1500	
		50	- 1400	
		80	- 1290	
1	0	25	- 1520	
		50	- 1430	
		80	- 1370	
5	0	25	- 1540	
		50	- 1470	
		80	- 1400	

Referencias: V<sub>D</sub> Voltaje de descomposición  
i<sub>l</sub> Densidad de corriente límite del nitrato

precedentemente.

#### b) Curvas catódicas

Partiendo del potencial de corrosión hacia el sentido catódico, primero se observa un pequeño pico que corresponde a la reducción de la película de compuestos de cobre formada sobre el electrodo por un proceso de corrosión espontáneo. Luego, a potenciales mucho más negativos, se visualiza el desprendimiento de hidrógeno.

El voltaje de descomposición se hace más negativo con el aumento de la concentración de hidróxido de sodio y con la disminución de la temperatura (tabla II, figura 4).

#### 2. EFECTO DEL AGREGADO DE NITRATO DE SODIO

El agregado de nitrato de sodio no modifica apreciablemente las curvas anódicas. En cambio, reduce notablemente el voltaje de

descomposición de las curvas catódicas (tabla II, figura 4). Esto es debido a que la reducción del ion nitrato prima sobre la reacción de desprendimiento de hidrógeno. Esta curva manifiesta una corriente límite, en las condiciones hidrodinámicas dadas, que es proporcional a la concentración de nitrato, cuyo valor es del orden de  $10 \text{ A/dm}^2$  para concentraciones de nitrato del orden del 5 por ciento y a temperatura ambiente (tabla II).

Se determinó que la reducción del nitrato conduce a la formación de hidroxilamina, preparando una solución madre constituida por cloruro de sodio al 15 por ciento, hidróxido de sodio 0,1 por ciento y nitrato de sodio 5 por ciento, y trabajando con 3 porciones de 70 ml de la misma. A la primera se la electrolizó con electrodo de cobre, de manera semejante a la usada en la preparación de óxido cuproso, pero separando el ánodo del cátodo. A la segunda se le agregaron 25 ml de clorhidrato de hidroxilamina 0,1 M y la tercera se usó como blanco. Las tres muestras se llevaron al mismo volumen final. A una alícuota de cada una de ellas se la tituló con solución valorada de dicromato de potasio en exceso, y se valoró éste por retorno con solución de sal ferrosa de título conocido. De esta manera se calculó el número de electrones puestos en juego para cada sistema. En los dos primeros casos coincide y es de cuatro electrones.

La hidroxilamina reduce a los compuestos de cobre (II) a compuestos cuprosos, siendo su presencia muy favorable.

### 3. EFECTO DE LA PRESENCIA DE OXIDO CUPROSO

La presencia de óxido cuproso en el sistema, según puede verse en las curvas de polarización obtenidas (figura 4) no afecta mayormente la situación descrita más arriba. Se observa una pequeña corriente de reducción del cobre (I), que es prácticamente despreciable frente a los valores de corriente relacionados con el proceso de reducción del anión nitrato. Esa corriente resulta pequeña aún agitando la solución.

### 4. EFECTO DEL OXIGENO DEL AIRE

El oxígeno del aire no introduce mayores variantes en las curvas anódicas o catódicas.

Para determinar la naturaleza química de las sustancias que se forman sobre el electrodo ya sea por el proceso espontáneo de corrosión o por efecto de la polarización anódica, se procedió a colocar una chapa de cobre de  $3 \times 3 \times 0,1 \text{ cm}$ , al potencial de corrosión o al potencial del pico en estudio, durante un tiempo suficientemente largo como para lograr el recubrimiento del electrodo. Se identificaron los productos formados mediante la aplicación de técnicas analíticas.

Se logró determinar que la película que se forma por corrosión es de cloruro cuproso, mientras que la formada en los potenciales de pico corresponde a óxido cuproso.

---

## CONCLUSIONES

---

Del examen de las curvas de polarización se deduce que:

1. La concentración óptima de hidróxido de sodio es del orden de 0,1 por ciento y la densidad de corriente anódica máxima varía entre 10 A/dm<sup>2</sup> a temperatura ambiente hasta 20 A/dm<sup>2</sup> a 80 °C. Cuando el contenido de hidróxido de sodio es superior a 1 por ciento el electrodo se pasiva.

2. A temperatura ambiente se obtiene un producto de color amarillo, mientras que a 80°C se produce óxido cuproso rojo. Esta diferencia es debida al distinto estado de agregación de las partículas de dicho compuesto.

3. El agregado de nitrato de sodio tiene dos funciones. En primer término, evita el desprendimiento de hidrógeno en el cátodo, que actúa como reductor de los compuestos cuprosos, lo que obliga al empleo de diafragma, con la consiguiente complicación en el diseño de la celda y el aumento de caída ohmica del sistema. En segundo lugar, la hidroxilamina producida como consecuencia de la reducción del ion nitrato, actúa reduciendo los compuestos cúpricos a cuprosos, frenando el efecto de oxidación del oxígeno del aire y estabilizando el óxido cuproso al reducir su tendencia a la dismutación.

4. La densidad de corriente catódica no debe superar la corriente límite del nitrato (10 A/dm<sup>2</sup> a 25°C y 15 A/dm<sup>2</sup> a 80°C), para que no se produzca simultáneamente desprendimiento de hidrógeno.

5. El empleo de nitrato de sodio como despolarizante catódico y estabilizador en la producción de óxido cuproso no aparece mencionado en la bibliografía consultada.

---

## BIBLIOGRAFIA

---

(<sup>1</sup>) De Nora, V., Sessa, E. G.- *Chimica e Industria*, 30, 1-5,

Milano.

- (<sup>2</sup>) Hurd, L. C.- Chem. Abs. 3738, 1942, Am. Chem. Soc., EE.UU.
- (<sup>3</sup>) Hira, L.- Chem. Abs. 4335, 1954, Am. Chem. Soc., EE.UU.
- (<sup>4</sup>) Stankovic et al.- Tehnika (Belgrade), 32, 7-8, 1977; RGM 16, RGM 19.
- (<sup>5</sup>) Mantell, C. L.- Ingeniería Electroquímica. Ed. Reverté, Barcelona, España, 1962.
- (<sup>6</sup>) Remy, H.- Treatise on Inorganic Chemistry. Elsevier Publish. Co., Princeton, 1956.

PROCESOS DE ELABORACION DEL OXIDO CUFROSO  
ESTUDIO DE VARIABLES EN LA REDUCCION QUIMICA DEL  
SULFATO CUPRICO Y EN LA OXIDACION ELECTROQUIMICA  
DEL COBRE METALICO

V. F. VETERE (\*), R. ROMAGNOLI (\*\*), Y C. POPOVSKY

(\*) Profesional Principal del CONICET; Responsable del Area Estudios Electroquímicos Aplicados a Problemas de Corrosión y Anticorrosión del CIDEPINT; Profesor de Química Analítica, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP.

(\*\*) Profesional Asistente con Dedicación Exclusiva del CONICET



---

## SUMMARY\*

---

It has been made a critical review of the usually methods employed to produce cuprous oxide. The techniques can be classified in three groups: a) which comprises dry processes, b) implies the reduction of copper (II) solutions by several agents and c) which involves the electrochemical oxidation of copper.

In this paper only the last two methods are studied. Both techniques take into account different experimental variables such as concentration of the chemical reagents, working temperature, washing of the precipitate, etc. In the electrolytic process is also considered the optimum current density for the anodic and cathodic processes.

The use of Fehling's reactive and similar procedures employed to reduce cupric sulfate solutions are well known and described elsewhere. In this case the purpose of the work is to optimize the experimental variables before mentioned, in order to reduce costs and with the aim to obtain a stable final product.

The electrochemical oxidation of copper was previously studied by the authors. The results obtained permit to establish the adequate concentration of alkaline sodium chloride solution and the advantages of the use of sodium nitrate.

The following conclusions may be achieved:

### 1. Wet process

a) It is not necessary to use sodium and potassium tartrate, thus reducing markedly the amount of chemical reagents employed to produce a certain quantity of cuprous oxide.

b) Working temperature proposed is lesser than those used in Fehling's reducing techniques. In this way it is possible to save not only raw materials but also energy.

c) Cuprous oxide obtained by this method has a very well defined red colour; chemical analysis permit to establish a concentration of 99 per cent.

d) It is not necessary to use special solvents for cuprous oxide drying, which proves to be stable when is exposed to laboratory atmosphere.

### 2. Electrochemical process

a) The employment of sodium nitrate as cathodic depolarizing agent is not recorded in the revised bibliography.

b) *With the proposed method it is not necessary to use a diaphragm in the electrolytic cell, reducing the ohmic drop and saving energy consumption.*

c) *Oxidation of cuprous oxide by atmospheric oxygen is avoided due to the reducing properties of the hydroxylamine, which is formed when nitrate ion is reduced at the electrode surface.*

d) *It is possible to use anodic current densities higher than those employed in conventional methods; in this form the time necessary to produce a given quantity of cuprous oxide is markedly reduced.*

e) *With this working procedure the agitation of the electrolyte results unnecessary.*

\* Vetere, V. & Romagnoli, R.- Cuprous oxide elaboration processes. Study of variables involved in cupric sulfate chemical reduction and metallic copper electrochemical oxidation. CIDEPINT-Anales, 1983, 43-54.

---

## INTRODUCCION

---

Los métodos tradicionales para la fabricación de óxido cuproso (1, 2, 3) pueden agruparse en técnicas por vía seca, técnicas por reducción química de soluciones de cobre (II) y técnicas por oxidación electroquímica del cobre.

### *a) Técnicas por vía seca*

El cobre metálico, bajo forma de polvo, se trata, en general, a temperatura elevada. Los equilibrios  $\text{Cu}^0/\text{Cu}_2\text{O}$  y  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$  presentan una presión parcial de oxígeno que es función de la temperatura.

Calentando cobre metálico a temperatura moderada en atmósfera de horno y por un tiempo prolongado, se obtiene un producto formado principalmente por óxido cúprico. Para producir el óxido cuproso el metal se debe calentar a una temperatura más alta (superior a  $900^\circ\text{C}$ ), a la cual la presión de descomposición del óxido cúprico excede la presión parcial de oxígeno en una atmósfera normal. El producto obtenido debe enfriarse rápidamente o, si el enfriamiento es lento, deberá realizarse en una atmósfera inerte.

También se puede preparar óxido cuproso calentando a  $500\text{--}600^\circ\text{C}$  una mezcla de cobre en polvo y óxido cúprico (en la relación 4:5) en atmósfera inerte.

Otro proceso que se efectúa a temperatura moderada emplea una mezcla de cloruro cuproso y carbonato de sodio, en la relación 5:3, para obtener óxido cuproso. La ecuación de dicha reacción es la siguiente:



El producto de fusión se lixivia con agua.

### *b) Técnicas por reducción química de soluciones de cobre*

Entre los reductores más comunes se encuentran las siguientes sustancias: azúcar invertido (glucosa + levulosa), sulfito ácido de sodio, hidrazina e hidroxilamina. El producto final es función del tipo de reductor usado y de las condiciones experimentales.

Una de las técnicas por vía húmeda más difundida es la que usa la solución de Fehling o similares. Para obtener óxido cuproso de esta manera, por cada 100 kg de sulfato cúprico ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ) que se procesan se necesitan 250 kg de tartrato de sodio y potasio,

100 kg de azúcar (generalmente de uva), 2000 kg de hidróxido de sodio y un volumen aproximado de 6000 litros de agua. La solución resultante se calienta a baño maría hasta finalizar la reacción. El producto obtenido se lava con agua, alcohol y éter.

### *c) Técnicas por oxidación electroquímica del cobre*

Se electrolizan soluciones de cloruro de sodio. El ánodo y el cátodo son normalmente de cobre, aunque se ha registrado también el uso de cátodos de hierro (4). La solución puede ser neutra o alcalina.

Los métodos por reducción química son en general lentos. Los basados en procedimientos electroquímicos requieren un cuidadoso ajuste de las condiciones experimentales.

Uno de los aspectos más importantes a tener en cuenta en la fabricación del óxido cuproso por vía electroquímica es la inestabilidad que dicho compuesto presenta frente al aire húmedo; se oxida por acción del oxígeno del aire o se produce la reacción de dismutación expresada por la siguiente ecuación:



Teniendo en cuenta el valor de la constante de equilibrio de la reacción  $K = 1,59 \cdot 10^7$  a  $25^\circ\text{C}$  (5), se ve que el proceso de dismutación está muy favorecido.

El objeto del presente trabajo es estudiar dos técnicas de elaboración de óxido cuproso, una por reducción química de soluciones de cobre (II) y la otra por oxidación electroquímica del cobre.

---

## PARTE EXPERIMENTAL

---

Las variables estudiadas son la concentración de los reactivos, la temperatura de trabajo, el lavado del precipitado obtenido y la densidad de corriente. Esta última se consideró sólo en el caso de la técnica electrolítica.

En un trabajo previo (6) se realizó un estudio, por medio de curvas potenciocinéticas, de las variables que afectan la formación del óxido cuproso. Las consideraciones de trabajo consideradas en esa oportunidad se aplicaron al caso de la obtención electrolítica.

## 1. REDUCCION QUIMICA DE SOLUCIONES DE COBRE (II)

La reducción de la solución de Fehling para producir óxido cuproso resulta algo lenta, ya sea empleando azúcar invertido o sulfito de sodio. La reducción de soluciones alcalinas de sulfato de cobre (II) con hidrato de hidrazina es en cambio rápida, pero el producto final resulta de color amarillo y altamente impurificado. Si no se controla la cantidad de reductor utilizado puede ocurrir que el cobre cúprico pase a cobre metálico. Excelentes resultados se han encontrado con la técnica operativa que se detalla a continuación.

### a) Reactivos usados

Se emplearon los siguientes: solución de sulfato de cobre (II) 1 M (25 por ciento p/v); solución de hidróxido de sodio 5 M (20 por ciento p/v); y solución de sacarosa (20 por ciento p/v), invertida y acidificada con ácido sulfúrico, de manera de tener una concentración 0,3 M de ácido en la solución (0,1 por ciento p/v).

### b) Modo operativo

La reacción se practicó en un recipiente de 3,5 litros de capacidad, con agitación constante (30 rpm). Se colocaron en el recipiente 500 ml de la solución de sulfato cúprico y se agregaron 250 ml de la solución de sacarosa invertida. Se esperó hasta lograr la homogeneización del sistema y sin suspender la agitación se calentó hasta 55°C. Se agregaron luego 500 ml de la solución de hidróxido de sodio, manteniendo la temperatura y la agitación hasta la finalización de la reacción de reducción química.

### c) Filtración y lavado

Terminada la reacción se dejó sedimentar el producto formado, decantando el líquido sobrenadante y lavando el precipitado tres o cuatro veces, también por sedimentación y decantación, con agua destilada. Posteriormente se filtró mediante un embudo tipo Buchner, con vacío. Se lavó el residuo sobre el embudo con agua destilada cinco o seis veces y luego tres veces con alcohol etílico, a temperatura ambiente. Se colocó el óxido cuproso en un cristizador y se lo dejó secar a la atmósfera. El producto obtenido en estas condiciones es de color rojo.

## 2. OXIDACION ELECTROQUIMICA DEL COBRE

Los estudios realizados en un trabajo previo ya citado

(6) permitieron establecer las condiciones óptimas en lo que respecta a temperatura de trabajo y preparación del electrolito para la fabricación de óxido cuproso por este método.

a) *Celda electrolítica*

En las experiencias realizadas se utilizó una cuba de vi-

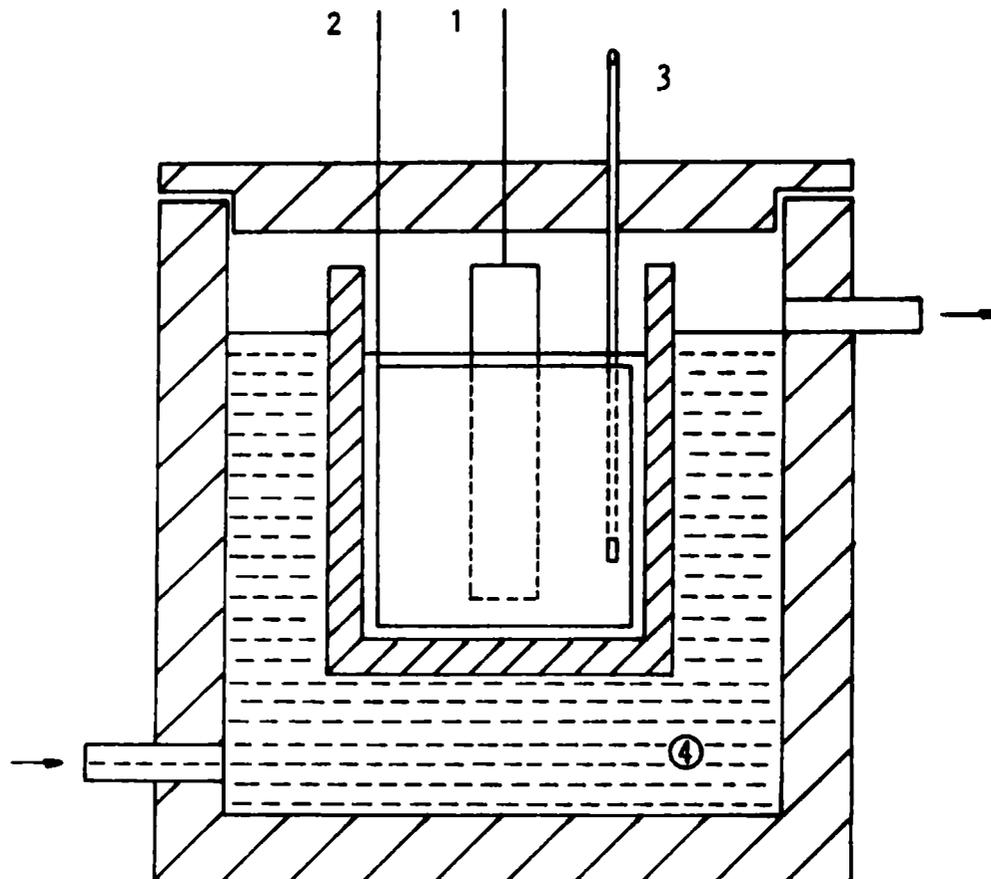


Figura 1.- Celda electrolítica: (1) ánodo; (2) cátodo; (3) termómetro; (4) baño termostático

drio de 14 cm de altura y 14 cm de diámetro. Se usó como ánodo una chapa de cobre de 8 x 22 cm y un cátodo anular de cobre de 13 cm de diámetro y 10 cm de altura (figura 1).

b) *Equipo utilizado y condiciones de trabajo*

Se trabajó con una fuente regulada de corriente de 30 A y 25 V, fijándose las siguientes condiciones de trabajo:

- *Composición del electrolito:* se utilizó una solución acuosa constituida por cloruro de sodio 15 por ciento (p/v),

TABLA I

Concentración de cloruro de sodio % (p/v)	Concentración de hidróxido de sodio % (p/v)	Concentración de nitrato de sodio % (p/v)	Temperatura °C	Densidad de corriente anódica A/dm <sup>2</sup>	Caída de potencial V	Color del precipitado obtenido
15	0,1	5	25	10	2,5	Pardo amarillento
15	0,1	5	50	10	2,0	Pardo oscuro
15	0,1	5	75	10	1,5	Rojo
15	0,1	5	100	10	1,0	Rojo
15	0,1	5	100	20	2,0	Rojo
15	0,1	5	100	40	2,5	Anaranjado
15	0,1	5	100	80	4,0	Anaranjado

hidróxido de sodio 0,1 por ciento (p/v) y nitrato de sodio 5 por ciento (p/v).

- *Parámetros de corriente:* la densidad de corriente anódica máxima utilizada varía entre 10 y 20 A/dm<sup>2</sup> y la catódica máxima entre 10 y 15 A/dm<sup>2</sup>, en el rango de temperatura comprendido entre 25 y 100°C.
- *Temperatura de trabajo:* la incidencia de la temperatura de trabajo fue comprobada mediante una serie de determinaciones, cuyos resultados se indican en la tabla I. De esa manera se pudo realizar el ajuste de las diferentes condiciones, de manera de obtener finalmente un producto de color rojo.

### c) *Tratamiento del óxido cuproso*

El óxido cuproso obtenido es estable a la dismutación, pero para disminuir la tendencia a la oxidación durante el lavado y secado es conveniente proceder como se indica en el párrafo siguiente.

El producto obtenido se filtra para separar el electrolito. El precipitado se pone en contacto con una solución de azúcar invertido al 3 por ciento, neutralizada, durante 10 minutos. Luego se filtra y se lava 4 ó 5 veces con agua destilada o corriente y finalmente se seca. Esta última operación puede realizarse tanto en estufa, a 100°C o lavando el óxido cuproso dos veces con alcohol etílico, dejándolo luego al aire.

---

## CONSIDERACIONES SOBRE LOS RESULTADOS

---

### 1. *TECNICA POR VIA HUMEDA*

Aunque la técnica utilizada en este trabajo es similar a la que emplea solución de Fehling o similares, tiene sin embargo algunas diferencias significativas:

- a) No es necesario utilizar el tartrato de sodio y potasio.
- b) La cantidad de reactivos utilizada para procesar 100 kg de sulfato de cobre (CuSO<sub>4</sub>.5 H<sub>2</sub>O) es mucho menor: 40 kg de sacarosa, 80 kg de hidróxido de sodio y un volumen aproximado de 1000 litros de agua.
- c) La temperatura a la que se realiza el proceso es sensiblemente menor (55 °C). De esta manera no sólo se produce un ahorro de materia prima sino también de energía.

d) Trabajando en las condiciones que requieren las soluciones de Fehling o similares, el color del producto que se obtiene es variable, pudiendo ser amarillo, rojo o verde amarillento (7).

e) No es necesario utilizar éter o solventes similares en el lavado y secado del óxido cuproso.

f) El producto obtenido resulta estable al aire húmedo.

## 2. TECNICA POR OXIDACION ELECTROQUIMICA DEL COBRE

En este trabajo se introduce el uso del nitrato de sodio como despolarizante catódico en el proceso de producción electrolítica industrial del óxido cuproso, lo que no tiene antecedentes en la bibliografía consultada. Este agregado produce varios efectos muy importantes:

a) Como no se corre peligro de la reducción del óxido cuproso, se hace innecesario el uso de diafragma, con lo cual disminuye apreciablemente la caída óhmica dentro de la celda y esto determina un ahorro significativo de energía eléctrica. Por ejemplo, mientras que por este método se trabaja con una caída de potencial de 1 V, en los métodos que emplean diafragma se usan 4 V. Esto significa que para obtener 100 kg de óxido cuproso se necesitan aproximadamente 42 kw/h con la técnica propuesta contra 168 kw/h con las que usan diafragma.

b) Como el producto de reducción del nitrato es la hidroxilamina, esta sustancia, que tiene características reductoras, impide la oxidación del óxido cuproso por el oxígeno del aire, con lo que se mejora notablemente la estabilidad del producto.

c) El efecto despolarizante del nitrato permite trabajar con densidades de corriente anódica mucho más grandes (hasta 21 A/dm<sup>2</sup> y mayores aún a mayor temperatura) que con los métodos convencionales (7 A/dm<sup>2</sup>) (8), lo que se traduce en un significativo ahorro de trabajo.

d) El sistema de trabajo empleado hace innecesaria la agitación del electrolito.

En todos los casos el óxido cuproso obtenido tiene una riqueza del 99 por ciento (9).

Las variables operativas indicadas en la tabla I deben ser tenidas muy en cuenta por su influencia sobre el color del producto obtenido. El color está relacionado con el diferente tamaño de partícula (10) de los productos obtenidos en las distintas condiciones experimentales.

El óxido cuproso rojo se mantuvo guardado en envase metálico, no observándose modificaciones de color en el mismo luego de un lapso de un año. El análisis químico reveló una riqueza en óxido cuproso similar a la inicial.

---

## BIBLIOGRAFIA

---

- (<sup>1</sup>) Kirk, R. E., Turner, D. F. (Editors).- Encyclopedia of Chemical Technology. The Interscience Encyclopedia, Vol. IV. N. Y., 1949.
- (<sup>2</sup>) van Thoon, T. (Editor).- Materials and Technology, Vol. I, Inorganic Chemicals. Longmans, U.K., 1968.
- (<sup>3</sup>) Ullman, F.- Enciclopedia de Química Industrial. Sección II, Industrias Químicas Inorgánicas y sus productos. Vol. III. G. Gilii Ed., Buenos Aires, 1950.
- (<sup>4</sup>) De Nora, V. & Sessa, G. E.- Chimica e Industria. Milan, Italia, 30, 1-5, 1948.
- (<sup>5</sup>) Latimer, W.- Oxidation Potentials. Prentice Hall Inc., N. Y., 1953.
- (<sup>6</sup>) Vetere, V., Romagnoli, R. y Carbonari, C.- Aplicación de las curvas de polarización al estudio del proceso electroquímico de obtención del óxido cuproso. CIDEPINT-Anales, 1983, 31-42.
- (<sup>7</sup>) Shriner, R. L., Fuson, R. C., Curtin, D. Y. & Morrill T. C.- The systematic identification of organic compounds. J. Wiley & Sons, EE.UU., 6th. ed., 1980.
- (<sup>8</sup>) Mantell, C. L.- Ingeniería Electroquímica. Ed. Reverté, Barcelona, España, 1962.
- (<sup>9</sup>) Vetere, V. y Carbonari, R. O.- Resolución analítica de la mezcla cobre metálico-óxido cuproso-óxido cúprico. No publicado.
- (<sup>10</sup>) Remy, H.- Treatise on Inorganic Chemistry. Elsevier Publ. Co., Princenton, 1956.

PREVENCION DEL "FOULING" EN CARENAS DE  
EMBARCACIONES CON PINTURAS ANTIINCRUSTANTES  
A BASE DE COLOFONIA Y CAUCHO CLORADO

C. A. GIUDICE\*, J. C. BENITEZ\*\* Y V. RASCIO\*\*\*

- \* Responsable del Area Planta Piloto del CIDEPINT y miembro de la Carrera del Investigador de la CIC
- \*\* Profesional Principal, CONICET
- \*\*\* Director del CIDEPINT y miembro de la Carrera del Investigador del CONICET



.....

## SUMMARY\*

---

In previous papers, service and raft trials with oleoresinous and chlorinated rubber paints were performed, with the aim to establish its lethal action along different periods of test (between 12 and 36 months).

The fundamental target of this research is to complete the study of soluble matrix antifouling paints based on rosin WW and chlorinated rubber. Long term protection was obtained testing the paints on ships' hulls of the Argentine Navy with different operative characteristics.

Two levels of cuprous oxide as toxicant were employed: 37 and 27 per cent by weight on the paint. Also zinc oxide (3.8 and 2.7 per cent) and calcium carbonate (13.4 and 25.2) were used to complete pigment formulation.

The influence of binder composition on sea water solubility of the film was studied employing different ratios of rosin WW/ chlorinated rubber resins: 2/1, 1.5/1, 1/1, 1/1.5 and 1/2 by weight, respectively. The highest solubility corresponds to the first of these ratios.

All the samples were plasticized with chlorinated paraffin 42 per cent, in the chlorinated rubber/plasticizer ratio 66/33 by weight, to improve physicochemical and mechanical properties of the dry film.

Ten samples were manufactured on pilot plant scale, keeping constant the elaboration process to discard its influence on the antifouling efficiency.

Service trials were made employing a destroyer, a light destroyer and a tugboat; tests started at similar date and had approximately the same duration (23, 26 and 25 months of immersion, respectively).

The experience on the tugboat led to very good results since only two of the samples, painted on port and starboard sides of the ship obtained the value 1 of fouling settlement, considered as acceptable for the authors. Similar performance was attained on the light destroyer but it is very important to mention the excellent results obtained on the destroyer. The immersion period of 23 months for this ship involved two periods of high fouling (summer) and the ten samples tested showed no attachment of organisms.

Different rosin WW / plasticized chlorinated rubber ratios provided matrices with good sea water dissolution speed for cuprous o-

xide, especially for the paints with higher level of toxicant.

Satisfactory behaviour of the paints prepared with 27 per cent of cuprous oxide showed that it is possible to develop efficient antifouling paints with lower toxicant content but it is necessary to increase the quantity of soluble components of the paints to obtain good bioactivity in different service conditions.

\* Giúdice, C. A., Benítez, J. C. & Rascio, V.- Ships' bottoms fouling prevention with paints formulated with rosin WW and chlorinated rubber. CIDEPINT-Anales, 1983, 55-75.

---

## INTRODUCCION

---

En laboratorios de diferentes países se han desarrollado estudios sobre pinturas marinas con el fin de lograr formulaciones eficientes para la protección de estructuras sumergidas en agua de mar, contra la corrosión y las incrustaciones biológicas (1, 2, 3, 4, 5, 6). En la Argentina este tipo de investigaciones está a cargo del Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas y sus planes incluyen actualmente temas relacionados con las propiedades fisicoquímicas de estas pinturas y con la tecnología de elaboración. Paralelamente se efectúan estudios biológicos a fin de establecer las condiciones hidrológicas y los períodos de fijación del "fouling" en las zonas de ensayo, habiéndose realizado numerosas publicaciones al respecto (7, 8, 9, 10, 11, 12).

En los ensayos sobre pinturas antiincrustantes, que son los que interesan desde el punto de vista del presente trabajo, se efectúan en primer término estudios preliminares o de laboratorio, se continúa luego con la exposición de paneles pintados utilizando para ello balsas experimentales y finalmente se comprueba el comportamiento en servicio, aplicando las pinturas sobre la carena de embarcaciones de diferentes características operativas.

Una pintura debe cumplir con las exigencias de cada ensayo antes de pasar a la etapa siguiente: los estudios en balsa se realizan sólo sobre las muestras que han cumplido las pruebas de laboratorio y las experiencias en cascos se efectúan con las pinturas que han cumplido la exposición en balsa durante períodos prolongados.

Los estudios preliminares de laboratorio tienen por objeto eliminar los productos cuyas características físicas no satisfacen los requisitos mínimos establecidos en las especificaciones o las que no liberan tóxico en cantidad suficiente. Estos materiales deben tener buenas condiciones de pintabilidad a pincel, rodillo o soplete y un secado adecuado; la película debe poseer flexibilidad, dureza y muy buena adhesión sobre las pinturas de base, anticorrosivas o intermedias. La velocidad de liberación del tóxico se establece en base a ensayos acelerados de disolución.

La exposición de paneles en las balsas experimentales (Mar del Plata y Puerto Belgrano) permite comprobar la acción tóxica de las pinturas en el medio natural y predecir su capacidad de prevención del "fouling" durante lapsos prolongados. El ensayo se contrasta con la fijación que se produce sobre paneles no tóxicos, que permanecen sumergidos en condiciones similares a los pintados. De esta manera se evalúa la actividad biológica del medio.

Finalmente, los decisivos ensayos en servicio se realizan con aquellas pinturas cuya bioactividad en la etapa anterior alcanza períodos de 12 a 18 meses. Mientras que en las balsas experimentales puede estudiarse un gran número de pinturas en forma simultánea, en los barcos se ensayan pocas muestras, las que se aplican en forma de paneles en los costados babor y estribor. En algunos casos se ha experimentado solamente un esquema por barco, pintándose la carena completa (<sup>13</sup>).

Los ensayos en servicio son los más aconsejables para obtener conclusiones sobre el comportamiento real de las pinturas antiincrustantes. Los mismos son costosos y requieren tiempo, siendo conveniente repetir la experiencia sobre diferentes embarcaciones. Trabajando sistemáticamente se logra al cabo de un cierto lapso tener un conjunto de formulaciones confiables para diferentes condiciones del medio y distintos períodos de navegación. Se han desarrollado composiciones de tipo oleorresinoso y también con matrices formuladas con caucho clorado y con resinas vinílicas, cuya efectividad se mantiene durante períodos que oscilan entre 12 y 36 meses.

---

## FORMULACIONES ESTUDIADAS

---

El objetivo fundamental de este trabajo es estudiar el comportamiento de pinturas antiincrustantes de tipo matriz soluble, formuladas con resina colofonia (tipo WW) y caucho clorado. Se emplearon diferentes relaciones entre dichos componentes para la preparación del vehículo y los ensayos se efectuaron en tres embarcaciones de la Armada Argentina.

### 1. INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE TOXICO Y EXTENDEDOR

En experiencias realizadas anteriormente con formulaciones oleorresinosas preparadas con diferente relación colofonia/plastificante (<sup>14</sup>, <sup>15</sup>) se obtuvieron, para períodos variables entre 18 y 24 meses, similares resultados en servicio empleando alto y mediano contenido de óxido cuproso. También resultaron eficientes pinturas formuladas con contenido bajo de óxido cuproso, pero se observó que el grado de confiabilidad de las mismas resulta menor, especialmente cuando el ensayo se prolonga o cambian las características de agresividad del medio.

Trabajando con ligantes a base de colofonia y caucho clora-

do en relaciones 2/1 y 1/1 en peso (<sup>16</sup>, <sup>17</sup>) se observó también un comportamiento en general satisfactorio, con concentraciones de óxido cuproso muy variadas.

Cuando además del óxido cuproso se incorporan tóxicos de refuerzo, como el óxido de cinc, la bioactividad de las pinturas resulta prácticamente similar. La incorporación de este compuesto parecería tener mayor influencia en las formulaciones con bajo contenido de óxido cuproso.

Entre los extendedores utilizados, el carbonato de calcio natural proporcionó resultados muy satisfactorios por lo que se lo empleó también en la presente etapa. Las razones de este comportamiento han sido consideradas en una publicación anterior (<sup>18</sup>).

Teniendo en cuenta la totalidad de circunstancias mencionadas precedentemente, para esta experiencia se seleccionaron dos niveles de óxido cuproso (tabla I), que corresponden a 37 y 27 por ciento en peso sobre la pintura. El óxido de cinc se incorporó en la proporción del 10 por ciento con respecto al tóxico anterior y el contenido de carbonato de calcio resultó función de la cantidad de tóxicos utilizada.

## 2. INFLUENCIA DE LA SOLUBILIDAD DE LA MATRIZ

Además de las variables mencionadas precedentemente se consideraron también las relacionadas con la solubilidad de la matriz.

La materia prima fundamental que determina la solubilización de estas pinturas en agua de mar es la resina colofonia (rosin WW).

El caucho clorado (grado 20) empleado es insoluble en dicho medio y su incorporación al ligante permite controlar la solubilización de la colofonia. En consecuencia cabría esperar que la relación colofonia/caucho clorado incida sobre la velocidad de disolución de la película y en consecuencia sobre su eficiencia en servicio, ya que a la disolución de las partículas de tóxico por difusión se adicionaría el efecto de disolución gradual de la matriz. Ello permite alcanzar la concentración letal mínima de tóxico en la capa laminar adyacente a la superficie pintada y que debe ser del orden de  $10 \mu\text{g}/\text{cm}^2 \text{ día}$  para el caso del cobre. De lo expuesto se deduce lo complejo que resulta el estudio de las formulaciones antiincrustantes, debido al gran número de parámetros involucrados.

Para determinar la influencia de la composición química del vehículo sobre su solubilidad se experimentaron diferentes relaciones resina colofonia/caucho clorado: 1/2; 1/1,5; 1/1; 1,5/1; 2/1; dichos valores están dados en peso. La menor solubilidad de matriz corresponde a la primera de dichas relaciones y la mayor solubilidad a la última.

Las pinturas fueron plastificadas con parafina clorada (ti-

TABLA I  
 COMPOSICIÓN DE LAS PINTURAS EXPERIMENTALES (g/100 g)

Pinturas.....	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Oxido cuproso.....	37,6	37,6	37,6	37,6	37,6	26,9	26,9	26,9	26,9	26,9
Oxido de cinc.....	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7
Carbonato de calcio.....	13,4	13,4	13,4	13,4	13,4	25,2	25,2	25,2	25,2	25,2
Caucho clorado R-20.....	10,4	9,3	8,1	6,8	6,0	10,4	9,3	8,1	6,8	6,0
Resina co'ofonia (WM).....	5,2	6,2	8,1	10,2	12,0	5,2	6,2	8,1	10,2	12,0
Parafina clorada 42 %.....	5,0	4,5	4,0	3,4	3,0	5,0	4,5	4,0	3,4	3,0
Aditivos.....	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1
Disolventes.....	22,5	23,1	22,9	22,7	22,1	22,5	23,1	22,9	22,7	22,1
PVC (%).....	39,9	40,1	39,3	38,7	37,5	44,0	44,3	43,5	42,8	41,5

po 42 por ciento de cloro), a fin de mejorar algunas de las propiedades del caucho clorado, especialmente flexibilidad y adhesión de la película. Se empleó una relación caucho clorado/plastificante 67/33 en peso, uniforme para la totalidad de las muestras preparadas.

### 3. ELABORACION DE LAS MUESTRAS

La formulación de las diez pinturas elaboradas se indica en la tabla I.

En todos los casos el vehículo se preparó por disolución de la colofonia en la mezcla solvente, incorporándose luego el caucho clorado y el plastificante.

A continuación se realizó la dispersión del óxido de cinc y del carbonato de calcio, empleándose un molino de bolas de porcelana. Luego de 24 horas se incorporó el óxido cuproso, el que se procesó hasta alcanzar el grado de dispersión requerido.

Se trabajó en escala de planta piloto, utilizándose para la elaboración de los diferentes vehículos una dispersora de alta velocidad, de 150 litros de capacidad total. En el caso de los molinos de bolas (ollas de 28 litros), las características operativas (tamaño y cantidad de bolas, volumen de la carga base, velocidad de rotación, etc.) se mantuvieron constantes a fin de descartar la influencia de la tecnología de elaboración sobre la bioactividad de las pinturas (<sup>19</sup>).

### 4. EMBARCACIONES EMPLEADAS Y PERIODOS EXPERIMENTALES

Los ensayos se efectuaron en tres embarcaciones de características operativas diferentes: un remolcador (ARA "Chiriguano", agosto 1979/setiembre 1981), un aviso (ARA "San Julián", agosto 1979/octubre 1981) y un destructor (ARA "Seguí", setiembre 1979/agosto 1981). Los períodos de ensayo fueron de 25, 26 y 23 meses, respectivamente.

La pintura anticorrosiva utilizada en la carena fue del tipo oleorresinoso convencionalmente utilizado por la Armada; sobre la misma se aplicó una mano de pintura intermedia pigmentada con óxido férrico y vehículo caucho clorado/barniz fenólico (relación 1/2 en peso).

Tanto en el remolcador como en el destructor (fig. 1) los paneles abarcaron la zona comprendida entre la línea de flotación y la aleta antirrolido; en el aviso, los paneles se extendieron desde la línea de flotación hasta la quilla, cubriendo, como puede observarse en la figura citada, la mayor parte de la superfi-

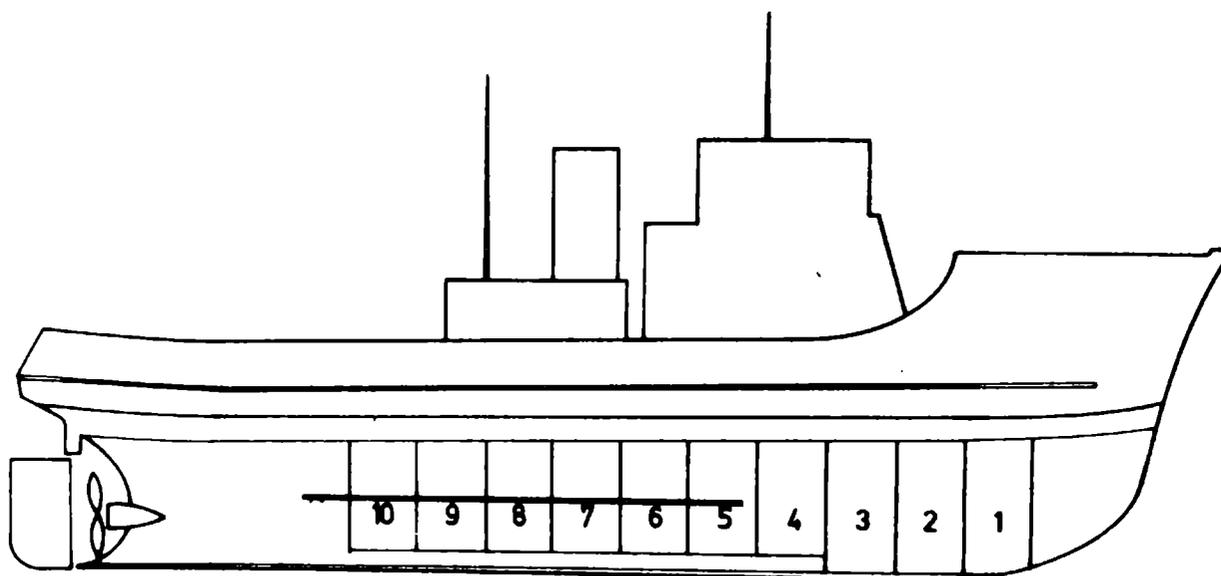
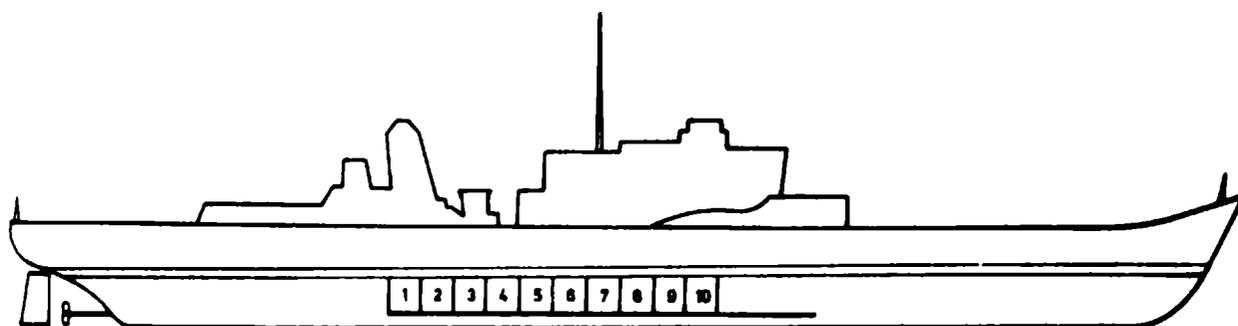


Figura 1.- Distribución de los paneles pintados en el casco de las embarcaciones. Arriba, destructor ARA "Seguí": los paneles llegan hasta la aleta antirrolido, lo mismo que en el remolcador ARA "Chiriguano". Abajo: aviso ARA "San Julián": las zonas pintadas llegan hasta la quilla

cie de la carena. Las pinturas se aplicaron sobre ambos costados de los buques e invirtiendo el orden, de proa a popa.

Si bien la técnica utilizada en el astillero para la aplicación de las pinturas emplea el soplete, en este caso el pintado, debido a las dimensiones de los paneles (3 x 4 metros), se realizó a rodillo. Con operadores expertos se alcanzó un espesor uniforme de 80-100  $\mu\text{m}$  para las dos manos de pintura antiincrustante.

Debe hacerse resaltar un hecho importante: las fechas de iniciación y terminación de los ensayos fueron muy similares; ello facilitó la comparación final de los resultados obtenidos en las tres embarcaciones, permitiendo descartar dicha variable y quedando como única diferencia importante las distintas condiciones operativas de las mismas. El destructor y el aviso tuvieron lapsos importantes de navegación en mar abierto mientras que los desplazamientos del remolcador quedaron restringidos al área de Puerto Belgrano.

---

## RESULTADOS OBTENIDOS

---

El juzgamiento de la fijación de "fouling", que sirve para determinar el grado de bioactividad o eficiencia antiincrustante de las pinturas, se efectuó empleando la escala habitual que se indica al pie de la tabla II. En ella el valor 0 corresponde al panel sin incrustación y se tomó como límite de fijación 1 (poco o raro) para considerar como satisfactorio el comportamiento de una muestra de pintura.

En el destructor ARA "Seguí" los resultados obtenidos fueron particularmente significativos (tabla II), por cuanto las diez muestras, ensayadas en ambos costados, presentaron fijación 0 (nada). Un aspecto de los paneles correspondientes a las pinturas 8, 9 y 10 se aprecia en la figura 2 y corresponde a la observación final (23 meses de inmersión). Ese lapso incluye dos períodos de verano, con alta fijación de "fouling" en la zona donde se realizaron las experiencias, sin que se observaran diferencias de comportamiento entre las distintas formulaciones. Este buque navegó durante períodos variables y también estuvo fondeado en Puerto Belgrano (38°54' S, 62°06' W) y en Ushuaia (54°59' S, 68°13' W).

La experiencia en el remolcador ARA "Chiriguano", de 25 meses de duración, que navegó permanentemente dentro de Puerto Belgrano y zonas adyacentes y con velocidades reducidas (condición ésta bastante similar a la del ensayo en balsa en el mismo ambi-

TABLA II  
VALORES DE FIJACION DE "FULTING" EN LOS PANELES PINTADOS\*

Pintura.....	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
<b>Destruccion ARA "Seguiz":</b>										
a) Babor.....	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
b) Estribor.....	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<b>Remolcador ARA "Chiriguano":</b>										
a) Babor.....	0-1	0-1	0-1	0-1	0-1	1	1	0-1	0-1	0-1
b) Estribor.....	0-1	0-1	0-1	0-1	0-1	1	1	0-1	0-1	0-1
<b>Aviso ARA "San Julián":</b>										
a) Babor.....	0-1	0-1	0-1	0-1	0-1	0-1	0-1	0-1	0-1	0-1
b) Estribor.....	0-1	0-1	0-1	0-1	0-1	0-1	1	1	0-1	0-1

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

to) mostró que toda la serie de pinturas tenía fijación 0-1 ó 1 y que ninguna de las muestras excedía este último valor. El estado general de la carena, en babor y estribor, se observa en las figuras 3 y 4, mientras que en la pintura 5 puede apreciarse el contraste existente entre la protección brindada por la pintura 1 (costado babor) y la pintura antiincrustante habitualmente empleada por la Armada.

En la experiencia efectuada en el aviso ARA "San Julián" (figura 6), cuya duración fue de 26 meses (con dos períodos de "fouling" intenso), el comportamiento de las pinturas es bastante similar al observado en el remolcador. Sólo las muestras 7 y 8 (estribor) presentaron fijación 1, valor que se reduce a 0-1 en babor. Las condiciones de navegación de esta embarcación son intermedias entre las del destructor y el remolcador, es decir parte en mar abierto y parte dentro de la dársena.

---

#### COMENTARIO FINAL

---

El comportamiento en general satisfactorio de las muestras ensayadas en las mencionadas embarcaciones indica que se ha logrado, para períodos de navegación que oscilan entre 23 y 26 meses, una adecuada lixiviación del óxido cuproso, indispensable para controlar el "fouling" durante tan largo lapso. Es importante remarcar los resultados obtenidos particularmente con las muestras 6 a 10, con un contenido de 27 por ciento de óxido cuproso sobre la pintura.

La velocidad de disolución del óxido cuproso en agua de mar aumenta con la temperatura y con la concentración de ion cloruro y disminuye al aumentar el pH del medio.

Las variaciones de temperatura entre invierno y verano en la zona experimental son significativas; a las menores temperaturas del agua del período invernal corresponde una menor solubilización de óxido cuproso mientras que en verano dichos valores son más altos. Los valores de concentración de ion cloruro son constantes en mar abierto y en ciertos puertos pero muy variables en rías como la correspondiente a la zona de Puerto Belgrano, como ha quedado verificado en las investigaciones realizadas por Bastida y colaboradores (8, 9, 10).

Con respecto al pH, el valor normal del agua de mar es aproximadamente 8,1-8,2. En zonas de puertos, como consecuencia de la contaminación del medio, dichos valores pueden descender, afectan-

do también la solubilidad del óxido cuproso.

Por otra parte, la posibilidad de solubilización del óxido cuproso depende también de la composición química de la matriz. La transferencia del ion cuproso desde la película protectora anti-incrustante hasta la capa laminar adyacente (interfase pintura/agua de mar) se produce inicialmente por disolución de las partículas superficiales (estado transitorio). Luego el proceso difusional a través de la película y la disolución de los diferentes componentes solubles de la matriz permiten también la liberación de tóxico; estos procesos se complementan entre sí (estado estacionario).

La satisfactoria bioactividad de las muestras 1 a 5 indica que las diferentes relaciones colofonia/caucho clorado han proporcionado matrices que, en el caso de las pinturas formuladas con 37 por ciento de óxido cuproso, tienen todas una adecuada velocidad de disolución. La bioactividad mínima de estas pinturas, en las condiciones experimentales descritas, es de dos años.

En las muestras 6 a 10, con menor contenido de óxido cuproso (27 por ciento), los resultados no son tan uniformes aunque todas las muestras manifiestan satisfactoria bioactividad, especialmente en el caso del destructor, que es la embarcación que más ha navegado en mar abierto durante el lapso del ensayo. Ello, unido también a la mayor velocidad de desplazamiento, contribuye a la limpieza del casco, eliminando no sólo los organismos (todavía débilmente adheridos) que podrían haberse fijado durante la estadía en puerto, sino también los restos de matriz, que podrían bloquear el ulterior funcionamiento de la película antiincrustante. El ensayo en esta embarcación es el que mejor favorece la dinámica de funcionamiento de las pinturas antiincrustantes, mientras que en el caso del remolcador se tienen las condiciones más rigurosas, muy parecidas al ensayo de carácter estático que se realiza en las balsas.

Se hace resaltar que un espesor de película antiincrustante entre 80 y 100  $\mu\text{m}$  es suficiente para impedir la fijación de "fouling" durante un período de más de dos años, empleando como en este caso pinturas de tipo matriz soluble pigmentadas con óxido cuproso como tóxico fundamental. En las condiciones de flujo ensayadas las muestras presentaron una adecuada y gradual solubilización de la matriz y de los tóxicos utilizados, quedando todavía al final del ensayo suficiente espesor de película antiincrustante susceptible de continuar funcionando.

#### AGRADECIMIENTO

Los autores agradecen la colaboración prestada por el Laboratorio de la Base Naval de Puerto Belgrano para la realización de las experiencias, y en particular la eficaz coordinación realizada

por su Jefe, Ingeniero Raúl H. Díez y colaboradores. Igualmente se agradece al SENID (Servicio Naval de Investigación y Desarrollo) el apoyo brindado a través del Programa ECOMAR.

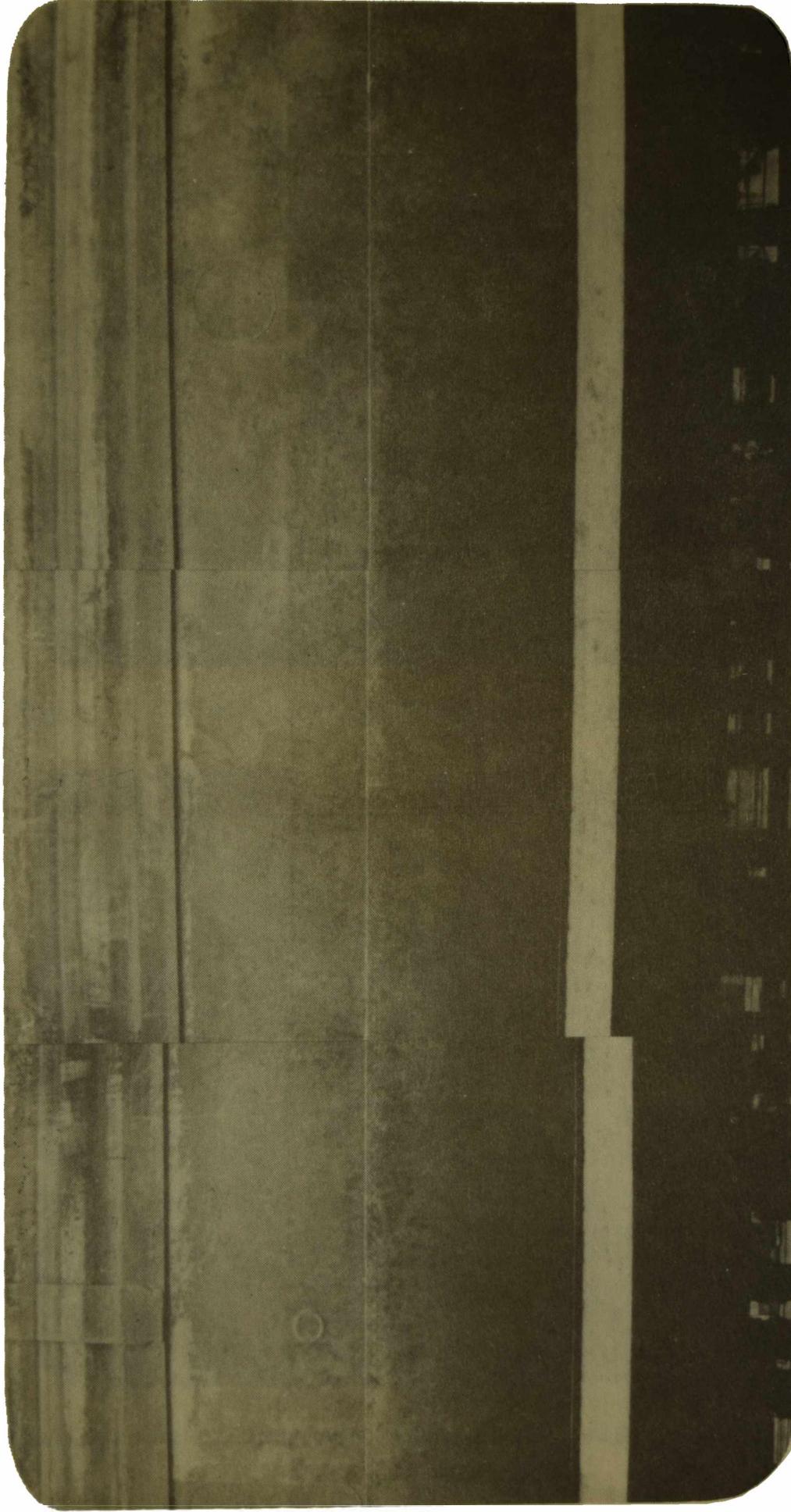
---

## REFERENCIAS

---

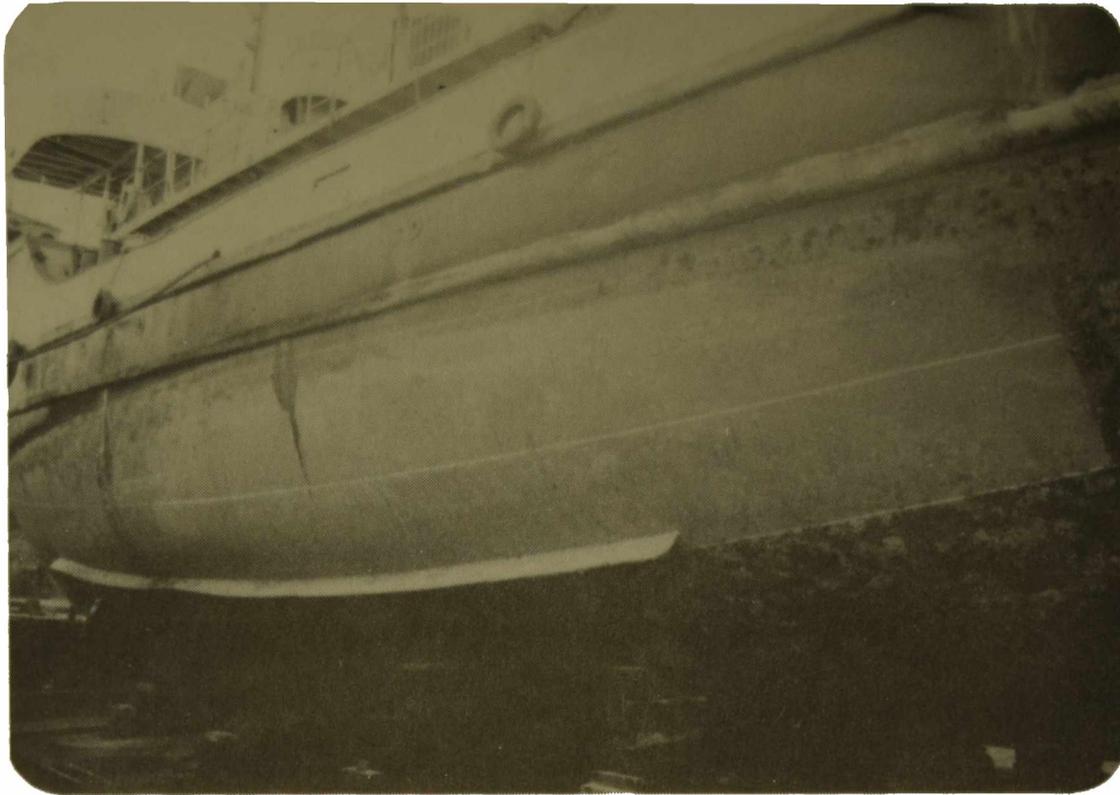
- (<sup>1</sup>) Barnes, H. J.- Iron & Steel Institute, 175. London, June 1948.
- (<sup>2</sup>) Bureau of Ships, Navy Department.- Marine Fouling and its Prevention. Woods Hole Oceanographic Inst., U. S. Naval Institute, Massachusetts, 1952.
- (<sup>3</sup>) Devoluy, R., Nowacki, L. J., Fink, F. W.- Marine Technology. 4 (2), 189, 1967.
- (<sup>4</sup>) van Londen, A. M.- Treatment and Protection of Ships'hulls. Fairplay International Shipping Journal, Nov. 1971.
- (<sup>5</sup>) de la Court, F. H., De Vries, H. J.- Progress in Organic Coatings, 1, 375, 1973.
- (<sup>6</sup>) Herbert, P. A., Bowerman, D. F., Ford, K. S.- J. of Paint Technology, 47 (1), 48, 1975.
- (<sup>7</sup>) Bastida, R. O.- Corrosión y Protección, 2 (1), 21, 1971.
- (<sup>8</sup>) Bastida, R., Spivak, E., L'Hoste, S. G., Adabbo, H. E.- Corrosión y Protección, 8 (8-9), 11, 1977.
- (<sup>9</sup>) Bastida, R. O., L'Hoste, S. G., Spivak, E., Adabbo, H. E.- Corrosión y Protección, 8 (8-9), 33, 1977.
- (<sup>10</sup>) Bastida, R. O., Lichstchein, V.- CIDEPINT-Anales, 1978, 55.
- (<sup>11</sup>) Bastida, R. O., Brankevich, G.- Proc. 5th. Int. Congress on Marine Fouling and Corrosion, Barcelona, 1980, II, 113.
- (<sup>12</sup>) Bastida, R. O., Brankevich, G.- CIDEPINT-Anales, 1982, 155.
- (<sup>13</sup>) SENID.- Informe interno (reservado), Programa ECOMAR 1981-1982.
- (<sup>14</sup>) Rascio, V., Giúdice, C. A., Benítez, J. C., Presta, M.- J. Oil Col. Chem. Assoc., 61 (10), 383, 1978.
- (<sup>15</sup>) Rascio, V., Giúdice, C. A., Benítez, J. C., Presta, M.- J. Oil Col. Chem. Assoc., 62 (8), 282, 1979.

- (<sup>16</sup>) Rascio, V., Giúdice, C. A., Benítez, J. C., Presta, M.- Proc. 5th. Int. Congress on Marine Fouling and Corrosion, Barcelona, 1980, 11, 321.
- (<sup>17</sup>) Giúdice, C. A., Benítez, J. C., Rascio, V., Sindoni, O.- CIDEPINT-Anales, 1982, 133.
- (<sup>18</sup>) Giúdice, C. A., Benítez, J. C., Rascio, V.- CIDEPINT-Anales, 1982, 69.
- (<sup>19</sup>) Giúdice, C. A., Benítez, J. C., Rascio, V., Presta, M.- J. Oil Col. Chem. Assoc., 63 (4), 153, 1980.

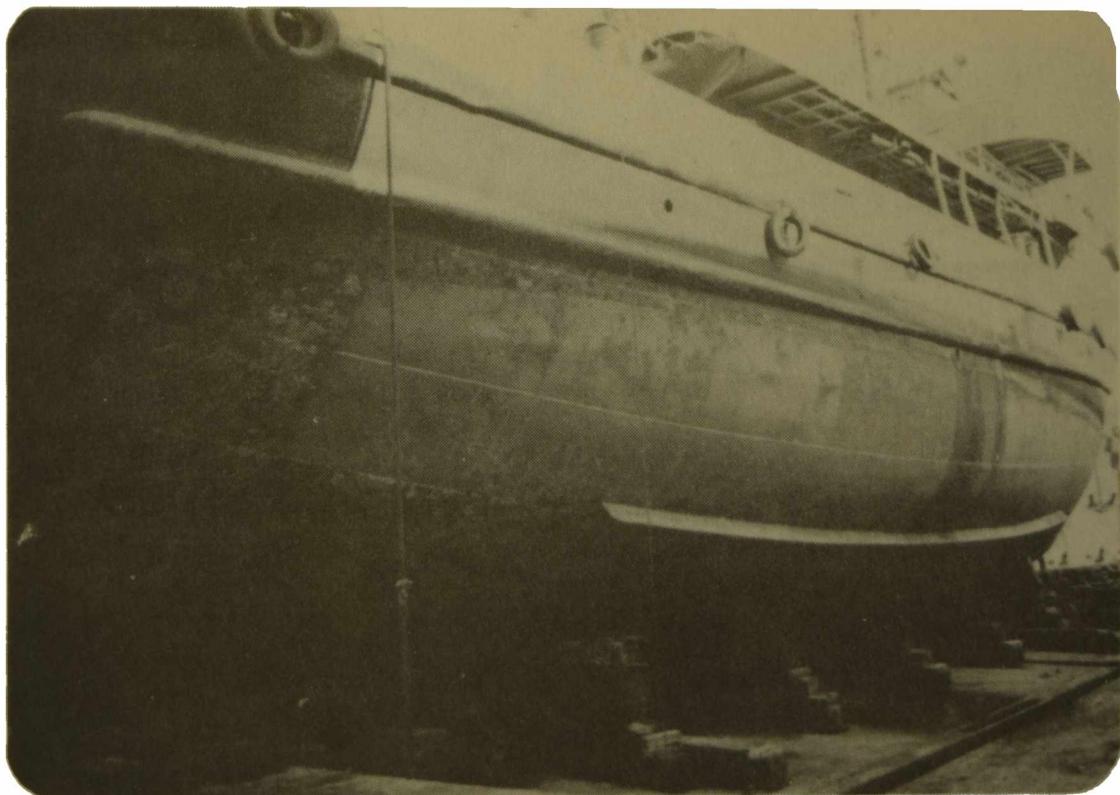


*Figura 2.- Destructor ARA "Seguñ", pinturas 8, 9 y 10 (de izquierda a derecha), luego de 23 meses de inmersión*





*Figura 3.- Remolcador ARA "Chiriguano", babor, pinturas 10 a 1*

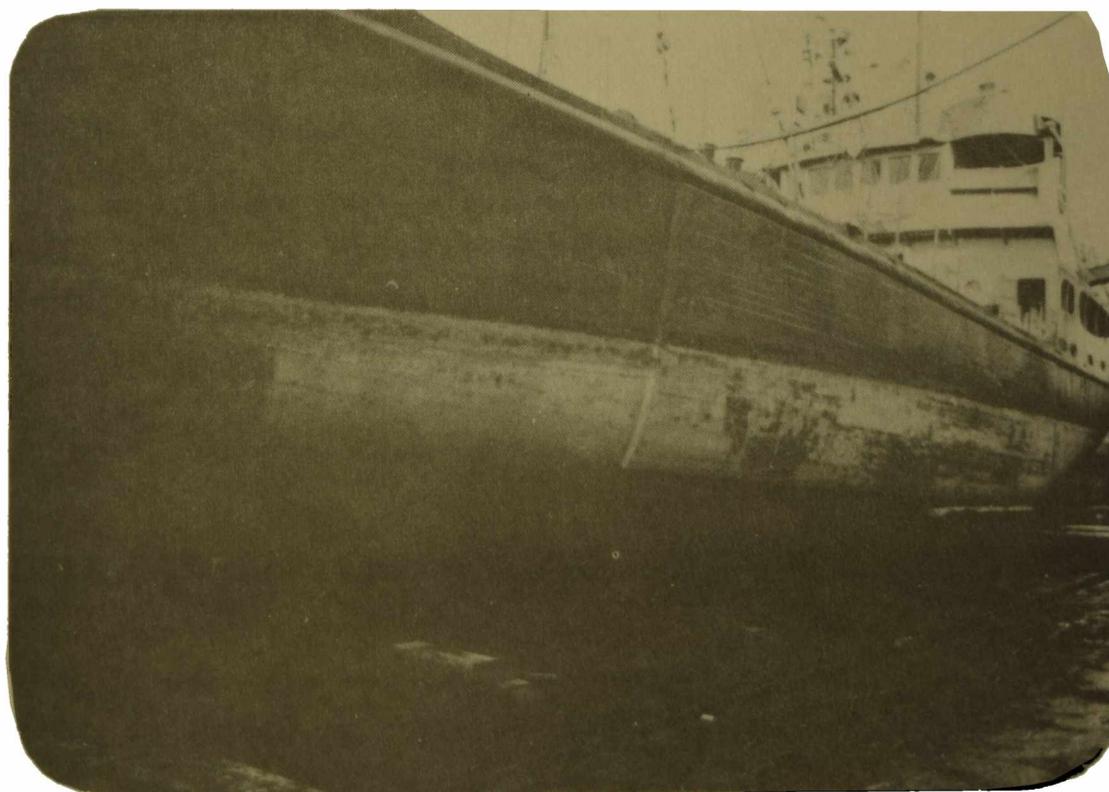


*Figura 4.- Remolcador ARA "Chiriguano", estribor, pinturas 10 a 1*





*Figura 5.- Remolcador ARA "Chiriguano": contraste entre la protección que proporciona la pintura 1, costado babor (arriba, izquierda) y el resto del casco de la embarcación*



*Figura 6.- Aviso ARA "San Julián": pinturas 1 a 5, vista del costado babor*





COMPARACION DE ALGUNOS ALGORITMOS PROPUESTOS  
COMO CURVAS DE CALIBRACION EN ANALISIS  
POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X

R. T. MAINARDI\*, M. RUBIO\* Y J. F. MEDA\*\*

- \* Instituto de Matemática, Astronomía y Física (IMAF), Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba.  
\*\* CIDEPINT, Sector Computación

---

## SUMMARY\*

---

The search for empirical or semiempirical models that describe the intensity of X ray fluorescence as function of the concentration of the elements, has presented several proposals. This fact lead Rasberry and Heinrich to review this matter and to show through an unified notation, the intrinsic equivalence among most of them and propose a new algorithm that includes most of the others.

On the other hand, physical considerations on the first principles of X ray fluorescence lead to equations such as those derived by Sherman and Shirawa-Fujino. After Criss and Birks, these equations were known as the Fundamental Parameters Method. This equation is not useful in practice. There are complex relations and relative intensities and their handling imposes two difficulties. First, to obtain given concentration values, the relative intensities imply application of complex computing iteration procedures. Second, since its strongly depends on experimental measured parameters such as fluorescence yields, absorption coefficients, spectral distribution, etc., uncertainties are multiplied in the final result.

This work studies the response of some proposed empirical models in samples with more than two elements. The comparison is made between the Claisse and Quintin model, modified by Lachance and Traill (LTCQ), the Rasberry and Heinrich model (R-H) and two modified versions of the latter.

Intensities calculated by computer with the Shirawa-Fujino formulae has been used as reference.

Three ternary samples (Cr-Fe-Ni, Ti-Fe-Zn, Cr-Ni-Mo) were selected, and their intensities were calculated by means of Fundamental Parameters equation.

Results obtained showed that while the LTCQ algorithm calculated points fall close to the curve of fundamentals parameters data, the points from R-H model are always considerably below. This difference is considered to be of fundamental nature; while the LTCQ recognize that the presence of a third element necessarily implies the existence of a ternary influence coefficient, R-H stands on the assumption that extension from binary to multicomponents samples should be calculated in terms of binary coefficients, which although being physically correct, does not appear to be successfully achieved by their proposal.

---

\* Mainardi, R. T., Rubio, M. y Meda, J. F.- A comparison of two equations used as calibration curves for ternary samples in X-Ray fluorescence spectrometry. CIDEPINT-Anales, 1983, 77-93.



---

## INTRODUCCION

---

Desde los comienzos de la utilización del análisis por fluorescencia de Rayos X como técnica de análisis químico cuantitativo, se hizo necesaria la utilización de algoritmos matemáticos para relacionar las intensidades relativas con las concentraciones de los elementos de interés, en la muestra bajo estudio.

A estos algoritmos se los obtuvo principalmente como ecuaciones semiempíricas, ajustando diferentes expresiones a puntos experimentales bien conocidos, generalmente obtenidos de patrones certificados.

Es indudable que un algoritmo, para ser usado en la práctica, debe ser una expresión simple, con pocos parámetros a determinar y que produzca resultados coincidentes con los de las fórmulas teóricas derivadas de los procesos físicos que ocurren en una muestra.

La consideración de los principios básicos de los procesos físicos que ocurren en una muestra condujo a las ecuaciones de Sherman (<sup>1</sup>) y de Shiraiwa y Fujino (<sup>2</sup>). La búsqueda de las ecuaciones semiempíricas ha producido numerosas propuestas, lo que llevó a Rasberry y Heinrich (<sup>3</sup>) a realizar una revisión y mostrar la equivalencia fundamental entre ellas, proponiendo una ecuación que esencialmente las engloba a todas.

El trabajo teórico y experimental, asociado a la creación de dichos modelos, intenta obtener algoritmos que provean de curvas de calibración cada vez más precisas, puesto que las necesidades tecnológicas exigen no sólo la rapidez de un análisis por rayos X sino también que su exactitud sea comparable con la de otros métodos de análisis competitivos.

Por otro lado, la ecuación teórica de parámetros fundamentales es una compleja relación entre las concentraciones e intensidades fluorescentes, de difícil manejo algebraico, en la que la imprecisión con que se conocen ciertos parámetros físicos se traslada a la determinación de las concentraciones, restringiendo su uso en la práctica. No obstante, a medida que la precisión de estos parámetros incrementa, su uso será cada vez más amplio. Se nota en la literatura sobre el tema una tendencia a incorporar la ecuación de parámetros fundamentales a distintos aspectos del análisis por fluorescencia de Rayos X.

Este trabajo presenta una comparación entre cuatro algoritmos, que puede considerarse que incluyen de una manera congruente los efectos interelementos y en cada uno de ellos se evalúan los ajustes que producen, por comparación con datos de intensidades relativas calculadas con la ecuación de parámetros fundamentales.

---

## NOMENCLATURA

---

A	Elemento de interés
$R_A$	Intensidad relativa del elemento A = $I_{Am}/I_{Ap}$
$I_{Am}$	Intensidad de la muestra analizada
$I_{Ap}$	Intensidad del elemento A puro, medido en las mismas condiciones que la muestra
$C_i$	Concentración el elemento i
$\alpha_{Aij}$	Coefficiente de Claisse y Quintin para la influencia que sobre el elemento A se produce por la presencia de los elementos i y j
$B_{Ai}$ y $A_{Ai}$	Coefficiente de Rasberry-Heinrich para establecer la influencia que sobre el elemento A se produce por la presencia del elemento i.
$\tilde{B}_{Ai}$ y $\tilde{A}_{Ai}$	Coefficientes usados en la extensión de IMAF, con el mismo significado que $B_{Ai}$ y $A_{Ai}$
$\gamma_i$	Coefficiente usado en la extensión IMAF para la influencia que sobre el elemento A se produce por la presencia del elemento i en los casos de reforzamiento

---

## PROCEDIMIENTOS EMPIRICOS PROPUESTOS

---

De las expresiones funcionales propuestas como curvas de calibración en análisis por fluorescencia de Rayos X, se seleccionaron las siguientes:

$$C_A = R_A \left( 1 + \sum_{i \neq A} \alpha_{Ai} C_i + \sum_{i \neq A} \alpha_{Aii} C_i^2 + \sum_{i, j \neq A} \alpha_{Aij} C_i C_j \right) \quad (1)$$

donde i y j corresponden a todos los elementos distintos del A. Esta es la ecuación de Lachance-Trail, modificada por Claisse y Quintin (4) (LTCQ). La misma necesita dos parámetros por cada interacción binaria con el elemento A y uno más por cada interacción ternaria con este elemento.

$$C_A = R_A \left\{ 1 + \sum_{i \neq A} A_{Ai} C_i + \sum_{i \neq A} \frac{B_{Ai} C_i}{1 + C_A} \right\} \quad (2)$$

donde  $A_{Ai} \neq 0$  si la intensidad del elemento A no es reforzada por el elemento i; y

$B_{Ai} \neq 0$  si la intensidad del elemento A es reforzada por el elemento i.

La ecuación anterior es la extensión a sistemas multicomponentes propuesta por Raspberry y Heinrich (3).

Los dos algoritmos siguientes son una extensión de la ecuación (2), realizada en IMAF.

En primer lugar, se considera la misma expresión matemática, pero con una modificación en la interpretación de los coeficientes (5), a saber:

$A_{Ai} \neq 0$  en todo tipo de interacción de A con i.

$R_{Ai} \neq 0$  si la intensidad del elemento A es reforzada por el i.

La segunda modificación a la expresión (2) adopta una forma funcional diferente:

$$C_A = R_A \left\{ 1 + \sum_{i \neq A} \tilde{A}_{Ai} C_i + \sum_{i \neq A} \frac{\tilde{B}_{Ai} C_i}{\gamma_{Ai} + C_A} \right\} \quad (3)$$

donde:

$\tilde{A}_{Ai} \neq 0, \tilde{B}_{Ai} \neq 0, \gamma_{Ai} \neq 0$  si el elemento i refuerza al A.

$\tilde{A}_{Ai} \neq 0$  si el elemento A es absorbido por i y no hay reforzamiento.

La expresión (3) puede conocerse como RHM (6) y su ventaja principal reside en que los coeficientes pueden calcularse teóricamente, para situaciones físicas particulares.

## COMPARACION CON MUESTRAS TERNARIAS

Con el objeto de analizar la bondad del ajuste de los algoritmos seleccionados como curvas de calibración, se eligieron tres muestras terciarias con características diferentes de efectos de matriz.

El criterio utilizado fué el siguiente: partiendo del compues-

to Cr-Fe-Ni, que presenta fuertes efectos de matriz debido a la cercanía de sus números atómicos, se pensó en otros dos compuestos cuyos elementos poseyeran números atómicos más distantes entre sí, lo que permite analizar casos disímiles de efectos de matriz.

Si en la muestra inicial se reemplazan los elementos de números atómicos extremos por elementos más alejados, un compuesto como Ti-Fe-Zn presentará efectos de matriz distintos. Estos efectos pueden diferenciarse aún más como ocurre en el caso de Cr-Ni-Mo.

Si bien estos casos no cubren todas las posibilidades de efectos de matriz, presentan un amplio espectro, que permite sacar conclusiones sobre la aplicabilidad de las ecuaciones propuestas.

---

## CALCULO DE INTENSIDADES FLUORESCENTES

---

Las intensidades relativas se obtuvieron por cálculo numérico a partir de la ecuación de parámetros fundamentales. Se prefirió este procedimiento al de ajuste de datos experimentales ya que no es materialmente posible obtener patrones de comparación de composición certificada que cubran todo el rango de concentraciones con un número suficiente de puntos. De esta manera fue posible comparar el comportamiento de los modelos en todo el triángulo de concentraciones (figura 1).

El programa de cálculo de intensidades fue implementado en una computadora de 64 K memoria principal y acceso a disco magnético que posee el IMAF.

Este programa permite obtener la relación de intensidades fluorescentes para muestras de hasta diez elementos químicos, mediante excitación mono y policromática. El cálculo es posible para la fluorescencia primaria, secundaria y terciaria.

Está estructurado en base a subrutinas de cálculo y manejo de datos mediante archivos grabados en discos flexibles. Rubio y Mainardi (7) han dado a conocer las características del mismo y el lenguaje usado, tiempos de cálculo y requerimientos de memoria. Además han brindado un test del programa con mediciones experimentales.

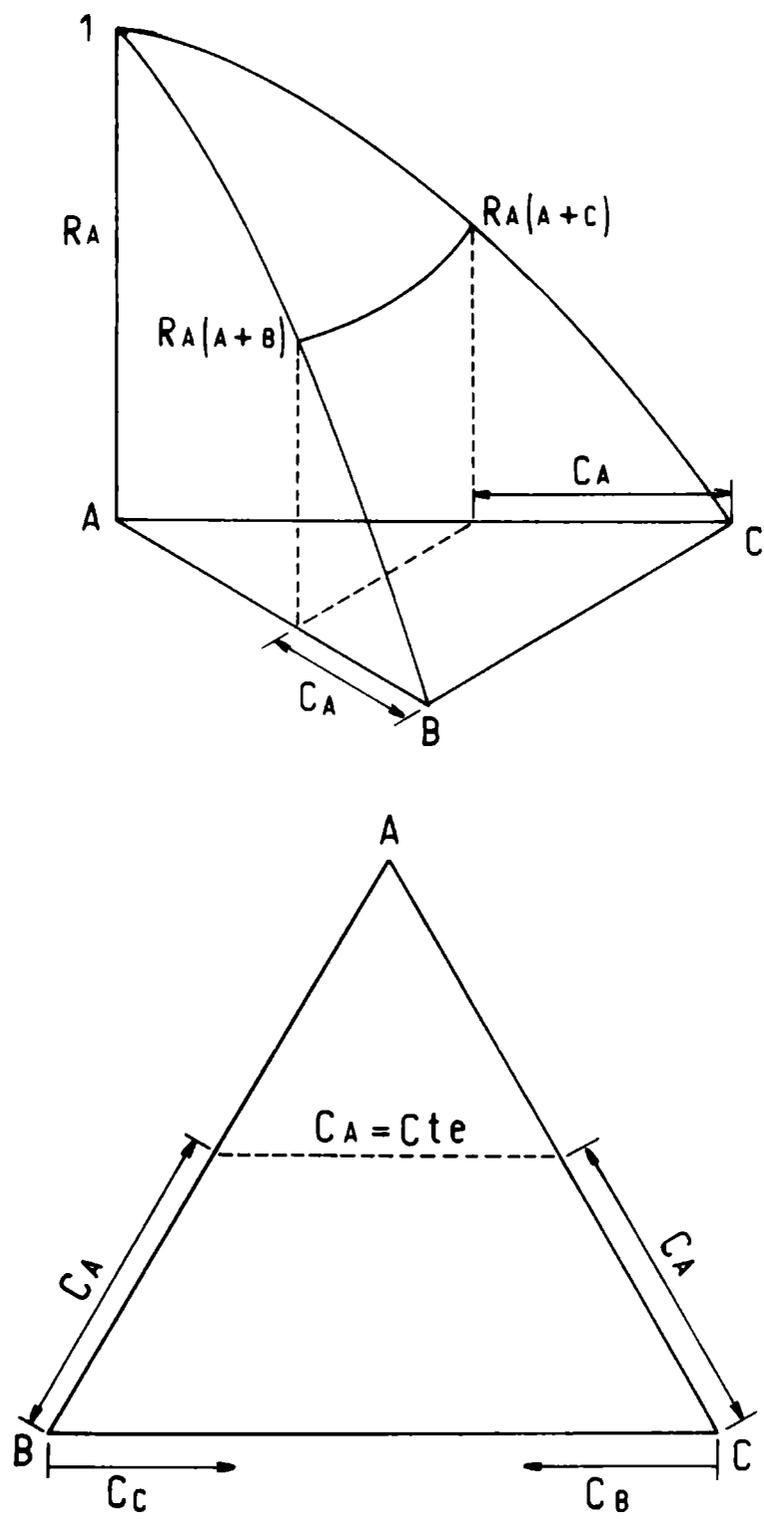


Figura 1.- La parte superior muestra el triángulo de concentraciones para una muestra terciaria. Un punto interior cualquiera que tiene coordenada  $C_A$ ,  $C_B$ ,  $C_C$ , tal que  $C_A + C_B + C_C = 1$ . La parte inferior muestra la variación de la intensidad fluorescente relativa como función de las concentraciones. Las curvas indicadas  $R_A(A+B)$  y  $R_A(A+C)$  son las curvas de calibración para muestras binarias

---

## DETERMINACION DE LAS CONCENTRACIONES

---

El procesamiento de los valores de las intensidades calculadas se realizó conjuntamente entre el IMAF y el CIDEPINT.

Los coeficientes de los algoritmos propuestos como curvas de calibración se obtuvieron del ajuste de las intensidades fluorescentes de muestras binarias mediante un programa de computación basado en el algoritmo de Powell <sup>(8)</sup> para la minimización de funciones sin cálculo de derivadas. Para el cálculo se empleó una computadora Olivetti P6060.

Para el caso de la ecuación (1), que incluye la interacción ternaria ( $\alpha_{Aij}$ ), los coeficientes de la curva de calibración se ob-

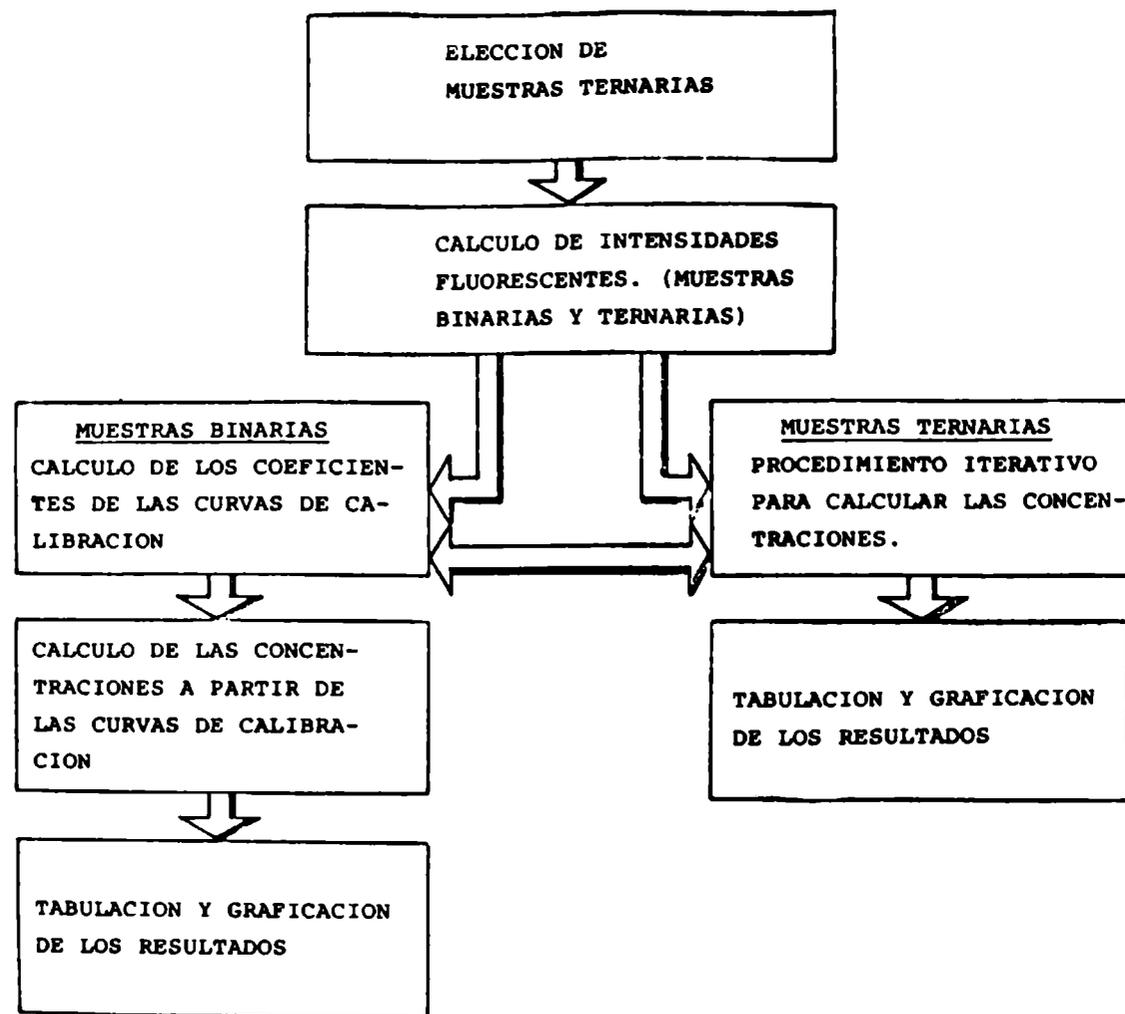


Figura 2.- Diagrama de flujo del esquema de cálculo utilizado en el presente trabajo

tuvieron mediante la resolución de una ecuación matricial tomando cinco puntos de intensidad-concentración conocidas, tal como es propuesto por Rousseau y Claisse.

Mediante procedimientos iterativos se pueden determinar las concentraciones que predice cada curva de calibración. Este método de cálculo iterativo es similar al utilizado por Rasberry y Heinrich.

El esquema descrito se muestra en la figura 2.

---

## RESULTADOS OBTENIDOS SOBRE MUESTRAS TERNARIAS

---

Los cálculos numéricos realizados con los modelos empíricos propuestos, que relacionan las concentraciones con las intensidades fluorescentes, muestran que los ajustes para las curvas binarias son similares, sin notar un predominio marcado de aquellos modelos que necesitan un mayor número de coeficientes en su expresión analítica. Cuando los modelos se aplican a muestras de tres o más elementos, el apartamiento con respecto a los valores que se predicen con la expresión teórica es, en algunos de ellos, considerable. En particular esta extensión en los modelos (2) y (3), en los que se utilizan sólo coeficientes derivados de muestras binarias, producen valores muy por debajo de los de referencia. En cambio, el modelo (1) de CQLT, que incluye un coeficiente ternario que se determina independientemente, provee un excelente ajuste.

En las figuras 3, 4 y 5 se ilustra lo anteriormente expuesto, mediante cortes transversales en zonas adecuadas del triángulo de concentraciones. En ellos se dibujan las curvas de calibración de los distintos modelos para las muestras seleccionadas en este trabajo.

En la figura 3, correspondiente a la muestra Ti-Fe-Zn, se observa el corte transversal para una concentración constante del Fe ( $C_{Fe} = 0,2$ ). El eje vertical representa los valores de intensidad relativa de este elemento.

En la figura 4 se representa un corte similar a la muestra Cr-Fe-Ni, graficando la intensidad relativa del Fe en el eje vertical, para  $C_{Fe} = 0,2$ .

Finalmente, en la figura 5 se ha dibujado el corte parametrizado por  $C_{Ni} = 0,2$ , para Cr-Ni-Mo.

Varios aspectos de este análisis merecen ser destacados. Si se considera la superficie del triángulo de concentraciones sobre la que descansan los pares de puntos intensidad-concentración, se-

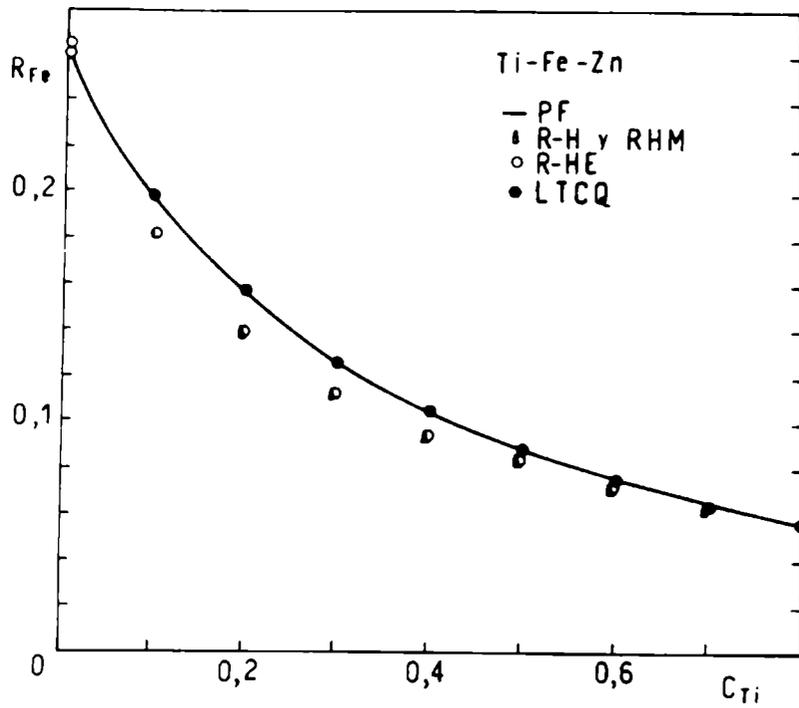


Figura 3.- La figura muestra la variación de la intensidad relativa del hierro ( $R_{Fe}$ ) para la muestra Ti-Fe-Zn correspondiente al corte  $C_{Fe} = 0,2$ . Corresponde a la línea punteada de la figura 1

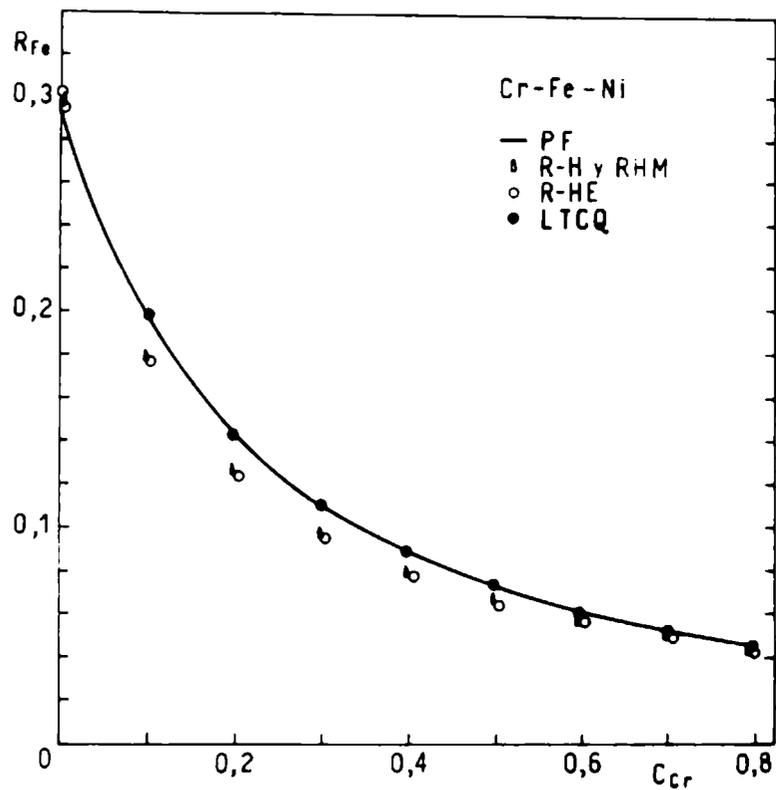


Figura 4.- Similar a la figura 3, pero para Cr-Fe-Ni; el eje vertical corresponde a la intensidad relativa del Fe

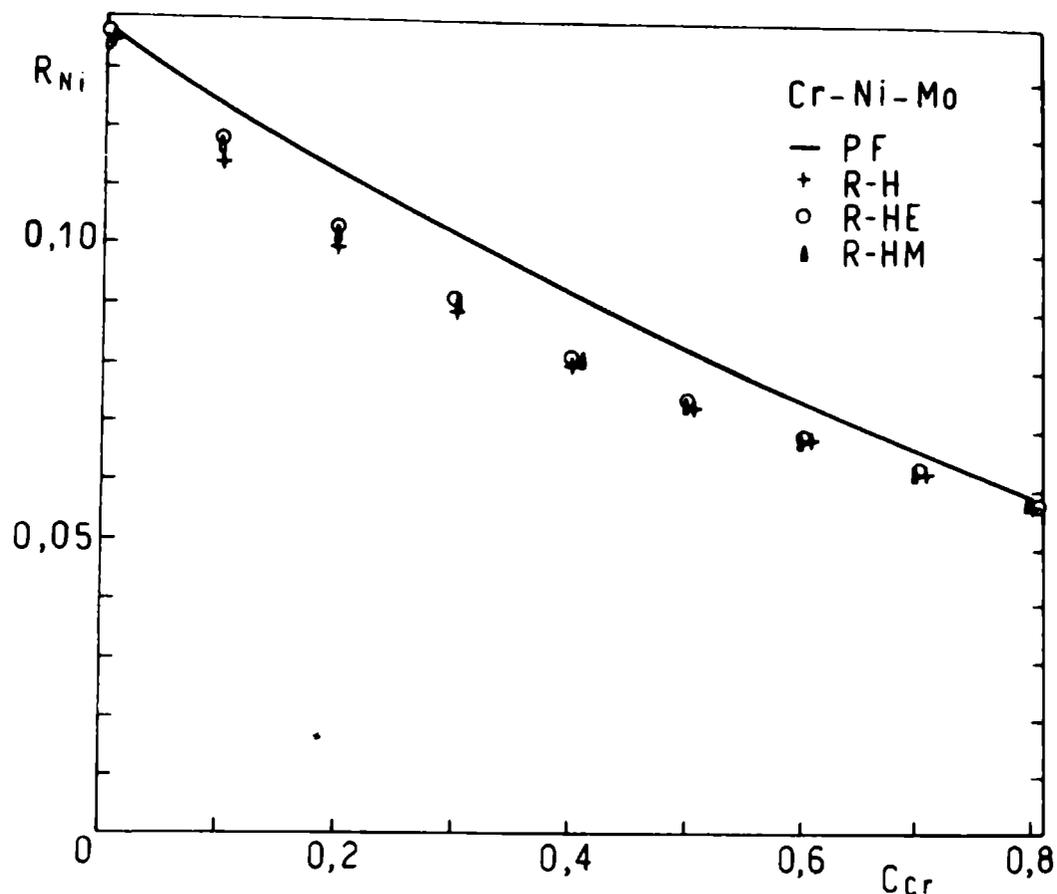


Figura 5.- Similar a la figura 3, pero para Cr-Ni-Mo; el eje vertical corresponde a la intensidad relativa del Ni

Varios aspectos de este análisis corresponden ser destacados. Si se considera la superficie del triángulo de concentraciones sobre la que descansan los pares de puntos intensidad-concentración, se observa que sería de esperar que en la zona de  $C_A = 0,7$  el ajuste sea bueno para cualquier modelo, ya que esta zona está fuertemente gobernada por las curvas binarias que la limitan. En el otro extremo de la superficie  $C_A 0,3$ , ocurre lo opuesto, ya que la influencia de las curvas binarias no es decisiva. Ambas predicciones se verifican en los ajustes.

Debido a lo anteriormente expuesto, los resultados obtenidos muestran que el modelo de CQLT es marcadamente superior a los modelos inspirados en Raspberry-Heinrich. La razón reside en el hecho de que estos últimos no contemplan adecuadamente la forma en que debe extenderse la curva de calibración de muestras binarias, al caso de tres o más elementos.

La intensidad relativa del elemento de peso atómico intermedio es la que muestra los apartamientos más grandes con respecto a los valores obtenidos con la ecuación de los parámetros fundamentales, que ha sido usada como referencia en este trabajo.

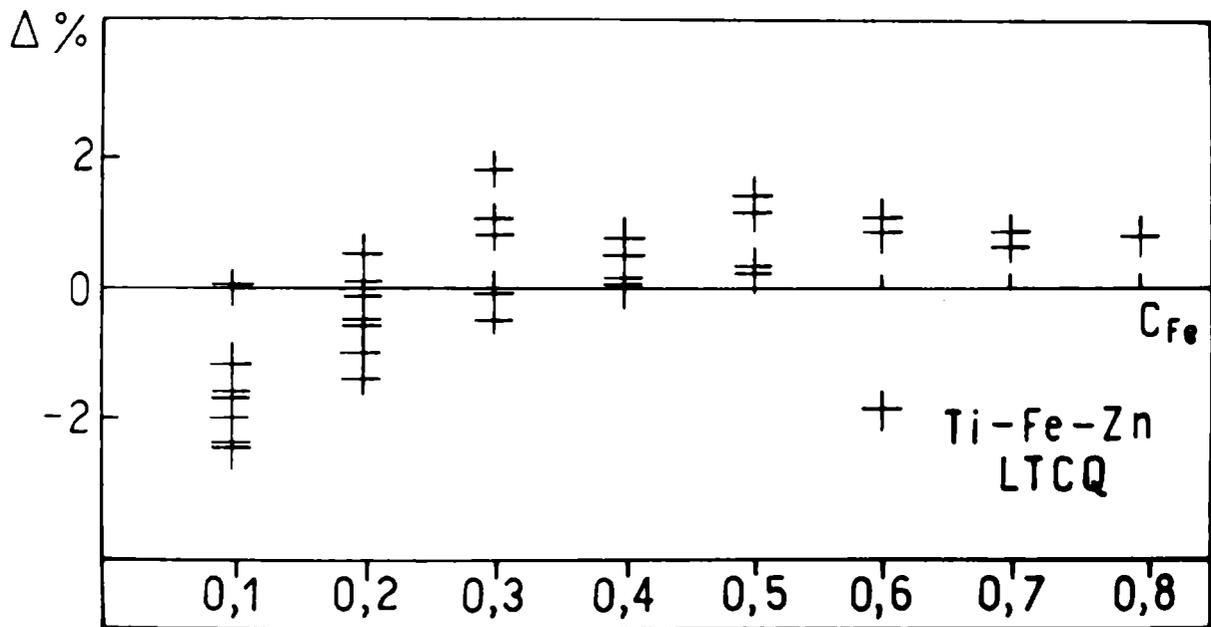
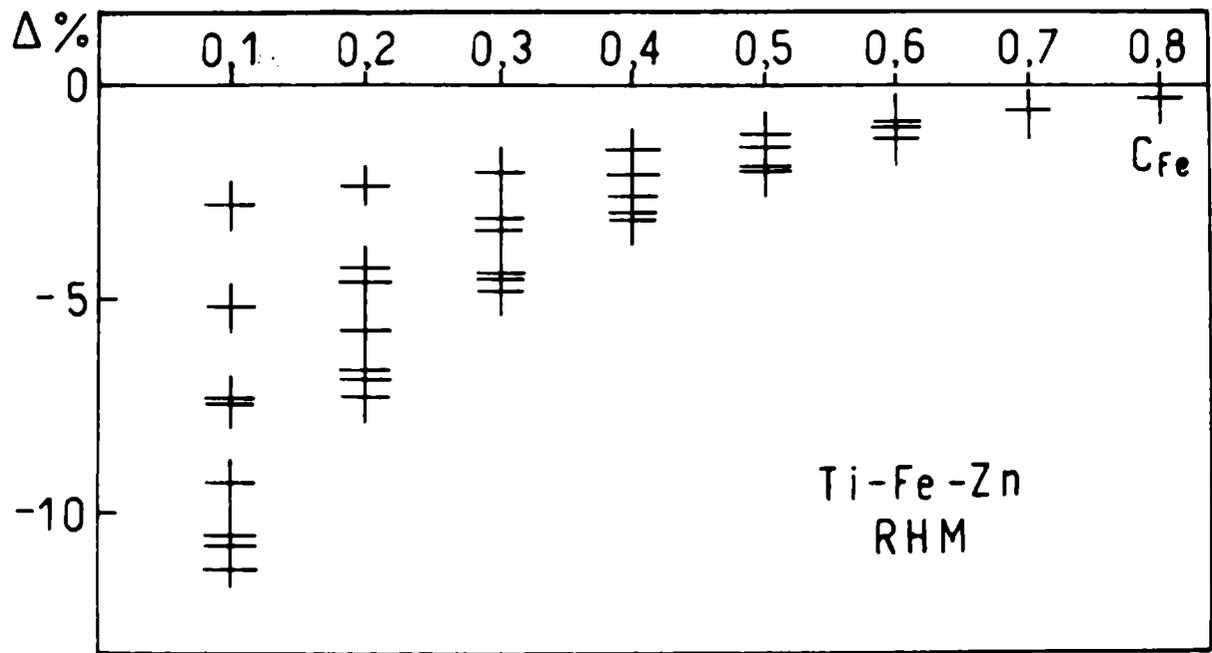


Figura 6.- Apartamientos porcentuales relativos de valores de concentraciones, calculadas con respecto a los valores de parámetros fundamentales para Ti-Fe-Zn

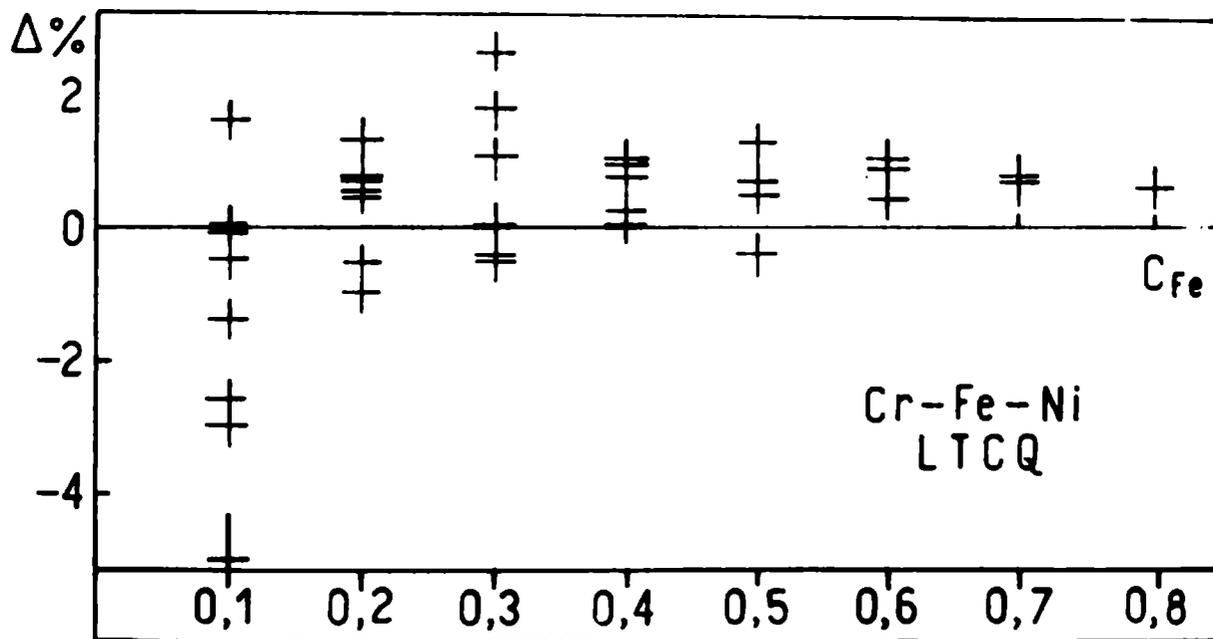
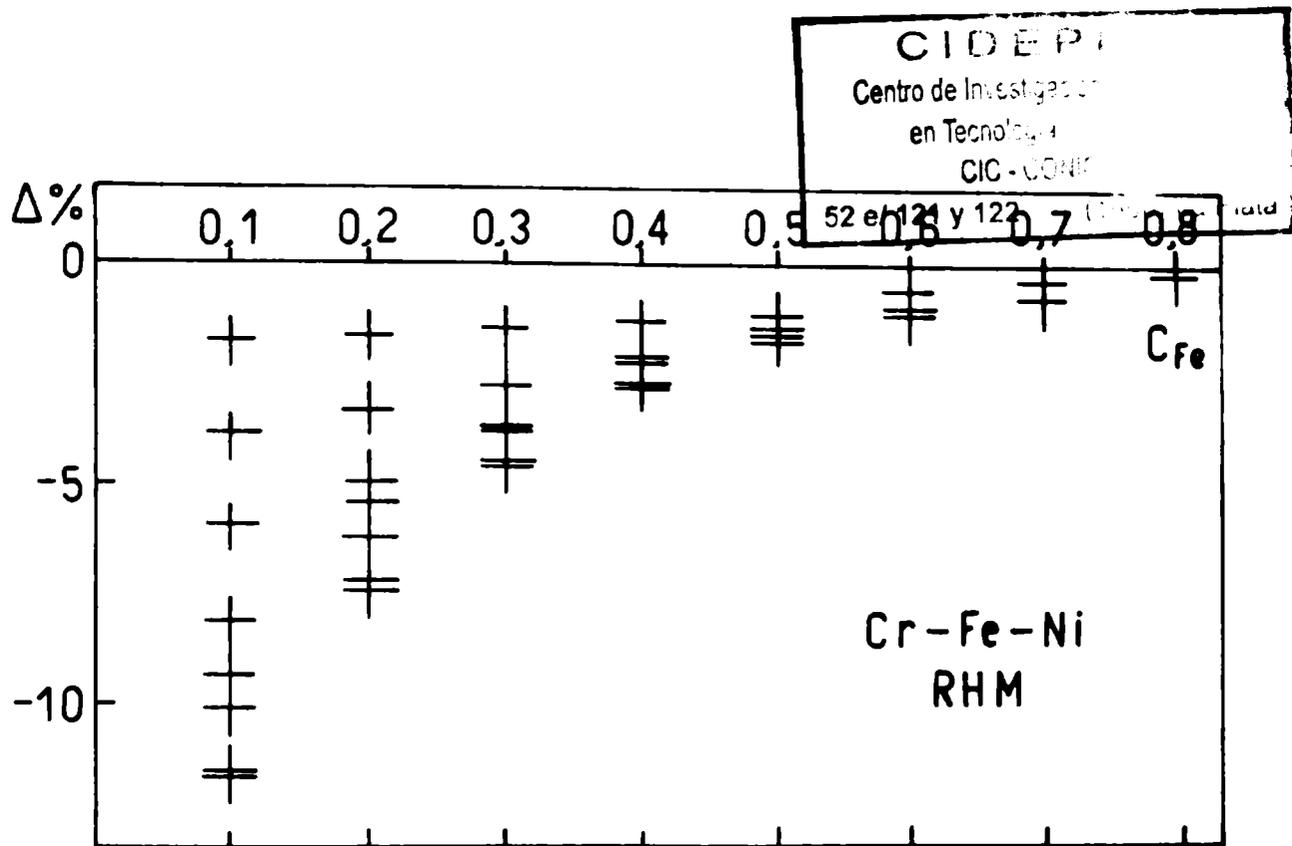


Figura 7.- Apartamientos porcentuales relativos de valores de concentraciones, calculados con respecto a los valores de parámetros fundamentales para Cr-Fe-Ni

---

## CONCLUSIONES

---

Los ejemplos presentados plantean una inquietud valedera sobre las extensiones propuestas en la literatura, las que parten de muestras binarias, para obtener las ecuaciones de sistemas multi-componentes.

Por un lado el modelo R-H y sus extensiones se basan en el hecho de que todas las interacciones entre elementos son binarias, pero el procedimiento para tenerlas en cuenta en la ecuación de la curva de calibración no refleja esa intención.

Por otro lado, la propuesta semiempírica de Claisse-Quintín, en la que se agrega un término con los productos cruzados en concentraciones, produce una significativa mejora en los ajustes, tanto a datos de experimentos, publicados en la literatura, como a los valores numéricos obtenidos de parámetros fundamentales, que se presentan en este trabajo. Con esta modificación se logra resolver el problema para muestras ternarias. Aplicar ese mecanismo de extensión a muestras de más elementos implica que siempre será necesario poseer patrones del mismo número de elementos que la muestra bajo análisis, lo que lo hace de difícil tratamiento práctico.

De este trabajo se desprende que las ecuaciones empíricas actualmente en uso no contemplan de manera fundamentada los procesos físicos que ocurren en la muestra bajo análisis. En particular lo dicho anteriormente respecto a que las interacciones entre pares de elementos se debería reflejar en una curva de calibración que sólo se describiera con coeficientes binarios.

Es obvio que para una muestra de varios elementos, el tratar de obtener empíricamente una tal relación es una tarea imposible. El único camino que resta es recurrir a la ecuación teórica y de ella debería ser posible encontrar una expresión general para cualquier muestra multicomponente.

Las figuras 6 y 7 muestran gráficos de los apartamientos porcentuales de las concentraciones predichas en función de esas mismas concentraciones. Las cruces representan los apartamientos positivos (por exceso) o negativos (por defecto) entre los valores de concentraciones obtenidas iterativamente por los modelos de CQLT o R-HM y parámetros fundamentales, respectivamente. Se graficaron sólo concentraciones obtenidas de estos modelos por ser los que más se aproximan a la curva teórica de parámetros fundamentales.

Sobre cada concentración, los puntos que se representan en sentido vertical provienen de las interacciones con los modelos an-

teriores al suponer muestras de composiciones diferentes en los otros dos elementos, pero de composición constante en el elemento de interés (35 muestras).

Estas figuras se corresponden con las figuras 3 y 4 respectivamente, en el sentido que se representa el mismo elemento y la misma muestra. El elemento de interés en ambos casos es el elemento de número atómico intermedio y esto es debido a que las mayores fluctuaciones ocurren siempre en dicho elemento.

#### AGRADECIMIENTO

Los autores agradecen a la Dra. Dora V. de Leyt (CNEA) por sus valiosas sugerencias respecto a la presentación de resultados y al Dr. Kurt Heinrich (NBS) por las detalladas explicaciones respecto al algoritmo desarrollado por él.

---

#### REFERENCIAS

---

- (<sup>1</sup>) Sherman, J.- Spectrochimica Acta, 7, 283, 1955.
- (<sup>2</sup>) Shiraiwa, T. y Fujino, N. Jpn.- J. Appl. Phys, 5, , 1966.
- (<sup>3</sup>) Raspberry, S. D. y Heinrich, K. F.- Anal. Chem., 46, 81, 1974.
- (<sup>4</sup>) Rousseau, R. y Claisse, F.- X Ray Spectrometry, Vol. 3, 31, 1974.
- (<sup>5</sup>) Riveros, J. A. y otros.- An. Chemistry, 50, 1386, 1978.
- (<sup>6</sup>) Mainardi, R. T. y otros.- X Ray Spectrometry, Jan. 1982.
- (<sup>7</sup>) Rubio, M. y Mainardi, R. T.- Aspectos numéricos de la fluorescencia terciaria. Com. Inv. Científ. Bs. Aires, Resúmenes III Seminario de Análisis por Técnicas de Rayos X, 189, 1981.
- (<sup>8</sup>) Powell, M. J. D.- Computer Journal, 7, 155, 1964.



UN MODELO DE EMPAQUETAMIENTO DE  
PARTICULAS DE PIGMENTO EN PELICULAS DE PINTURA

R. C. CASTELLS\*, J. F. MEDA\*\*, J. J. CAPRARI\*\*\* Y M. DAMIA

- \* Profesional Principal de la CIC; Responsable del Area Cromatografía del CIDEPINT.
- \*\* Profesional Adjunto del CONICET; Sector Computación del CIDEPINT
- \*\*\* Investigador Independiente del CONICET; Responsable del Area Propiedades Protectoras de Películas de Pinturas del CIDEPINT.



---

## SUMMARY \*

---

Dry film densities are determined by hydrostatic weighing: metallic panels are successively weighed in air and immersed in water, without and with the dry film deposited on both of their faces.

The method is rapid, precise (0.25% percent standard deviation for a given formulation), requires no sophisticated apparatus, and the measurements are performed on real films, applied onto the support surface for which the formulation was projected. The only obvious limitation is imposed by the eventual hygroscopicity of the film.

The experiments were conducted on formulations containing zinc, zinc oxide, or aluminium as pigment. A mixture 10:1, weight by weight, of chlorinated rubber (20 cp) and chlorinated paraffin (42% chlorine) was used as the binder in the three cases. The solvent mixture, composed by equal volumes of benzene and toluene, was chosen so as to obtain dry-to-touch times longer than 15 minutes for 50 micrometers of film thickness. The application was performed by brushing on both faces of 60 mm x 30 mm x 1.5 mm stainless steel panels; each preparation was applied on fifteen panels.

Density results are interpreted by means of a packing model that predicts the existence of two characteristic points: the CPVC, defined by Asbeck and Van Loo in 1949, and a point of maximum film porosity here designated as CPVC\*.

At any PVC value each particle carries a layer of adsorbed binder. At the CPVC the particles have attained the condition of maximum approach; the adsorption layer prevents particle-to-particle contacts, and all the voids are filled with binder. Above the CPVC part of the binder in the voids is substituted by air, but the adsorption layer remains unaffected. When the CPVC\* is reached all of the voids between particles are filled with air, and the adsorption layer thickness is equal to that at the CPVC. Further increments in the pigment concentration are made at the expense of the adsorption layer, whose thickness will lessen.

These two characteristic points define three regions in the plots of film density against PVC, with a different density-PVC relationship being applicable at each region: linear between  $PVC = 0$  and CPVC, non-linear between CPVC and CPVC\*, and quasi-linear above the CPVC\*. Equations for the calculation of the film density are deduced for each of the three regions. In order to a better localization of both characteristic points a method of linearization is proposed.

The behaviour of the formulations pigmented with zinc or with zinc oxide was in total agreement with the predictions of the model, and both characteristic points were evident. No CPVC\* point was

detected for paints containing aluminium. However, the plots of film density against PVC were markedly non-linear above the CPVC, in agreement with our model, and the experimental points fell on the plot drawn by means of the equation deduced from it. The absence of CPVC\* can perhaps be attributed to the formation of a very thin adsorption layer on the aluminium surface; the CPVC\* probably exists, but at a very high PVC value, experimentally unattainable

---

\* Castells, R. C., Meda, J. F., Caprari, J. J. & Damia, M.- Packing model of pigment particles in paint films. CIDEPINT-Anales, 1983, 95-117.

---

## INTRODUCCION

---

El extenso trabajo experimental realizado durante los últimos treinta años condujo al reconocimiento de la importancia de la relación entre los volúmenes de pigmento y de ligante, en las propiedades de la película de pintura.

Consecuentemente, la formulación en términos de relaciones en peso, usual durante los primeros períodos de la industria de la pintura, ha sido sustituida por relaciones de volúmenes. La más común de éstas es la concentración de pigmento en volumen (PVC), definida como:

$$\text{PVC} = \frac{V_p}{V_p + V_b} \quad (1)$$

donde  $V_p$  es el volumen de pigmento y  $V_b$  el volumen de ligante.

En 1949, Asbeck y Van Loo (<sup>1</sup>) demostraron la existencia de una concentración crítica de pigmento en volumen, que denominaron CPVC, por debajo y por encima de la cuál muchas de las propiedades físicas de la película de pintura mostraba cambios importantes.

El CPVC corresponde a la concentración de pigmento en volumen en la cual el ligante sólo alcanza para llenar los huecos existentes entre las partículas de pigmento.

El método propuesto por los autores citados para determinar dicho CPVC, se basa en medir el volumen de una "torta" obtenida por filtrado de una pintura diluída. Este método adolece del inconveniente de que el empaquetamiento de las partículas en una torta de filtrado puede ser muy distinto del que tiene lugar en la película seca, especialmente si se consideran partículas no esféricas. A este mismo tipo de error están sujetos los métodos basados en la absorción de aceite, incrementados por el hecho de suponer que cualquier tipo de ligante es equivalente al aceite usado (<sup>2</sup>).

Diversos cambios producidos en las propiedades de una película de pintura al variar el PVC pueden ser utilizados para determinar el CPVC (<sup>3</sup>, <sup>4</sup>).

La densidad es el parámetro más claramente asociado al CPVC y su medición ha sido llevada a cabo por dos procedimientos. El método propuesto por Cole (<sup>5</sup>) consiste en aplicar una película sobre una barra de tungsteno (metal de densidad mayor que el mercurio) y pesar el conjunto sucesivamente en aire y en mercurio. Pierce y Holsworth (<sup>6</sup>) determinan el volumen de películas forma-

das sobre placas metálicas forradas con teflon. Una vez secas, estas películas son retiradas y cortadas en piezas de 1 x 3 pulgadas y mediante un micrómetro se mide su espesor.

En el presente trabajo se determina la densidad de la película usando agua como medio de inmersión, lo que permite la determinación de este parámetro en condiciones análogas a las de servicio.

La única limitación obvia es impuesta por una eventual higroscopicidad de la película.

Los datos de densidad obtenidos para tres tipos de películas compuestas por diferentes combinaciones de ligante y pigmento son analizados en términos de un modelo que explica los cambios de densidad desde  $PVC = 0$  hasta  $PVC = 1$ .

Tanto el método presentado como los datos experimentales indican una relación no lineal entre densidad y PVC, por encima del CPVC y la aparición de un nuevo punto característico que ha sido denominado CPVC\*.

---

#### DESCRIPCION DEL MODELO

---

El primer punto característico en una curva de propiedades de una película versus PVC, es el correspondiente a  $PVC = 0$ , donde la película está formada sólo por ligante (figura 1, a). A partir de este punto y a medida que el pigmento se ha introducido en el sistema, una parte del ligante es fuertemente adsorbida sobre la superficie de las partículas de pigmento.

A lo largo de esta región (región I) el sistema puede ser imaginado como constituido por partículas de pigmento cubiertas por esta capa de adsorción, dispersadas en un medio de ligante libre (figura 1, b). Una suposición adicional de este modelo es que el espesor de esta capa de adsorción es independiente del tamaño de las partículas y del PVC, dependiendo sólo de las propiedades de la superficie del pigmento y de las características del ligante.

A medida que se incrementa el PVC, la distancia media entre partículas decrece hasta llegar al punto en que se alcanza el máximo empaquetamiento. Este es el segundo punto característico en la curva descrita, y corresponde al CPVC de Asbeck y Van Loo (figura 1, c). En este punto las partículas estarán en contacto a través de sus capas de adsorción y el ligante sólo alcanzará para llenar los huecos existentes entre ellas.

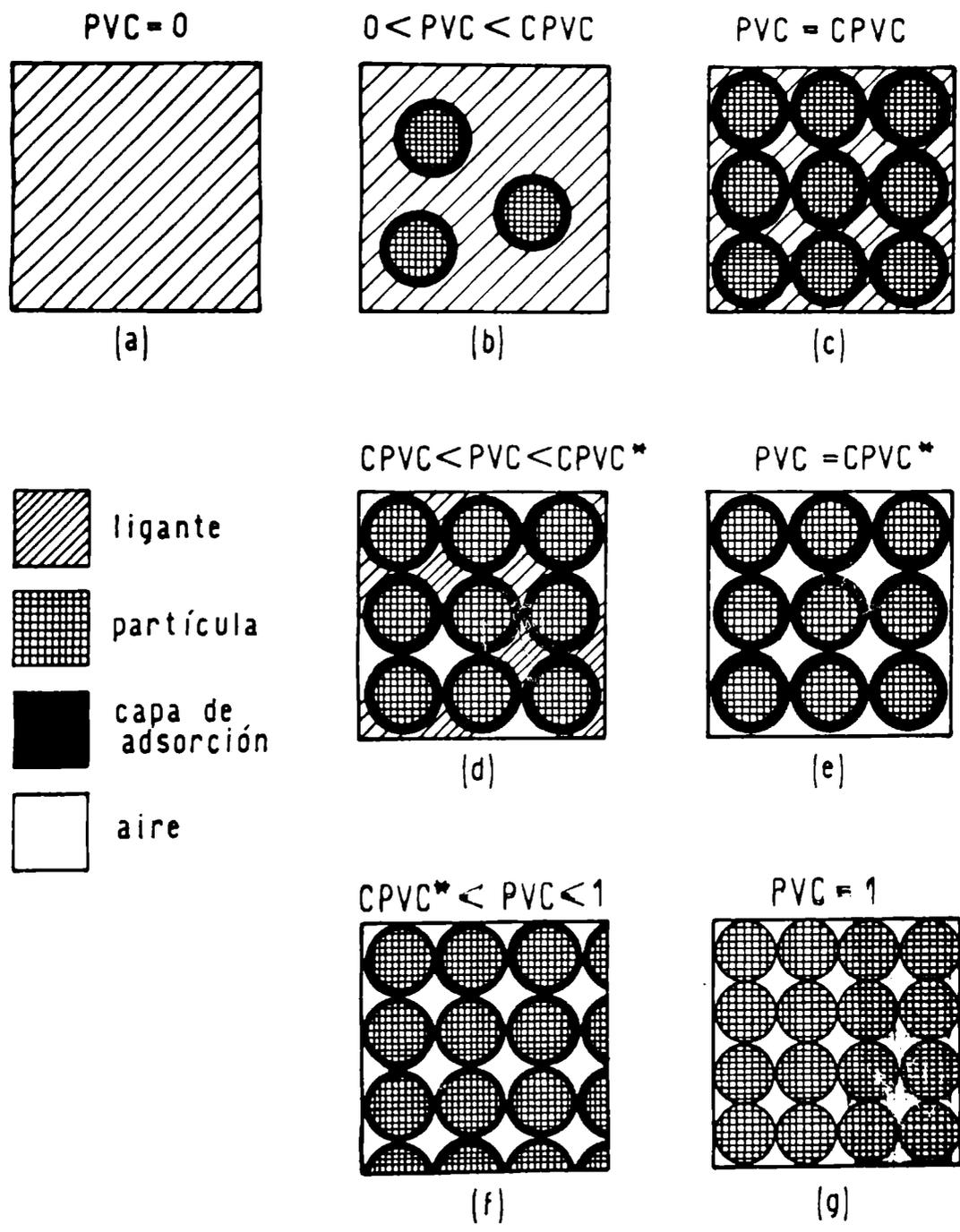


Figura 1

Esquema de las diferentes etapas en el empaquetamiento de partículas esféricas y homogéneas

La evidencia de la existencia de esta capa de adsorción se encuentra al comparar los CPVC determinados experimentalmente con las fracciones de empaquetamiento de partículas secas. En la literatura (7) se encuentran valores de CPVC entre 0,35 y 0,75, mientras que la mínima fracción de empaquetamiento correspondiente a partículas esféricas y de igual diámetro es 0,64. La existencia de valores de CPVC menores que la mínima fracción de empaquetamiento, sólo puede explicarse por la existencia de una capa de adsorción que evita el contacto entre las partículas. Como consecuencia, la fracción de empaquetamiento de la película es menor que la correspondiente al pigmento sólo.

Los incrementos del PVC por encima del CPVC no pueden traducirse en una mayor aproximación de las partículas, por lo que el sistema carecerá de suficiente ligante como para llenar completamente los huecos interparticulares, y esta diferencia de volumen será ocupada por aire. La aparición de esta nueva fase del sistema caracteriza su ingreso en la región II (figura 1, d).

Una nueva suposición de ese modelo es asumir que el espesor de la capa adsorbida no se modifica a lo largo de esta región y que los incrementos de la porosidad con el aumento del PVC son realizados exclusivamente a expensas del ligante libre interparticular.

Cuando todos los huecos entre partículas se encuentran llenos de aire y todo el ligante del sistema esté en la capa de adsorción, se habrá alcanzado el tercer punto característico, en lo sucesivo denominado CPVC\* (figura 1, e). De acuerdo con los supuestos del modelo, la capa de adsorción de este punto será idéntica a la correspondiente al CPVC.

Los futuros incrementos en el PVC tendrán lugar a expensas de esta capa, cuyo espesor decrecerá con cada aumento de PVC; la película ha entrado en la región III (figura 1, f).

En toda esta zona, la porosidad se mantendrá prácticamente constante, ya que su máximo valor fue alcanzado en el CPVC\*. Esta región, teóricamente, termina en PVC = 1, el cuarto punto característico del sistema, donde este raramente existirá bajo la forma de una película (figura 1, g).

---

#### DENSIDAD DE PELICULA EN FUNCION DEL PVC

---

En diferentes puntos de este capítulo y al efecto de una mejor visualización, se hará referencia a un sistema ideal. Este sis-

tema ideal estará constituido por partículas esféricas y de diámetro uniforme  $d$ , distribuidas de acuerdo a un ordenamiento cúbico. La adición de ligante no modificará la distribución espacial de las partículas, pero estas se encontrarán ahora cubiertas por una capa de adsorción de un espesor uniforme  $a$ .

Debe advertirse que los sistemas de interés práctico pueden encontrarse alejados de este sistema ideal; un doble paréntesis en el número correspondiente a una ecuación significará que la misma sólo es válida para este sistema ideal.

La fracción de empaque del pigmento será simbolizada  $\Phi'$  y es definida como:

$$\Phi' = V_p / V \quad (2)$$

donde  $V$  es el volumen total del sistema.

En el caso particular de un film compuesto sólo por pigmento,  $\Phi' = \Phi$ .

Para un sistema ideal y en base a consideraciones geométricas elementales, es posible escribir:

$$\Phi = \frac{n^3 (\pi d^3/6)}{(n d)^3} = \frac{\pi}{6} \quad (3)$$

$$\Phi' = \frac{n^3 (\pi d^3/6)}{\{n (d+2a)\}^3} = \Phi \left( \frac{d}{d+2a} \right)^3 \quad (4)$$

La masa de la película puede expresarse como:

$$m = V_p \rho_p + V_b \rho_b = (V_p + V_b) \{ \rho_b + (\rho_p - \rho_b) \text{PVC} \} \quad (5)$$

donde:

$\rho_b$  es la densidad del ligante puro, y  
 $\rho_p$  es la densidad (verdadera) del pigmento

Combinando las ecuaciones (2) y (5) es posible obtener una expresión general para la densidad de la película  $\rho$ :

$$\rho = \frac{\Phi'}{\text{PVC}} \{ \rho_b + (\rho_p - \rho_b) \text{PVC} \} \quad (6)$$

Variaciones del cociente  $\Phi'/\text{PVC}$  explican las diferencias en las relaciones entre  $\rho$  y PVC en las diversas regiones del sistema

que se han descrito en la sección anterior.

$$PVC = 0$$

El resultado para el ligante puro es obvio:  $\rho = \rho_b$

Región I

$$0 < PVC < CPVC$$

En toda esta región el volumen de la película es ocupado por ligante y por partículas de pigmento; por lo tanto, de las ecuaciones (1) y (2) se deduce que:

$$\phi'_I = \frac{V_p}{V_b + V_p} = PVC \quad (7)$$

y la ecuación general de densidad (6) se reduce a:

$$\rho_I = \rho_b + (\rho_p - \rho_b) PVC \quad (8)$$

lo que indica una relación lineal entre  $\rho$  y PVC.

$$PVC = CPVC$$

Las consideraciones que llevaron a la ecuación (7) son aún válidas para este punto de transición y el valor de CPVC del sistema es igual a la fracción de empaque  $\phi'$  en este punto.

Para un sistema ideal de la ecuación ((4)) se deduce que:

$$CPVC = \phi \left( \frac{d}{d + 2a} \right)^3 \quad ((9))$$

Región II

$$CPVC < PVC < CPVC^*$$

Una vez que las partículas de pigmento se encuentran a la mínima distancia que permiten sus capas de adsorción, posteriores incrementos en la concentración de pigmento provocarán el desplazamiento del ligante por el aire. No obstante, el espesor de la capa de adsorción (y por consiguiente la distancia media entre partículas) se mantendrá constante. Consecuentemente, la fracción de empaquetamiento retendrá el valor obtenido en el CPVC, es decir:

$$\phi'_{II} = CPVC \quad (10)$$

Cuando esta expresión es introducida en la ecuación (6) se obtiene la relación entre la densidad de película y el PVC para la región II:

$$\rho_{II} = (\rho_p - \rho_b) CPVC + \frac{\rho_b CPVC}{PVC} \quad (11)$$

Esta expresión indica una caída no lineal en la densidad.

$$PVC = CPVC^*$$

Cuando todo el ligante interparticular ha sido sustituido por aire, todo el ligante presente en el sistema se encontrará en forma de capa de adsorción. Designando este volumen de ligante en el CPVC\* como  $V_c^*$  es posible escribir:

$$CPVC^* = \frac{V_p}{V_p + V_c^*} = \frac{1}{1 + \frac{V_c^*}{V_p}} \quad (12)$$

y para el sistema ideal:

$$\frac{V_c^*}{V_p} = \left( \frac{d + 2a}{d} \right)^3 - 1 \quad ((13))$$

Combinando las ecuaciones (12), ((13)) y ((9)) se obtiene:

$$CPVC^* = \frac{CPVC}{\phi} \quad ((14))$$

Región III

$$CPVC^* < PVC < 1$$

Cualquier incremento en la concentración de pigmento por sobre el CPVC\*, resultará en una disminución de  $V_c$ , el volumen de la capa adsorbida, un parámetro que hasta este punto fue considerado como una constante del sistema.

A lo largo de esta región:

$$\frac{\Phi'_{III}}{PVC} = \frac{V_p + V_c}{V} \quad (15)$$

Es posible tener una idea de la variación de este cociente en la región, considerándolo igual a la fracción de empaquetamiento de partículas cuyo diámetro es  $(d + 2a)$  y con una distribución de tamaño similar a la del óxido de cinc.

En la tabla I puede verse el cambio que se produce en la fracción de empaquetamiento como resultados de incrementos de diámetro de 1 y 2 unidades.

Los datos fueron generados por computación, utilizando el modelo de Lee (<sup>8</sup>), que permite calcular la fracción de empaquetamiento a partir de la distribución de tamaño de partículas.

La observación de los resultados expuestos en la tabla I hace evidente que grandes variaciones de espesor de capa (en una misma distribución), sólo producen pequeños cambios en la fracción de empaquetamiento. Por consiguiente puede considerarse que el cociente de la ecuación (15) se mantendrá prácticamente constante en esta región.

Este resultado, en conjunto con la ecuación general (6), predice para esta región un incremento prácticamente lineal en la densidad de la película.

Para el sistema ideal, usando la ecuación ((4)):

$$PVC = \frac{1}{1 + \frac{V_c}{V_p}} = \left( \frac{d}{d + 2a} \right)^3 = \frac{\Phi'_{III}}{\Phi} \quad ((16))$$

donde ahora  $a$  es un espesor decreciente.

Combinando este resultado con la ecuación (6):

$$\rho_{III} = \Phi \{ \rho_p + (\rho_p - \rho_b) PVC \} \quad ((17))$$

$PVC = 1$

Finalmente, en el último punto característico:

$$\phi' = \phi \quad \text{y} \quad \rho = \phi \rho_p$$

---

GRAFICOS LINEALIZADOS Y  
POROSIDAD DE PELICULA

---

Los gráficos de densidad vs PVC no son lineales en la región II. A menos que se disponga de un gran número de datos experimentales, la ubicación de los puntos característicos será dificultosa. Esta situación mejora linealizando los gráficos, lo que se consigue introduciendo la fracción en peso de pigmento,  $W_p$ :

$$W_p = \frac{\rho_p V_p}{m} = \frac{\rho_p V_p}{\rho V} = \phi' \frac{\rho_p}{\rho} \quad (18)$$

Los gráficos de  $\phi' = \rho W_p / \rho_p$  vs PVC tienen las siguientes características:

- 0 < PVC < CPVC      Recta con pendiente unitaria, ecuación (7).
- CPVC < PVC < CPVC\*      Recta paralela al eje de abscisas, que intercepta al eje de ordenadas en  $\phi' = \text{CPVC}$ , ecuación (10).
- CPVC\* < PVC < 1      Puede considerarse a los fines prácticos una recta con pendiente  $V_p + V_c / V \approx \phi$  (ecuaciones 15 y 16 respectivamente).

Como los valores extremos de  $\phi'$  y PVC son 0 y 1, este tipo de gráfico tiene la ventaja de estar normalizado.

La porosidad P de la película puede definirse como:

$$P = \frac{V_a}{V} = \frac{V - (V_p + V_b)}{V} = 1 - \frac{\phi'}{\text{PVC}} \quad (19)$$

donde  $V_a$  es el volumen de aire de la película.

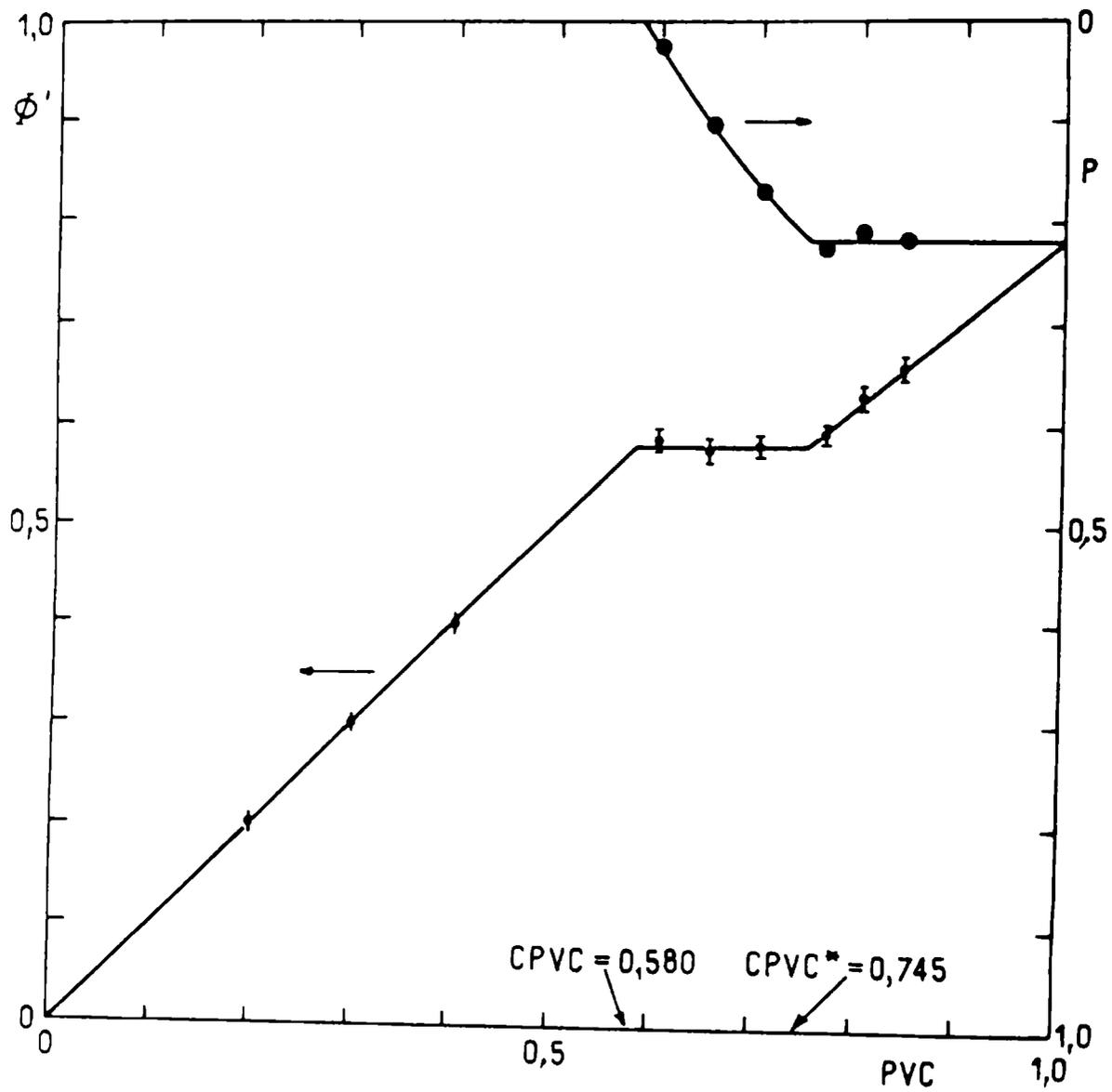


Figura 2

Gráfico linealizado de factor de empaquetamiento ( $\phi'$ ) y porosidad ( $P$ ) de la película en función del PVC, para partículas de cinc

**TABLA I**  
**VARIACION EN LA FRACCION DE EMPAQUETAMIENTO DE UNA DISTRIBUCION DADA DE PARTICULAS**  
**ESFERICAS CAUSADA POR UN INCREMENTO CONSTANTE EN EL DIAMETRO**  
**DE LAS PARTICULAS (Unidades arbitrarias)**

Distribución original		Incrementos en diámetro								
Fracción de volumen	Diámetro de partícula	Incremento = 1		Incremento = 2						
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
0,05	1		2	3	4	5	6	7	8	9
0,10	2		3	4	5	6	7	8	9	
0,20	3		4	5	6	7	8	9		
0,30	4		5	6	7	8	9			
0,20	5		6	7	8	9				
0,10	6		7	8	9					
0,05	7		8	9						
Fracción de empaquetamiento:		0,063	0,652	0,649						
Variación por ciento:		--	- 1,6	- 2,1						

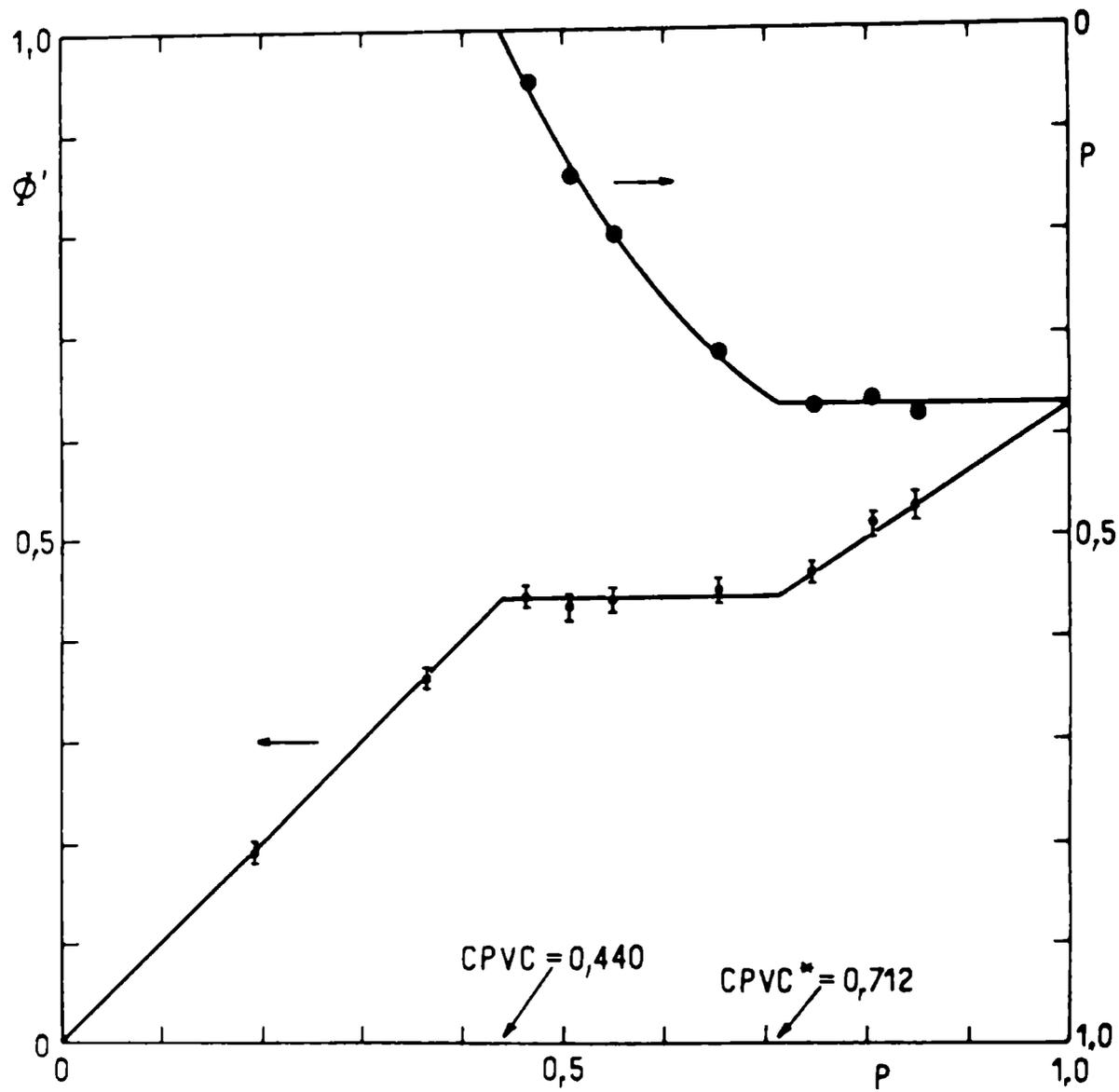


Figura 3

Gráfico linealizado de factor de empaquetamiento ( $\Phi'$ ) y porosidad ( $P$ ) de la película en función del PVC, para partículas de óxido de cinc

---

## PARTE EXPERIMENTAL

---

Se estudiaron tres pigmentos, elegidos en base a su importancia en formulaciones con alto contenido de sólidos.

Cinc, con partículas de forma nodular; óxido de cinc, con partículas aciculares; y aluminio, con partículas laminares.

En el caso del cinc, un análisis realizado en un equipo Sedi-graph 5000 (Micromeritis Instrument Co.) reveló la siguiente distribución en peso, para diámetros esféricos equivalentes: 15 % entre 1 y 5  $\mu\text{m}$ , 47 % entre 5 y 10  $\mu\text{m}$ , 33 % entre 10 y 15  $\mu\text{m}$  y 6 % entre 15 y 18  $\mu\text{m}$ .

Para el óxido de cinc se encontró la siguiente distribución: 75 % entre 1 y 3  $\mu\text{m}$ , 20 % entre 3 y 6  $\mu\text{m}$  y 5 % entre 6 y 10  $\mu\text{m}$ .

En el aluminio, la distribución, medida por microscopía, indicó: 90 % menores de 21  $\mu\text{m}$ , 6 % entre 21 y 42  $\mu\text{m}$  y 4 % entre 42 y 84  $\mu\text{m}$ .

Como ligante se empleó una mezcla 10:1, peso en peso, de caucho clorado grado 20 y parafina clorada 42 % de cloro. Como solvente se utilizó una mezcla por volúmenes iguales de tolueno y xileno, elegida a fin de obtener un secado al tacto de alrededor de 15 minutos, para películas de 50  $\mu\text{m}$  de espesor.

La preparación de la pintura se realizó mediante un dispersor Cowles, manteniendo constantes las siguientes condiciones: 20 minutos de agitación a 1250 rpm, con temperatura inferior a 40°C. Luego de un período de reposo de 48 horas, todas las formulaciones se ajustaron a la misma viscosidad mediante el agregado de la mezcla solvente ya mencionada.

Previamente a la aplicación, cada pintura fue agitada mecánicamente a 200 rpm durante 20 minutos. La aplicación se realizó a pincel sobre ambas caras de placas de acero inoxidable arenadas, de 30 x 60 mm por 1,5 mm de espesor. Las placas se mantuvieron en posición horizontal durante el secado. Para cada formulación se pintaron 15 placas.

---

## DETERMINACION DE DENSIDADES

---

El método de pesada hidrostática constituye un medio rápido y

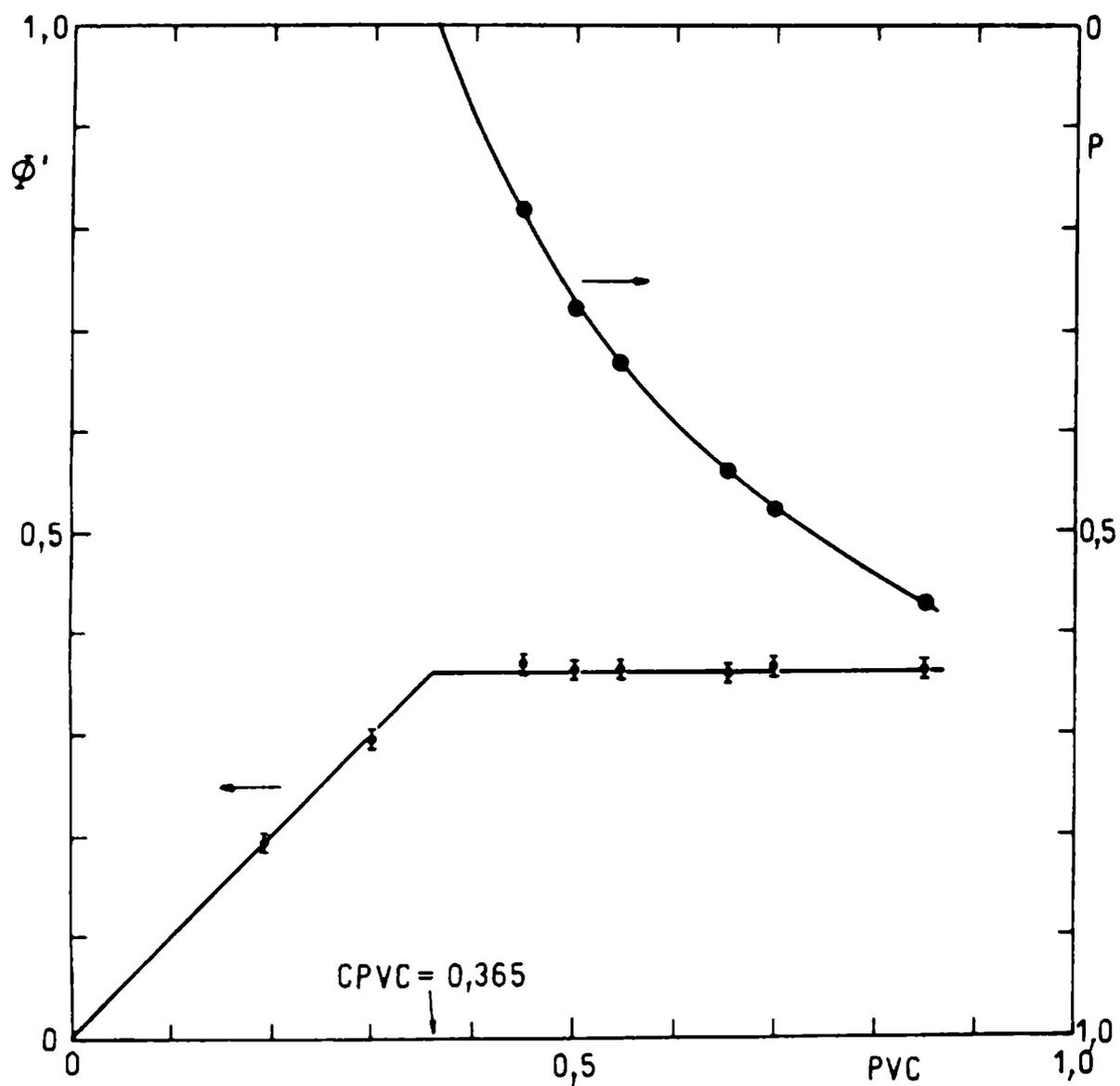


Figura 4

Gráfico linealizado de factor de empaquetamiento ( $\Phi'$ ) y porosidad ( $P$ ) de la película en función del PVC, para partículas de aluminio

eficiente para la determinación de densidades (9). En el caso de una película aplicada sobre la superficie de un panel metálico, la densidad del film responde a la siguiente ecuación:

$$\rho = \rho_W \frac{\Delta W_A}{\Delta W_A + \Delta W_W} \quad (20)$$

donde:

$\Delta W_A$  diferencia en peso entre el panel más la película y el panel sólo, en el aire.

$\Delta W_W$  diferencia en peso entre el panel más la película y el panel sólo, en el agua.

$\rho_W$  densidad del agua a la temperatura de trabajo.

Las pesadas fueron realizadas en una balanza Mettler H 20 que permite apreciar 0,01 mg.

No se notaron variaciones significativas en el peso de los paneles sumergidos en agua durante períodos de hasta 1 hora. Este hecho puede ser interpretado de dos maneras: o la penetración de agua en los huecos de la película es instantánea, o el agua no penetra en los huecos. Esta última explicación se estima que es la correcta, ya que la posibilidad de una penetración instantánea parece remota, dada la naturaleza hidrófoba del ligante.

La desviación típica porcentual de los resultados obtenidos para una formulación dada fue del 0,25 %, como máximo.

Las densidades de pigmento fueron medidas según la norma ASTM, método D 153, variante B. Los resultados para los pigmentos usados, expresados en  $\text{g.cm}^{-3}$  fueron 6,68 para el cinc, 5,37 para el óxido de cinc y 3,00 para el aluminio.

---

## RESULTADOS

---

En las figuras 2, 3 y 4 se muestran los gráficos linealizados correspondientes a películas pigmentadas con cinc, óxido de cinc y aluminio, respectivamente.

Las rectas correspondientes a las regiones I y II fueron trazadas según el criterio expresado en linealización de gráficos y pa-

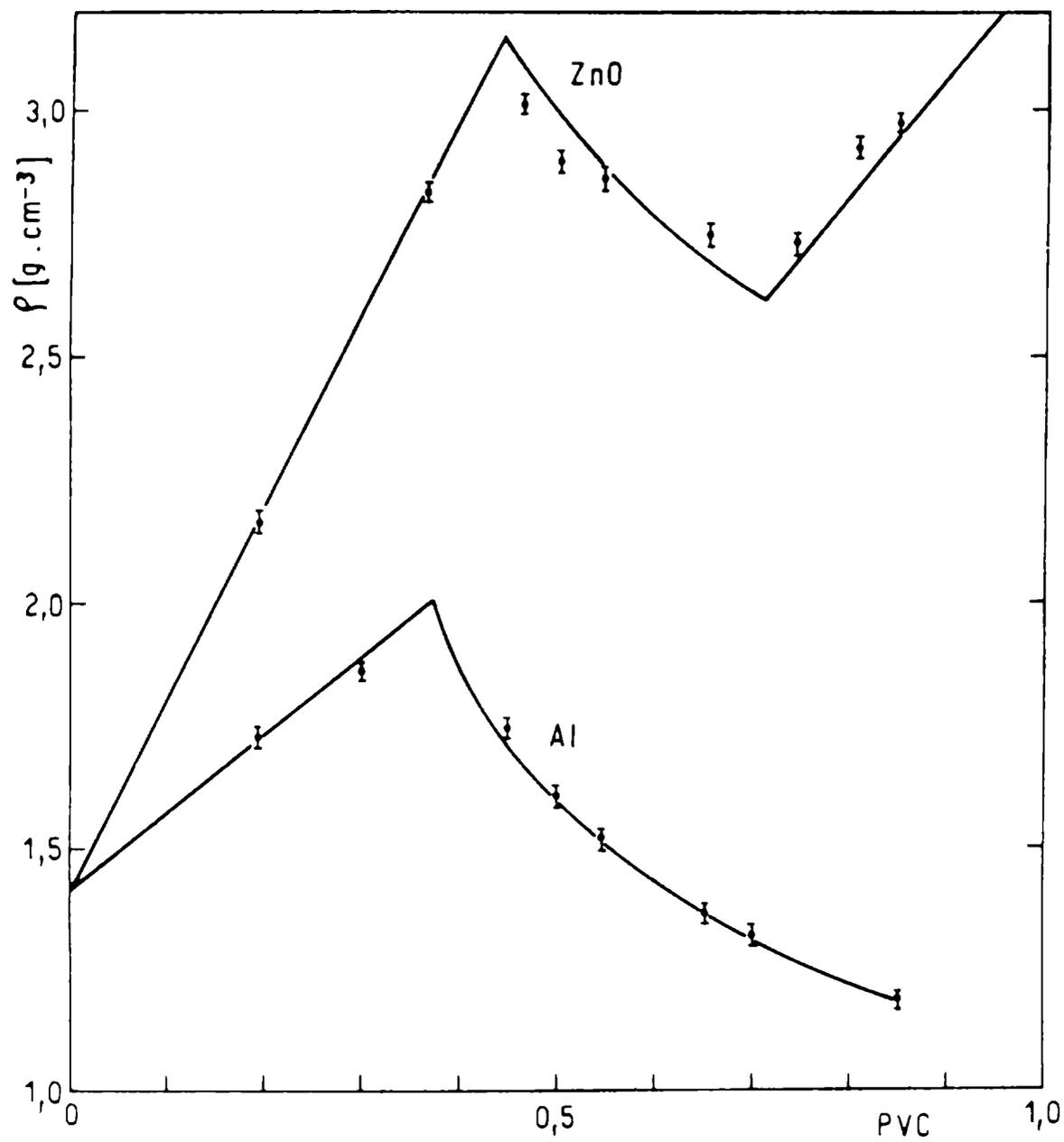


Figura 5

Densidad de la película en función del PVC, para películas pigmentadas con óxido de cinc y aluminio

ra la región III se supuso un sistema ideal. Las verticales en cada punto experimental representan el error que afecta cada determinación.

La porosidad fue calculada mediante la ecuación (19) y se encuentra graficada en las mismas figuras.

La figura 5 corresponde a una representación directa de los datos experimentales para películas con óxido de cinc y aluminio. Las líneas fueron dibujadas usando la ecuación (5) para la región I, la ecuación (11) para la región II y se asumió un sistema ideal para la región III.

Los valores necesarios de CPVC y CPVC\*, para su uso en las ecuaciones correspondientes, fueron tomados de los gráficos linealizados.

Puede observarse que las predicciones del modelo expuesto presentan un buen ajuste para las formulaciones con cinc u óxido de cinc y que el modelo ideal provee una buena concordancia con los datos experimentales en la región III.

El punto característico CPVC\* no fue detectado en películas con aluminio. Sin embargo se observa que el gráfico de densidad vs PVC es marcadamente no lineal para valores por encima del CPVC, coincidiendo los puntos experimentales con la curva prevista por el modelo mediante la ecuación (11).

La ausencia del CPVC\* puede tal vez atribuirse a que la capa de adsorción sobre las partículas de aluminio es muy delgada. El nuevo punto característico posiblemente existe, pero a valores muy altos de PVC, experimentalmente inalcanzables.

---

## CONCLUSIONES

---

La determinación de la densidad de película mediante pesada hidrostática constituye un método rápido y preciso para evaluar cambios en las propiedades de una película en función de su composición.

Los elementos requeridos para esta determinación son los corrientes en cualquier laboratorio y las determinaciones se llevan a cabo sobre la película aplicada a una superficie soporte para la cual se proyectó la formulación, en condiciones semejantes a las de servicio.

El empaquetamiento de las partículas se describe mediante un modelo simple, que predice la aparición de un nuevo punto carac-

terístico, designado CPVC\*, diferente del CPVC, y que debe presentarse a altas concentraciones de pigmento.

Los datos experimentales obtenidos para dos de los sistemas estudiados corroboran la existencia del CPVC\* y existen razones para justificar su ausencia en películas pigmentadas con aluminio.

Ambos puntos característicos (CPVC y CPVC\*) pueden ser localizados por medio de medidas de densidad y la labor se ve facilitada por el empleo de gráficos linealizados.

En el CPVC\* la película alcanza su máxima porosidad. A pesar de ser difícil prever cuáles van a ser las necesidades en el desarrollo futuro en tecnología de pinturas, la localización tal vez interese más en el presente con el objeto de formular lejos del CPVC\*.

Desde cualquier punto de vista, su introducción como un nuevo concepto en el empaquetamiento de partículas de pigmento es importante.

---

#### REFERENCIAS

---

- (<sup>1</sup>) Asbeck, W. K. and Van Loo, M.- Critical Pigment Volume Relationships. *Ind. Eng. Chem.*, 41, 1470, 1949.
- (<sup>2</sup>) Stieg, F. B.- Color and PVC. *Official Digest*, 28 (379), 692, 1956.
- (<sup>3</sup>) Patton, T. C.- *Paint Flow and Pigment Dispersion*. J. Wiley & Sons, New York, 1979.
- (<sup>4</sup>) Bierwagen, G. P. and Hay, T. K.- The Reduced Pigment Volume Concentration as an Important Parameter in Interpreting and Predicting the Properties of Organic Coatings. *Progr. in Org. Coat.*, 3, 281, 1975.
- (<sup>5</sup>) Cole, P. J.- Determination of Critical Pigment Volume Concentrations in Dry Surface Coatings Films. *J. Oil Col. Chem. Ass.*, 45, 776, 1962.
- (<sup>6</sup>) Pierce, P. E., Holsworth, R. M.- Determination of Critical Pigment Volume by Measurement of the Density of Dry Paint Films. *Off. Digest*, 37 (482), 272, 1965.
- (<sup>7</sup>) Bierwagen, G. P.- CPVC Calculations. *J. Paint Technol.*, 44 (574), 46, 1972.
- (<sup>8</sup>) Lee, D. I.- Packing of Spheres and its Effects on the Viscosi-

- ty of Suspensions. J. Paint Technol., 42 (550), 579, 1970.
- (<sup>9</sup>) Bauer, N.- Determination of Density. Physical Methods of Organic Chemistry. Vol. 1, Chap. III, Intersc. Publ., New York, 1945.



APLICACION DE LA PROGRAMACION LINEAL  
AL ANALISIS QUIMICO

J. F. MEDA\*, O. R. BATIC\*\* Y J. VILLORDO\*\*\*

- \* Profesional Adjunto del CONICET, Sector Computación del CIDE-PINT.
- \*\* Profesional Principal de la CIC, Area Ligantes Hidráulicos del LEMIT.
- \*\*\* Administración General de Obras Sanitarias Bs. Aires.

---

## SUMMARY \*

---

Chemical compounds determination, in an elementary analysis, admits a deterministic solution so that many equations as existing unknowns can be stated. Without this condition, since if there are more compounds in the sample than equations can be stated, the solution of the system depends on the knowledge about sample formation conditions and its corresponding processes.

The latter situation is quite common in two different fields: geology and the cement industry, where algorithms based on assumptions about sample formation parameters and system equilibrium curves have been stated. The application of these algorithms give the sample potential composition as in the Bogüe formula and its modifications, or in the geological calculus norms.

In the cement industry, the conditions under chemical reactions to produce clinker occur are maintained between the narrowest limits that technology permits, and in the case of geological samples, the condition that a sample could have supported have the variability of natural processes. In both cases, the results obtained using the corresponding algorithms sometimes differ considerably from the results of petrography and X ray diffraction analysis.

In such cases, that is when more compounds than equations exist and no order of reaction can be established, the system admits infinite solutions. However, if partial but reliable information exists within a given interval (i.e. semi quantitative data obtained from methods such as X ray diffraction, petrographic analysis, etc.) the range of solutions for the system is shortened because of the restrictions imposed by the partial information. Even if the real composition is unknown, it will certainly belong to this field of solutions, and the existence of an optimum solution can be stated and defined as: the most approximate composition to the real composition that can be obtained for a given uncertainty in the available information.

This optimum solution can not replace the real solution, but it is an alternative when no information about the sample is available.

If the optimum composition alternative is accepted, the problem can be solved using Operational Research techniques. This part of the mathematics was developed during the World War II to cover the needs of scientific weapons and military operations evaluation and gave origin to powerful methods of analysis, applicable to several fields.

*The chemical compounds determination problems can be treated with linear programming techniques employed previously in military operations optimization.*

\* Meda, J. F., Batic, O. R. & Villordo, J.- Linear programming applied to chemical analysis. CIDEPINT-Anales, 1983, 119-130.

---

## INTRODUCCION

---

La determinación de compuestos químicos, a partir de un análisis elemental, admite una solución determinística, en la medida que puedan plantearse tantas ecuaciones como incógnitas existan. Si no se da esta condición, es decir que existen en la muestra más compuestos que las ecuaciones que se planteen, la solución del sistema depende del conocimiento de las condiciones de formación de la muestra y de los procesos correspondientes a dicho génesis.

Esta última situación es bastante común en dos campos, el geológico y la industria del cemento. En ellos esta situación se soluciona mediante algoritmos de cálculo, basados en suponer conocidos una serie de parámetros de formación de la muestra y las curvas de equilibrio del sistema. La aplicación de estos algoritmos da como resultado la composición potencial de la muestra, como en el caso de las fórmulas de Bogué y de las normas de cálculo geológico.

En la industria del cemento las condiciones en que se desarrollan las reacciones químicas que dan lugar al clinker, se mantienen controladas dentro de los rangos más estrechos que permite la tecnología. En el caso de las muestras geológicas, las condiciones a que pueden haber estado sometidos los compuestos originales tiene la variabilidad de los procesos naturales, y en muchas oportunidades los resultados obtenidos mediante el cálculo según los algoritmos correspondientes y los resultados del análisis petrográfico y por difracción de rayos X difieren sustancialmente.

En estos casos, es decir cuando existen más compuestos que las ecuaciones que puedan plantearse y el uso de algoritmos basados en consideraciones químicas no rinde soluciones coherentes, el sistema admite infinitas soluciones. No obstante, si se posee información parcial pero confiable dentro de un determinado intervalo, (p.ej. datos semicuantitativos provenientes de métodos tales como difracción de rayos X, métodos petrográficos, etc.), el espacio de soluciones del sistema es ahora acortado por las restricciones impuestas por esta solución parcial. La solución real pertenecerá a ese campo de soluciones y no será posible conocerla, pero sí es posible plantear la existencia de una *solución óptima* que puede definirse como *la composición más aproximada a la composición real, que puede obtenerse para una dada incerteza en la información disponible*. Esta solución óptima no puede reemplazar a la solución real, pero es la alternativa a no disponer de ninguna información respecto a una muestra.

Si se acepta la alternativa de la composición óptima, el problema puede encararse utilizando técnicas provenientes de la investigación operativa. Este campo de la matemática se desarrolla fundamentalmente durante la Segunda Guerra Mundial, ante la necesidad de evaluar armas y operaciones militares con rigor científico. Con este motivo se crearon poderosos métodos de análisis aplicables a los campos más diversos.

---

## TEORIA

---

Un programa lineal puede definirse como un conjunto de ecuaciones o desigualdades lineales que describen un sistema, en los cuales las variables sólo pueden adoptar valores mayores que cero; este conjunto de ecuaciones o desigualdades conforma las restricciones o los objetivos del sistema. Existe una función habitualmente llamada Z o función económica, que es la que se desea maximizar o minimizar; es decir que si se tiene un sistema descrito por m desigualdades o desigualdades con n variables que se representan como

$$\sum_{j=1}^n a_{ij} x_j \delta b_i \quad \text{con } i = 1, 2, \dots, m$$

donde  $\delta$  representa

$$>, <, \geq, \leq \text{ ó } =$$

y una función objetivo o función económica

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

que es lo que se desea maximizar o minimizar. Pueden condicionarse los valores de x a límites que pueden notarse, como

$$LI_j \leq x_j \leq LS_j$$

donde:  $LI_j$  y  $LS_j$  son los límites inferior y superior de  $x_j$ .

Cualquier límite de cualquier variable puede ser infinito pero no ambos.

### *Algoritmo de cálculo*

Los métodos de resolución de un programa lineal provienen del método simplex creado por Dantzig en 1947 y difundido en 1951

(<sup>1</sup>); a partir de este trabajo se han desarrollado gran cantidad de variantes del mismo. La descripción de algoritmos de cálculo para la solución de programas lineales no se incluye, ya que no corresponde al tema de este trabajo y además existe suficiente bibliografía sobre métodos de resolución (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>, <sup>3</sup>, <sup>4</sup>).

El programa utilizado permite la resolución de un programa lineal, con 20 variables y 20 constantes, para una memoria central de 16 kbytes, requiriendo aproximadamente 1 kbyte adicional para cada variable y constante extra.

El programa contiene las opciones de maximización y minimización y la salida provee el valor del funcional (en caso de que haya una solución factible), los valores de las variables hallados y de las constantes adoptadas.

### *Ejemplo de aplicación*

Supóngase el análisis químico de un clinker, como el que puede verse en la tabla I.

TABLA I

Oxido	%	Moles por 100 g	Límites supuestos	
			Mínimo	Máximo
CaO	68	1,2125	1,2064	1,2185
SiO <sub>2</sub>	23	0,3959	0,3939	0,3949
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6	0,5880	0,5851	0,5909
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	0,01878	0,01869	0,01887
Total de moles		1,6859	1,6775	1,6943

Los valores porcentuales se han pasado a moles por ser la unidad química con que se trabajó; se ha supuesto un error real en la determinación de los óxidos, que se indica a título de ejemplo.

En la tabla II se presentan los compuestos que se supone han sido determinados por alguna de las técnicas descritas anteriormente y el rango en que presumiblemente se encuentran.

De esta forma pueden plantearse las inecuaciones correspondientes. Por ejemplo:

$$1) \quad x_1 + x_2 \leq 0,3979$$

$$2) \quad x_1 + x_2 \geq 0,3939$$

que corresponde a la línea 1 de la tabla III, e indica que la cantidad total de  $\text{SiO}_2$ , proveniente de  $3 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$  y de  $2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$  será mayor o igual al límite inferior del análisis<sup>2</sup>(1) y será también menor o igual que el límite superior (2).

TABLA II  
Especies químicas

Variable	Composición	Análisis semicuantitativo	
		Límite inferior	Límite superior
$x_1$	$3 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$	0,2	0,3
$x_2$	$2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$	0,1	0,2
$x_3$	$3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	0,2	0,5
$x_4$	$4 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	0,1	0,3
$x_5$	$\text{CaO}$	0,01	0,1
$x_6$	$5 \text{ CaO} \cdot 3 \text{ Al}_2\text{O}_3$	0,0005	0,002

La ecuación correspondiente a la fila 5 responde al hecho que el total de moles de cualquier óxido ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) no debe superar el límite superior del total de moles disponibles ni ser inferior al mismo.

La función objetivo (fila 6) toma una forma similar, ya que se intenta que el total de moles empleados sin discriminación del óxido, que cumpla con las restricciones impuestas, sea el máximo posible.

Es de hacer notar que *también vale la intención minimizar*.

Esta aparente contradicción entre los objetivos está dada por las características del problema, ya que puede plantearse de dos formas distintas que responden a dos preguntas válidas:

1) ¿Cuál es la cantidad mínima de moles de cualquier óxido a emplear para formar los compuestos  $x_1, x_2, \dots, x_6$ , teniendo en

TABLA III

	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	CaO	$5\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$	Máx. Mín.
$\text{SiO}_2$ .....	1	1	0	0	0	0	0,3 0,3
CaO.....	3	2	3	1	1	5	Máx. 1,2 Mín. 1,2
$\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	0	0	1	1	0	3	Máx. 0,0 Mín. 0,0
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ .....	0	0	0	1	0	0	Máx. 0,1 Mín. 0,0
Total de moles de cualquier óxido.....	4	3	4	6	1	8	Máx. 1,6 Mín. 1,6
Funcional.....	4	3	4	6	1	8	

cuenta las restricciones químicas y de análisis que figuran en la tabla III?

2) ¿Cuál es la cantidad máxima, teniendo en cuenta las mismas restricciones del punto anterior?

Es evidente que la solución para la maximización y para la minimización deben coincidir, pero no siempre ocurre así. Ello se debe a que con la información disponible no se puede obtener una única solución óptima. No obstante esta previsión teórica, el caso que se ejemplifica tiene una solución única y esta se presenta en la tabla IV.

TABLA IV  
Cálculo del programa lineal

Variable	Valor	Restricción en las variables	
		Límite inferior	Límite superior
$x_1$	0,2324	0,20	0,30
$x_2$	0,1614	0,10	0,20
$x_3$	0,0331	0,02	0,05
$x_4$	0,0188	0,01	0,03
$x_5$	0,0100	0,01	0,10
$x_6$	0,002	0,0005	0,002

Valor del funcional en maximización y minimización: 1,6859

En muchos casos es posible rever estas soluciones aplicando criterios químicos que permitan, después de un primer cálculo, modificar algunas restricciones. Por ejemplo, puede suponerse que alguno de los óxidos determinados se encuentra en un rango más estrecho o que la relación entre las cantidades de los compuestos obtenidos sugiere un cambio en las tolerancias adjudicadas a las variables. De esta manera puede plantearse la interacción entre la solución puramente matemática y el criterio químico.

En todos los casos el valor del funcional indicará la cantidad máxima de moles que explican los valores de las variables y al minimizar el funcional indicará la cantidad mínima. Entonces

la diferencia en el valor del funcional en los casos de maximización y de minimización, sugerirá cuan apartado se está de una solución óptima, y la cantidad máxima de moles (valor del funcional en maximización) y la cantidad mínima (valor del funcional en minimización) deben coincidir. Si se desea, puede crearse un parámetro que indique cuan cerca se está de una solución óptima; por ejemplo:

$$A = 2 \frac{F_{M\acute{a}x} - F_{M\grave{i}n}}{M_{M\acute{a}x} + M_{M\grave{i}n}}$$

dónde:

$F_{M\acute{a}x}$  es el valor del funcional en maximización  
 $F_{M\grave{i}n}$  es el valor del funcional en minimización  
 $M_{M\acute{a}x}$  es la cantidad máxima de moles a explicar  
 $M_{M\grave{i}n}$  es la cantidad mínima de moles a explicar

Cuando la solución sea dual, el parámetro A valdrá 0 y los valores mayores que 0 indicarán el grado de incerteza respecto de la solución óptima.

En la tabla IV puede verse la solución propuesta por el programa para el caso anterior, pero habiéndose eliminado las tolerancias correspondientes al análisis químico, es decir que es considerado como exacto.

El ejemplo descrito sugiere la posibilidad de aplicar esta técnica a los más diversos casos de análisis donde exista información incompleta en un grado tal que no permita obtener una solución exacta por las vías clásicas.

---

## CONCLUSIONES

---

La técnica de programación lineal puede solucionar problemas de cálculo de compuestos a partir del análisis elemental, en los casos en que las condiciones del problema no permitan obtener los datos requeridos por otra vía. Si bien la solución obtenida generalmente diferirá de la exacta, esta solución, que se ha denominado óptima es la más cercana a la real que puede obtenerse con la información disponible y es la alternativa a no disponer de ninguna composición

En los casos en que la incerteza en los análisis elementales es grande, se pueden obtener dos soluciones: una que explica el máximo de moles que es posible formar y otra que explica el mínimo. Es importante el hecho de que la o las soluciones obtenidas puedan reverse y se pueda trabajar en una forma interactiva, conduciendo el cálculo con un criterio no sólo matemático sino también químico.

---

#### REFERENCIAS

---

- (<sup>1</sup>) Escuela de Investigación operativa. Curso de Técnicas Fundamentales de la Investigación Operativa.
- (<sup>2</sup>) Kaufmann, A.- Métodos y modelos en la investigación de operaciones. Ed. Secsa.
- (<sup>3</sup>) Dantzig, G.- Linear Programming and Extension. Princenton University Press, 1963.
- (<sup>4</sup>) Biles, W., Swain, J.- Optimization and Industrial Experimentation. J. Wiley & Sons.

PROPIEDADES TERMODINAMICAS DE SOLUCION Y ADSORCION DE  
HIDROCARBUROS EN PROPILENGLICOL POR CROMATOGRAFIA GASEOSA  
ESTUDIO COMPARATIVO CON OTROS SOLVENTES POLIHIDROXILADOS

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

Y M. R. DELFINO

- \* Profesional Principal de la CIC, Responsable del Area Cromatografía del CIDEPIINT.
- \*\* Investigador Adjunto del CONICET (CIDEPIINT-Facultad de Ciencias Exactas, UNLP).
- \*\*\* Investigador Asistente del CONICET (CIDEPIINT-Facultad de Ciencias Exactas, UNLP).



---

## SUMMARY \*

---

The retention volumes of eighteen hydrocarbons representative of different families and of acetone, diisopropyl ether and three chloromethanes were measured at four temperatures within the range 12-22°C on columns containing five different percentages of propylene glycol as the stationary phase.

The properties of propylene glycol as stationary phase are compared with those of other polyhydroxylated solvents (glycerol, ethylene glycol, diethylene glycol, triethylene glycol) and formamide. The most important difference is the small magnitude of the adsorption effects on propylene glycol. This difference cannot be explained exclusively in terms of positive deviations from the ideal solutions behaviour, as these are in propylene glycol almost as important as in the other solvents. An equation deduced by Eon and Guiochon, that takes into consideration differences between solute and solvent surface tension and molar surface areas is applied, and it is shown that the lower surface tension of propylene glycol can explain the experimental results.

There are very large differences between the experimental infinite dilution activity coefficients and those calculated by any of the several modifications of the regular solutions theory that take into consideration the existence of different types of intermolecular forces. The excess entropies of mixing are highly negative for all of these systems, evidencing a high degree of ordering in solution and inhibiting the application of any model originated from the regular solution model.

However, a very good correlation can be established between the experimental enthalpies of solution and the hydrocarbons solubility parameters for all of the solvents with the exception of glycerol. The results seem to point to a solution process in which the hydrocarbon molecules accommodate between the chains of the associated solvent without excessive disruption of hydrogen bonds. The solution results with glycerol are affected by larger errors than for the other solvents as a consequence of important adsorption effects. On the other side, the solution process seems to be more complex in glycerol, with alkanes and olefins probably inducing an increase in the solvent ordering, in the form postulated by Frank and Evans for water as a solvent for hydrocarbons.

The activity coefficient for diisopropyl ether is relatively high for a molecule carrying a functional group susceptible of strong interactions with propylene glycol, evidencing a

*very efficient hindering action of the bulky isopropyl groups. The behaviour of the three chlorinated methanes follows the trend expected from their respective acidities.*

---

\* Castells, R. C., Nardillo, A. M., Arancibia, E. L. & Delfino, M. R.- Solution and adsorption thermodynamics in propylene glycol by gas chromatography. A comparative study with other polyhydroxylated solvents. CIDEPINT-Anales, 1983, 129-151.

---

## INTRODUCCION

---

El uso de la cromatografía gaseosa para estudiar las propiedades termodinámicas de solución y adsorción de hidrocarburos en solventes polares ha sido comunicado en trabajos anteriores. Los solventes estudiados incluyen formamida (FA) (1), di y trietilenglicol (DEG, TEG) (2), etilenglicol (EG) (3) y glicerol (GLY) (4). Algunos de ellos son empleados en procesos petroquímicos de separación y los demás son potencialmente interesantes. La determinación de los coeficientes de actividad a dilución infinita de hidrocarburos de diferentes familias constituye una excelente medida para comparar sus selectividades y capacidades (5). Por otro lado estos solventes son los líquidos más estructurados, sólo superados por el agua, y el estudio termodinámico de sus mezclas con hidrocarburos puede ser de gran ayuda para entender las soluciones acuosas de no electrolitos, un tema de gran importancia biológica (6).

La retención cromatográfica en estos sistemas es el resultado de procesos simultáneos de partición y adsorción en la interfase gas-líquido. El volumen de retención neto por gramo de relleno ( $V_N^0$ ) puede entonces ser expresado por la ecuación de Martin (7):

$$V_N^0 = K_L V_L^0 + K_A A_L^0 \quad (1)$$

donde  $K_L$  es el coeficiente de partición líquido-gas y  $K_A$  es el coeficiente de adsorción en la interfase gas-líquido; el volumen de líquido es  $V_L^0$  y  $A_L^0$  es el área superficial del líquido, ambos expresados por gramo de relleno.

En el presente trabajo se informan los resultados obtenidos con 1,2-propanodiol (propilenglicol, PG) como fase estacionaria y una serie de hidrocarburos y un pequeño número de otras sustancias como solutos. El comportamiento de PG es entonces comparado con los correspondientes a otras fases estacionarias polares, en una tentativa para entender y sistematizar sus propiedades.

---

## EXPERIMENTAL

---

Los aparatos usados y el procedimiento seguido en las experiencias fueron iguales a los ya previamente descritos (1, 2).

Los volúmenes de retención fueron medidos a cuatro temperaturas en el rango 12-22°C. Se empleó nitrógeno de grado analítico como gas portador; se eligieron caudales en el rango 15/60 cm<sup>3</sup>/min, para obtener tiempos de retención adecuados.

El PG era Carlo Erba RS para cromatografía, purificado por percolación en una columna rellena con tamiz molecular 4 A. El producto así obtenido contenía 0,04 % de agua, determinada por el método de Karl Fischer. Los 23 solutos estudiados eran de origen diferente, todos con pureza mayor a 99 %, y fueron usados sin tratamiento.

El soporte sólido usado fue Chromosorb P 60/80, con lavado ácido. Las columnas fueron de acero inoxidable de 0,25" de diámetro interno y de dos longitudes: 25 cm para hidrocarburos aromáticos, n-nonano, acetona y cloroformo; y 50 cm para el resto de los solutos. Las características de las columnas son dadas en la tabla I. A fin de obtener constancia en los tiempos de retención las columnas debieron ser preacondicionadas con un pequeño caudal de nitrógeno, a temperatura ambiente, durante 24 horas. Una precolumna rellena con igual material al de la columna analítica fue empleada en todos los experimentos.

---

## RESULTADOS

---

Los volúmenes de retención netos,  $V_N$ , fueron calculados a partir de la expresión:

$$V_N = F^{\circ} j t'_R \quad (2)$$

donde  $F^{\circ}$  es el caudal a la temperatura de la columna y a la presión de salida,  $j$  es el factor de corrección por compresibilidad del gas portador de James-Martin, y  $t'_R$  es el tiempo de retención ajustado. Los valores experimentales obtenidos en cada columna fueron correlacionados por medio de ecuaciones del tipo:

$$\ln V_N = - \Delta H_s / RT + \text{constante} \quad (3)$$

donde el significado de  $\Delta H_s$ , el calor de sorción, depende del mecanismo de retención operante en cada sistema. Los valores experimentales e interpolados de  $V_N$ , diferían en 0,7 % como máximo. Los solutos en estudio exhiben dos tipos diferentes de comportamiento, como lo revelan los gráficos de  $V_N^{\circ}$  versus porcentaje de fase estacionaria. Alcanos, olefinas, éter di-isopropílico y etil-ciclohexano son

retenidos por partición y adsorción en la interfase gas-líquido, disminuyendo la contribución por adsorción en la secuencia mencionada. La retención para el resto de los solutos puede ser explicada, dentro del error experimental, exclusivamente en términos de disolución en la fase estacionaria.

Los coeficientes de partición y adsorción, para los solutos adsorbibles, fueron obtenidos de las pendientes de las rectas que relacionan  $V_N^0/A_L^0$  con  $V_L^0/A_L^0$  y  $V_N^0/V_L^0$  con  $A_L^0/V_L^0$ , respectivamente.

La estimación de  $A_L^0$  fue detallada en una publicación previa (1) y los valores de  $V_L^0$  fueron calculados usando la compilación de datos de Riddick y Bunger (8) para la densidad del PC a diferentes temperaturas. Los valores de  $K_L$  y  $K_A$  a la temperatura media del rango experimental (17°C) se dan en la segunda columna de las tablas II y III, junto con sus intervalos de confianza del 95 % computados a partir de los desvíos standard de las pendientes.

En los casos de solutos retenidos exclusivamente por disolución en la fase estacionaria, se calculó un coeficiente de partición para cada columna por medio de la relación  $K_L = V_N^0/V_L^0$ . Los valores de  $K_L$  para estos solutos aparecen en la segunda columna de la tabla II y son los promedios de experiencias sobre cinco columnas, junto con los intervalos de confianza del 95 % computados de los desvíos standard.

Las entalpías molares standard de solución,  $\Delta H_k^0$  dadas en la tabla II, fueron calculadas siguiendo las propuestas de Meyer (9) y corresponden a la transferencia de un mol de soluto desde una fase vapor ideal a la presión de 1 atm a una solución hipotética de fracción molar unitaria, que obedece a la ley de Henry. La precisión de las entalpías de solución fue estimada según lo describe Castells (10) en el caso de solutos retenidos por mecanismos mixtos y de los desvíos standard de las pendientes de los gráficos de  $\ln K_L$  versus  $T^{-1}$  para los solutos retenidos exclusivamente por partición. Los calores latentes de condensación a 17°C,  $\Delta H_L^0$ , fueron tomados de la compilación de Dreisbach (11).

Los coeficientes de actividad a dilución infinita en solución fueron calculados por medio de la ecuación:

$$\gamma_1^{b,\infty} = RT / p_1^0 v_2 K_L \quad (4)$$

donde  $p_1^0$  es la presión de vapor de saturación del soluto, obtenida de las tablas de Dreisbach;  $v_2$  es el volumen molar de la fase estacionaria.

TABLA I  
 CARACTERISTICAS DE LAS COLUMNS

Longitud de columna: 25 cm					
%	5,160	8,010	11,59	14,38	16,74
W	1,675	1,794	1,753	1,815	1,945
V <sub>L</sub>	0,0497	0,0771	0,1116	0,1385	0,1612
A <sub>L</sub>	12950	11060	8730	7350	6350
Longitud de columna: 50 cm					
%	4,786	7,483	9,335	12,10	15,24
W	3,4782	3,651	3,709	3,714	3,880
V <sub>L</sub>	0,0460	0,0721	0,0899	0,1166	0,1468
A <sub>L</sub>	13300	11480	10390	8660	7030
%	Porcentaje, peso en peso, de PG en el relleno				
W	Gramos de relleno total en la columna				
V <sub>L</sub>	cm <sup>3</sup> de PG por gramo de relleno a 17°C				
A <sub>L</sub>	cm <sup>3</sup> de superficie de líquido expuesta por gramo de relleno				

---

## DISCUSION

---

Cuando las propiedades del propilenglicol como fase estacionaria son comparadas con aquéllas de compuestos relacionados, la pequeña magnitud de los efectos de adsorción se destaca como la diferencia más importante. Algunas propiedades de los sistemas constituidos por cuatro hidrocarburos representativos con PG, GLY, EG, DEG, TEG y FA, son comparados en la tabla IV.

Usualmente se afirma que la adsorción aumenta al aumentar los desvíos positivos de la ley de Raoult. La relación  $K_A/K_L$  puede tomarse como medida para comparar las magnitudes relativas de adsorción, y Martire<sub>88</sub> (<sup>12</sup>) ha encontrado una relación casi lineal entre  $K_A/K_L$  y  $\gamma^b$ , para varios solutos con tiodipropionitrilo como fase estacionaria. Sin embargo, hay también muchas excepciones a esta regla. Así, el éter diisopropílico exhibe una adsorción relativamente fuerte sobre el PG, con un valor de  $K_A/K_L$  de  $8 \cdot 10^{-7}$  cm a 25°C, comparable a  $10 \cdot 10^{-7}$  cm para 1-hepteno; pero el coeficiente de actividad del éter diisopropílico es casi coincidente con el del tolueno, una sustancia que no exhibe adsorción medible. Los coeficientes de actividad a dilución infinita para los hidrocarburos son mayores en PG que en TEG, pero los valores de  $K_A/K_L$  son consistentemente mayores para TEG. La importancia relativa de la adsorción del n-heptano sobre GLY duplica los valores sobre FA, no obstante ser ligeramente mayor el coeficiente de actividad en este último solvente; n-octano y n-nonano exhiben igual tendencia.

Aplicando el modelo de Gibbs para la interfase Eon y Guiochon (<sup>13</sup>) arriban a la expresión:

$$K_A = K_L \frac{v_2}{a_2} \left\{ \left[ \frac{\gamma_1^{b,\infty}}{\gamma_1^{s,\infty}} \exp \frac{a_1(\sigma_2 - \sigma_1)}{RT} \right] - 1 \right\} \quad (5)$$

donde  $\gamma_1^{s,\infty}$  es el coeficiente de actividad superficial a dilución infinita, definido por analogía con su equivalente en solución  $\gamma_1^{b,\infty}$ ;  $v_2$ ,  $a_2$  y  $\rho_2$  son, respectivamente, el volumen molar, el área superficial molar y la tensión superficial, de la fase estacionaria pura;  $\rho_1$  y  $a_1$  representan la tensión superficial y área superficial de soluto.

Esta ecuación provee una base más firme para correlacionar los valores de  $K_A$  ya que se tienen en cuenta las diferencias en áreas superficiales molares y tensiones superficiales. Si los valores de tensión superficial de la fase estacionaria son elevados, el término ex-

TABLA II  
 FUNCIONES TERMODINAMICAS DE SOLUCION DE VAPORES EN PROPILENGLICOL A 17°C

Soluto	$K_L$	$-\Delta H_k^\circ$ Kcal.mol <sup>-1</sup>	$-\Delta H_L^\circ$ Kcal.mol <sup>-1</sup>	$b_1^\infty$ $\gamma_1$	$-\overline{S}_1^e$ e.u.
1. n-Hexano.....	28,3 ± 0,5	7,2 ± 0,3	7,7	82,6	7
2. n-Heptano.....	66,0 ± 1,0	8,2 ± 0,2	8,9	124,	7
3. n-Octano.....	150, ± 3,	8,9 ± 0,3	10,1	188,	6
4. n-Nonano.....	335, ± 6,0	9,3 ± 0,3	11,1	294,	5
5. Isooctano.....	54,8 ± 0,9	7,9 ± 0,2	8,6	136,	8
6. 1-Hexeno.....	37,2 ± 0,8	7,2 ± 0,3	7,5	50,6	7
7. 1-Hepteno.....	87,6 ± 2,2	8,2 ± 0,3	8,7	74,8	7
8. 1-Octeno.....	198, ± 5,	8,8 ± 0,3	9,9	113,0	6
9. Ciclohexano.....	88,3 ± 1,5	7,4 ± 0,2	8,0	41,6	5
10. Metil-ciclohexano.....	134, ± 5,	7,9 ± 0,4	8,6	59,2	6
11. Etil-ciclohexano.....	325, ± 6,	8,8 ± 0,3	9,8	94,0	6
12. Ciclohexeno.....	149, ± 4,	7,5 ± 0,2	8,1	27,2	4
13. Benceno.....	295, ± 7,	7,7 ± 0,2	8,2	12,9	3
14. Tolueno.....	665, ± 11,	8,6 ± 0,2	9,2	20,0	4
15. Etil-benceno.....	1390, ± 20,	9,6 ± 0,1	10,2	29,7	5
16. p-Xileno.....	1410, ± 28,	9,6 ± 0,2	10,2	31,8	5
17. m-xileno.....	1450, ± 30,	9,7 ± 0,2	10,3	32,7	5
18. o-xileno.....	2010, ± 30,	9,7 ± 0,2	10,5	29,8	5
19. Eter diisopropílico.....	121, ± 3,	7,7 ± 0,3	7,9	20,2	5
20. Acetona.....	416, ± 4,	6,9 ± 0,1	7,6	3,69	0
21. Tetracloruro de carbono.	228, ± 2,	8,2 ± 0,1	8,1	14,4	6
22. Cloroformo.....	557, ± 11,	8,9 ± 0,2	7,5	3,23	7
23. Diclorometano.....	207, ± 2,	7,6 ± 0,1	6,9	3,81	5

ponencial de la ecuación (5) es el de mayor importancia en la determinación de  $K_A$  y proporciona una interpretación de las discrepancias mencionadas en el párrafo precedente. Así, el éter diisopropílico posee una tensión superficial de sólo 17,3 dinas/cm contra 27,9 dinas/cm para el tolueno; el PG tiene una menor tensión superficial que el TEG, y la tensión superficial de la FA es considerablemente menor que la del GLY (véase tabla IV).

Sin embargo, desde el punto de vista de la predicción del valor de  $K_A$  la ecuación (5) es de poca ayuda, ya que nuestra ignorancia sobre  $K_A$  ha sido transferida sobre  $\gamma_1^{s,\infty}$ . La adsorción en la interfase gas-líquido será perceptible con fases estacionarias de alta tensión superficial, siendo el caso más común el correspondiente a líquidos altamente polares, probablemente asociados. Los coeficientes de actividad en mezclas con este tipo de solventes, ya sea en fase solución o en fase superficial, no pueden ser predichos por medio de las presentes teorías de mezclas de no electrolitos.

No obstante, para sistemas donde  $K_A$  y  $K_L$  han sido medidos en la forma originalmente propuesta por Martin (7),  $\gamma_1^{b,\infty}$  y  $\gamma_1^{s,\infty}$  pueden ser calculados por medio de las ecuaciones (4) y (5). Tales cálculos han sido realizados para varios hidrocarburos con tiodipropionitrilo, FA, EG, DEG y TEG (14) y con GLY (4) encontrándose que los gráficos de  $\ln \gamma_1^{s,\infty}$  versus  $\ln \gamma_1^{b,\infty}$  para una fase estacionaria dada, son líneas rectas, con coeficientes de correlación mayores que 0,95. Además se encontró una buena correlación entre las entalpías de adsorción y las entalpías de solución, surgiendo que las no-idealidades en ambas fases son el resultado de igual conjunto de factores.

La figura 1 es un gráfico de  $\ln \gamma_1^{s,\infty}$  versus  $\ln \gamma_1^{b,\infty}$ , a 17°C para los solutos que exhiben un efecto de adsorción medible sobre PG. La línea recta fue trazada a través de los puntos experimentales por el método de los cuadrados mínimos, siendo el coeficiente de correlación 0,972. Si hacemos la suposición de que los puntos correspondientes a solutos que, dentro del error experimental, no exhiben efectos de adsorción, caen sobre la misma línea, la figura 1 puede ser empleada para evaluar los coeficientes de actividad superficiales de este grupo de sustancias y entonces, con la ecuación (5), determinar sus coeficientes de adsorción. Usando estos valores de  $K_A$  es posible calcular el porcentaje con que contribuye la adsorción al volumen de retención total. Las contribuciones resultantes son menores a 6 % en las columnas con el menor porcentaje de fase estacionaria (alrededor de 5 %, peso/peso), cayendo a menos de 1 % para columnas con más de 10 % de fase estacionaria. Para medir tan débil efecto de adsorción debería haber sido usado un soporte sólido que permitiera obtener un área superficial específica de fase estacionaria aproximadamente diez veces mayor que aquella obtenida con Chromosorb P.

Debido a la baja contribución por adsorción exhibida por las columnas con PG, los intervalos de confianza de los coeficientes de adsorción en la tabla III son muy amplios. Las entalpías de adsor-

TABLA III

COEFICIENTES DE ADSORCION Y COEFICIENTES DE ACTIVIDAD  
SUPERFICIALES DE VAPORES SOBRE PROPILENGLICOL A 17°C

Soluto	$K_A$ (cm) . 10 <sup>-5</sup>	$\gamma_1^{s,\infty}$
1. n-Hexano.....	3,70 ± 0,44	15,3
2. n-Heptano.....	9,37 ± 0,87	20,1
3. n-Octano.....	29,7 ± 1,9	21,7
4. n-Nonano.....	66,7 ± 4,6	32,6
5. Isooctano.....	12,1 ± 0,74	19,2
6. 1-Hexeno.....	3,30 ± 0,67	12,9
7. 1-Hepteno.....	8,27 ± 1,8	17,2
8. 1-Octeno.....	28,6 ± 2,8	16,8
11. Etil-ciclohexano.....	20,5 ± 3,4	19,4
12. Eter diisopropílico...	9,3 ± 2,0	7,15

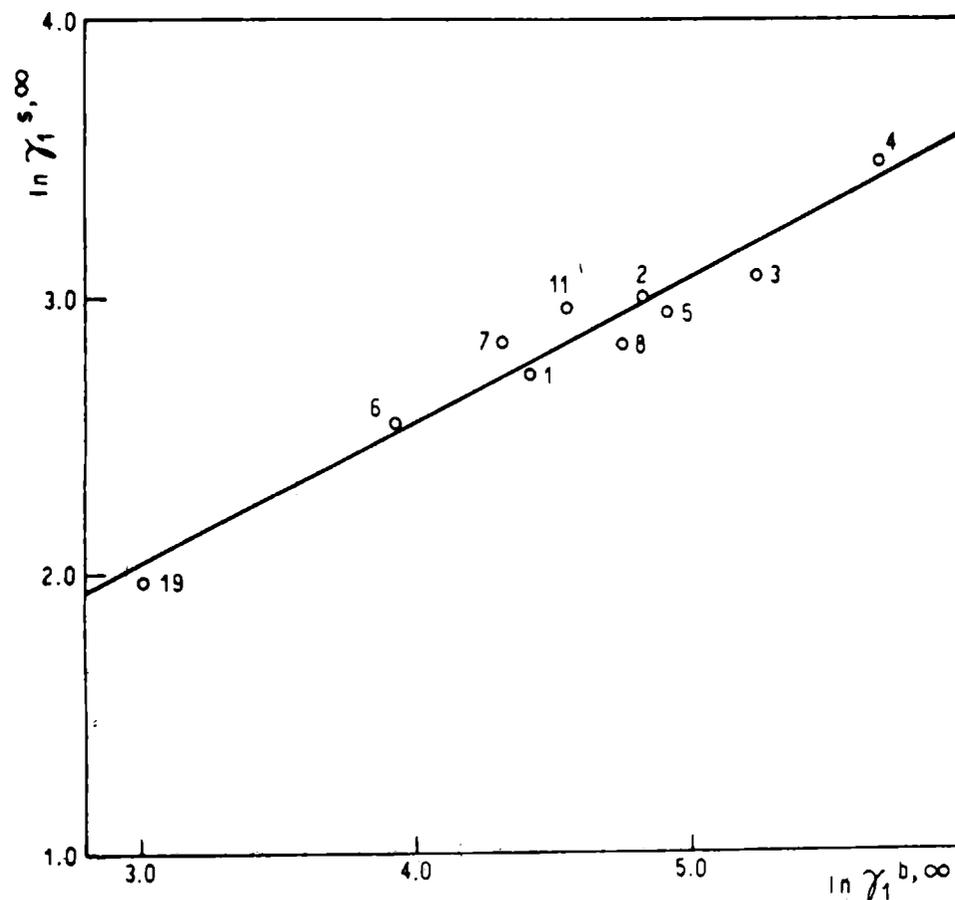


Fig. 1.- Coeficientes de actividad en solución y superficial en propilenglicol a dilución infinita ( $T = 17^{\circ}\text{C}$ ); los números correspondientes a cada soluto están indicados en la tabla II

ción computadas a partir de estos coeficientes estarán afectadas por errores del orden de  $1 \text{ Kcal.mol}^{-1}$ , y en consecuencia han sido omitidas en la tabla III.

Por iguales razones, la precisión de los coeficientes de partición es obviamente elevada, obteniéndose entalpías de solución con incertidumbres de sólo  $\pm 0,1 - 0,3 \text{ Kcal.mol}^{-1}$ . Las propiedades moleculares parciales de exceso en solución pueden ser calculadas por medio de las siguientes ecuaciones <sup>(9)</sup>:

$$\bar{G}_1^e = RT \ln \gamma_1^{b,\infty} \quad (6)$$

$$\bar{H}_1^e = \Delta H_k^{\circ} - \Delta H_L^{\circ} \quad (7)$$

$$\bar{S}_1^e = (\Delta H_k^{\circ} - \Delta H_L^{\circ})/T - R \ln \gamma_1^{b,\infty} \quad (8)$$

Las entropías de exceso así calculadas pueden leerse en la sexta columna de la tabla II; los valores para todos los solutos

TABLA IV  
 COMPARACION DE PROPIEDADES DE ADSORCION Y SOLUCION DE HIDROCARBUROS REPRESENTATIVOS  
 EN VARIAS FASES ESTACIONARIAS A 25°C

Fase estacionaria	GLY	EG	PG	DEG	TEG	FA
Tensión superficial (dyn/cm)	62,5	46,0	36,5	44,8	45,1	57,9
n-Heptano:						
$\gamma_1^b$	2030	1020	120	166	98,5	2200
$K_A$ (cm) · 10 <sup>5</sup>	18,9	13,4	6,81	23,4	26,9	13,9
$K_A/K_L$ (cm) · 10 <sup>7</sup>	690	188	14,8	90,9	87,0	303
1-Hepteno:						
$\gamma_1^b$	1380	507	73,4	83,5	49,5	1010
$K_A$ (cm) · 10 <sup>5</sup>	19,8	14,0	6,12	24,8	28,4	16,2
$K_A/K_L$ (cm) · 10 <sup>7</sup>	602	120	10,0	59,5	56,8	198
Ciclohexano:						
$\gamma_1^b$	1250	253	41,7	50,9	30,8	492
$K_A$ (cm) · 10 <sup>5</sup>	6,08	4,75	1,27	8,03	8,72	4,76
$K_A/K_L$ (cm) · 10 <sup>7</sup>	293	35,5	2,05	20,5	18,8	49,0
Benceno:						
$\gamma_1^b$	131	32,3	12,6	6,48	3,80	52,3
$K_A$ (cm) · 10 <sup>5</sup>	9,64	8,94	(3,19)*	10,1	8,58	9,47
$K_A/K_L$ (cm) · 10 <sup>7</sup>	47,2	8,26	(1,51)*	3,19	2,24	10,1

(\*) Calculado de acuerdo con la figura 1.

son negativos y, con excepción de la acetona, relativamente elevados.

Probablemente sea pertinente mencionar aquí que igual tipo de comportamiento se observa en soluciones de hidrocarburos en FA (1), EG (3), DEG y TEG (2) y en GLY (4). Un grupo de resultados representativos ha sido reunido en la tabla V, junto con las entropías de exceso del benceno y tolueno en agua, tomadas de una publicación de Karger y colaboradores (15) con propósitos comparativos.

Una solución ideal está caracterizada por una distribución totalmente aleatoria de las moléculas de solvente y soluto. Los resultados mencionados en el párrafo precedente sugieren un alto grado de ordenamiento en las soluciones de hidrocarburos en FA y en polialcoholes. Datos de espectroscopía infrarroja de mezclas de hidrocarburos con monoalcoholes pueden ser interpretados suponiendo la existencia de varias especies en equilibrio: monómero, dímeros, tetrámeros cíclicos y polímeros lineales (16, 17); también es aceptado que la FA es un líquido altamente asociado (18, 19), aún cuando hay discrepancias respecto del tipo de asociación. Las posibilidades de asociación obviamente aumentan para polialcoholes, llevando probablemente a la formación de retículos complicados.

Las ecuaciones para soluciones regulares fueron deducidas por Hildebrand (20) a partir de un modelo estadístico en el que el movimiento térmico es suficiente para generar una distribución completamente aleatoria de moléculas de soluto y solvente. Las diferencias entre las energías de interacción de moléculas iguales o diferentes, son tenidas en cuenta a fin de explicar la existencia de un calor de mezclado pero las diferentes magnitudes de las fuerzas no producen un efecto ordenador entre las moléculas, y la entropía de mezclado permanece ideal. Estas premisas probablemente serán estrictamente aplicables sólo a sistemas que interactúan exclusivamente a través de fuerzas de dispersión. Sin embargo Blanks y Prausnitz (21) y Gardon (22) han extendido la teoría a sistemas polares, suponiendo que la energía de interacción total en solución puede ser expresada como la suma de interacciones de dispersión, orientación e inducción. La no existencia de interacciones específicas (tales como enlace de hidrógeno) fue supuesta en ambos trabajos.

Posteriores desarrollos en este campo han incorporado un componente por enlace hidrógeno al parámetro de solubilidad total (23, 24, 25, 26). Un esquema de este tipo puede ser muy útil para predecir las tendencias principales en la retención cromatográfica y constituyen una aproximación racional para la selección de fases estacionaria y móvil, con vistas a la resolución de mezclas específicas. Sin embargo Karger (25) advierte que no es de esperar que la precisión de las estimaciones finales sea sufi-

TABLA V

ENTALPIAS MOLARES PARCIALES DE EXCESO DE HIDROCARBUROS DE DIFERENTES  
FAMILIAS EN VARIOS SOLVENTES

	Agua (12,5°C)	Glicerol (25°C)	Etilenglicol (25°C)	Propilen- glicol (17°C)	Dietilen- glicol (25°C)	Trietilen- glicol (25°C)	Formamida (25°C)
n-Heptano.....		- 17	- 8	- 7	- 6	- 1	- 11
1-Hepteno.....		- 16	- 8	- 7	- 5	- 2	- 9
Ciclohexano.....		- 6	- 5	- 5	- 4	- 1	- 7
Ciclohexeno.....			- 5	- 4	- 5	- 3	- 5
Benceno.....	- 16	- 6	- 3	- 3	- 5	- 3	- 3
Tolueno.....	- 17	- 7	- 3	- 4	- 5	- 3	- 4

cientemente adecuada para efectuar predicciones precisas de las propiedades termodinámicas de la solución. Cualquier modelo basado en la teoría de soluciones regulares supone que la entropía de mezcla es ideal. Esta es una suposición crítica y en el caso de soluciones de hidrocarburos en polialcoholes y FA determina la total inaplicabilidad del modelo. En efecto, los coeficientes de actividad experimentales son muy diferentes de aquéllos calculados por medio de ecuaciones de Karger y colaboradores (<sup>25</sup>) o de Tijssen y colaboradores (<sup>26</sup>), empleando los valores de los parámetros de solubilidad que aparecen en sus respectivas tablas. Un similar desacuerdo entre los coeficientes de partición gas-líquido experimental y calculado fue obtenido por Karger (<sup>25</sup>) para etanol como solvente o soluto.

Sin embargo, la teoría de soluciones regulares es esencialmente un modelo para calcular el calor de mezcla, mientras el coeficiente de actividad es un parámetro directamente relacionado a la energía libre de solución. Suponiendo que para un hidrocarburo como soluto todos los parámetros de solubilidad parciales se anulan, con la sola excepción del componente de dispersión (es decir  $\delta^1 = \delta_d^1$ ) la ecuación 3b de Karger (<sup>25</sup>) para la energía de transferencia de un mol de soluto desde una fase vapor ideal a una solución altamente diluída, toma la forma:

$$\frac{\Delta E^S}{v_1} = (\delta_2^2)^2 - 2 (\delta_d^2 + \delta_{in}^2) (\delta^1) \quad (9)$$

donde  $v_1$  es el volumen molar del soluto, y  $\delta^2$ ,  $\delta_d^2$  y  $\delta_{in}^2$  son los parámetros de solubilidad total, de dispersión y de inducción del solvente, respectivamente. Despreciando las diferencias entre energías y entalpías de solución, el gráfico  $\Delta H_k^0/v_1$  versus el parámetro de solubilidad del hidrocarburo, daría una recta para una fase estacionaria dada, con pendiente  $-2 (\delta_d^2 + \delta_{in}^2)$  y ordenada al origen  $(\delta^2)^2$ .

Los resultados de tales cálculos han sido resumidos en la tabla VI. Los parámetros de solubilidad total de hidrocarburos fueron tomados de las tablas de Hoy (<sup>27</sup>). Con la notoria excepción del glicerol, a ser discutido más adelante, hay una muy buena correlación para todas las fases estacionarias. No obstante, las raíces cuadradas de las ordenadas en el origen son consistentemente menores que el parámetro de solubilidad de cada fase estacionaria, calculado a partir de calores de evaporación experimentales y esta diferencia aumenta al aumentar las posibilidades de asociación (<sup>28</sup>) en la fase estacionaria (es decir GLY > FA > EG > PG > DEG > TEG). Este comportamiento sugiere una imagen del proceso de disolución en la que la molécula de hidrocarburo se acomoda entre las cadenas de solvente asociado sin una amplia ruptura o redistribución de los enlaces de hidrógeno. El parámetro de solubilidad del solvente, calculado a partir de calores de evaporación experimentales, es demasiado elevado para ser usado en la ecuación (9) debido a que una parte sustancial

TABLA VI

RESULTADOS DEL AJUSTE DE LOS VALORES DE  $\Delta H_p^{\circ}/v_1$  EXPERIMENTALES VERSUS LOS PARAMETROS DE SOLUBILIDAD DE HIDROCARBUROS PARA VARIAS FASES ESTACIONARIAS

	$\delta$ (cal/mL) <sup>1/2</sup>	Número de datos experimentales	Ordenada al origen	Pendiente	Coefficiente de correlación
Glicerol.....	17,7	14	14,90	- 6,29	0,509
Etilen-glicol.....	17,0	22	54,62	- 13,73	0,975
Propilen-glicol.....	15,0	18	67,29	- 16,46	0,981
Dietilen-glicol.....	14,2	21	113,40	- 22,04	0,985
Trietilen-glicol....	13,5	22	133,61	- 24,05	0,981
Formamida.....	19,2	22	53,02	- 13,65	0,972

$\delta$  : Parámetro de solubilidad de la fase estacionaria, calculado de los calores latentes de evaporación y volúmenes molares

de la energía empleada en el proceso de evaporación se aplica en la ruptura de los enlaces hidrógeno, mientras que en el proceso de disolución estos enlaces permanecen prácticamente inalterados.

La pobre correlación obtenida para el glicerol merece un comentario. En primer lugar la adsorción en la interfase gas-líquido es responsable de la mayor parte de la retención en columnas de glicerol; como consecuencia, las propiedades termodinámicas son afectadas por errores más elevados que para el resto de los solventes estudiados. En segundo lugar; como fue discutido en la publicación original (<sup>4</sup>), hay indicios de que el proceso de disolución sea más complejo en glicerol que en otros glicoles, con alcanos y olefinas, probablemente induciendo un incremento en el ordenamiento del solvente, en la forma postulada por Frank y Evans (<sup>29</sup>) para agua como solvente de hidrocarburos. Este caso merece un estudio más amplio por métodos no cromatográficos, a fin de liberar a los resultados experimentales de la acción enmascarante del proceso de adsorción.

El coeficiente de actividad del éter diisopropílico es relativamente elevado para una molécula con un grupo funcional susceptible de interacciones fuertes con el PG, evidenciando un muy eficiente impedimento estérico por parte de los grupos isopropilo. El comportamiento de los tres clorometanos sigue la tendencia que puede esperarse de su respectiva acidez. Así, la entalpía de exceso de solución para tetracloruro de carbono (CCl<sub>4</sub>) es cero, dentro del error experimental; - 0,7 Kcal.mol<sup>-1</sup> para CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y - 1,4 Kcal.mol<sup>-1</sup> para CHCl<sub>3</sub>. Es esclarecedor que los dos últimos solutos, a pesar de un efecto exotérmico de mezcla con PG, exhiben desvíos positivos de la ley de Raoult.

---

## REFERENCIAS

---

- (<sup>1</sup>) Castells, R. C.- An. Asoc. Quím. Arg., 64, 155, 1976.
- (<sup>2</sup>) Arancibia, E. L. y Catoggio, J. A.- J. Chromatogr., 197, 135, 1980.
- (<sup>3</sup>) Arancibia, E. L. y Catoggio, J. A.- J. Chromatogr., 238, 281, 1982.
- (<sup>4</sup>) Castells, R. C., Arancibia, E. L. y Nardillo, A. M.- J. Phys. Chem., 86, 4456, 1982.
- (<sup>5</sup>) Kumar, R. y Prausnitz, J. M., en "Weissberger: Techniques of Chemistry", Vol. 8, 1a. parte. Dack M. R. J.- Wiley, N. Y., 1975, Cap. V.
- (<sup>6</sup>) Tandford, C.- The hydrophobic effect: Formation of Micelles

- and Biological Membranes<sup>11</sup>, 2nd. ed., J. Wiley & Sons, N. Y., 1980.
- (<sup>7</sup>) Martin, R. L.- Anal. Chem., 33, 347, 1961; 35, 116, 1963.
- (<sup>8</sup>) Riddick, J. A. y Bunger, W. B.- Organic solvents. Vol. II, Techniques of Chemistry. Wiley-Interscience, 3rd. ed., N. Y., 1970.
- (<sup>9</sup>) Meyer, E. F.- J. Chem. Educ., 50, 191, 1973.
- (<sup>10</sup>) Castells, R. C.- J. Chromatogr., 111, 1, 1975.
- (<sup>11</sup>) Dreisbach, R. R.- Physical Properties of Chemical Compounds, Advances in Chemistry Series, American Chem. Soc., Washington D.C., n° 15, 1955 y n° 29, 1961.
- (<sup>12</sup>) Martire, D. E.- Anal. Chem., 38, 244, 1966.
- (<sup>13</sup>) Eon, C. y Guiochon, G.- J. Colloid Interface Sci., 45, 521, 1973.
- (<sup>14</sup>) Castells, R. C., Arancibia, E. L. y Nardillo, A. M.- J. Colloid Interface Sci., 90, 532, 1982.
- (<sup>15</sup>) Karger, B. L., Sewell, P. A., Castells, R. C. y Hartkopf, A.- J. Colloid Interface Sci., 35, 328, 1971.
- (<sup>16</sup>) Fletcher, A. N. y Heller, C. A.- J. Phys. Chem., 71, 3742, 1967.
- (<sup>17</sup>) Van Ness H. C., Van Winkle, J., Richtol, H. H. y Hollinger, H. B.- J. Phys. Chem., 71, 1483, 1967.
- (<sup>18</sup>) Hobbs, M. E. y Bates, W. W.- J. Am. Chem. Soc., 74, 746, 1952.
- (<sup>19</sup>) Chujo, K.- Bull. Chem. Soc. Jpn., 30, 782, 1957.
- (<sup>20</sup>) Hildebrand, J. H. y Wood, S. E.- J. Chem. Phys., 1, 817, 1933.
- (<sup>21</sup>) Blanks, R. F. y Prausnitz, J. M.- Ind. Eng. Chem., Fundamentals, 3, 1, 1964.
- (<sup>22</sup>) Gardon, J.L.- J. Paint Technol., 38, 43, 1966.
- (<sup>23</sup>) Keller, K. A., Karger, B. L. y Snyder, L. R.- Gas Chromatography, 1970. R. Stock Ed., Int. of Petroleum, London, p. 125.
- (<sup>24</sup>) Karger, B. L., Snyder, L. R. y Eon, C.- J. Chromatogr., 125, 71, 1976.
- (<sup>25</sup>) Karger, B. L., Snyder, L. R. y Eon, C.-Anal. Chem., 50, 2126, 1978.
- (<sup>26</sup>) Tijssen, R., Billiet, H. A. H. y Schoenmakers, P. J.- J. Chromatogr., 122, 185, 1976.
- (<sup>27</sup>) Hoy, K. L.- J. Paint Technol., 42, 76, 1970.

(<sup>28</sup>) Nath, A. y Bender, E.- Fluid Phase Equilibria, 7, 275, 1981.

(<sup>29</sup>) Frank, H. A. y Evans, M. W.- J. Chem. Phys., 13, 507, 1945.



# APLICACION DE PINTURAS

J. J. CAPRARI\*

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

---

## SUMMARY\*

---

This work was prepared in order to make a review about the subject, accessible for professionals who have to manage with their basic and practical concepts.

Emphasis is put on the differences between paint systems and painted schemes, since both terms were usually employed as synonyms when it is not really true.

References are done about solvents and diluents properties, establishing the polarity and dipolar moment concepts, allowing to explain the dissolution mechanism in order to determine the compatibility between solvents and resins.

The explanation of film formation mechanism try to delimit the use of certain application methods paying special attention about film solvent retention, possible in the case of high thickness coatings, if inadequate formulations are employed or drying time is very short.

The determining parameters for the application method selection are briefly established (referring to substrate, paints and painted scheme), considering the influence of atmospheric factors on the quality of the coat obtained.

A reference is made to the operations to be done previous to painting (mixing, thinning, etc.) as soon as to the different controls to be considered before, during and after paint application.

There are indicated the different characteristics which must combine brushes and rollers, as soon as the nature of the materials employed in their manufacture.

For conventional spraying, main atomization methods are described and characteristics of fluid tips to be used are tabulated according to the gun feed mechanism. On the other hand, pulverization mechanism of airless spray method is explained, establishing the conditions for viscosity adjustment before application. A nozzle chart guide is included to select the proper orifice diameter and fan width size.

A detailed analysis is presented for the advantages of hot spray and spray application of two components materials and

powder coatings.

Recommendations about formulations composition to be employed are established for each application method as soon as advices for tools cleaning and care.

---

\* Caprari, J. J.- Paint Application. CIDEPINT-Anales, 1983, 153-232.

---

## INTRODUCCION

---

El comportamiento en servicio de una pintura depende fundamentalmente de sus propiedades fisicoquímicas, del esquema protector elegido y de la naturaleza del medio agresivo. Factores complementarios resultan la preparación de la superficie metálica, la forma de aplicación y el espesor de película obtenido (tabla I).

La aplicación de las pinturas, que es el tema que se desarrolla en esta nota, puede hacerse por diferentes procedimientos (píncel, rodillo, diferentes tipos de soplete, etc.), y de acuerdo con el método elegido será la calidad de la mano de obra necesaria, la supervisión y control que requieran las operaciones, la programación de las tareas y la preparación de las pinturas que se van a utilizar.

Se entiende por *aplicación* el conjunto de operaciones necesarias para llevar la pintura del estado líquido al estado de película. Esta conversión implica un cierto consumo de energía en forma de trabajo manual (cuando se emplea píncel o rodillo), de aire comprimido (pulverización por medio de soplete convencional), funcionamiento de una bomba neumática (aplicación a soplete sin aire comprimido o "airless"), etc.

Es importante que las pinturas tengan un comportamiento satisfactorio al ser aplicadas por diferentes procedimientos y ello está relacionado con la composición del material, consistencia, tiempo de secado, etc.

---

## SISTEMAS DE PINTURAS Y ESQUEMAS DE PINTADO

---

Se debe precisar, a fin de evitar errores de interpretación, la diferencia existente entre un *sistema de pinturas* y un *esquema de pintado*, términos que suelen emplearse como sinónimos pero que en realidad no lo son.

Cuando se hace referencia a un *sistema* se tiene en cuenta fundamentalmente la composición química del ligante y ello permite establecer "a priori" si la pintura secará por oxidación, por reacción química o por simple evaporación de los disolventes. Se hace abstracción de los restantes componentes de la fórmula-

ción, del número de capas, espesor de cada una y espesor final. Tenemos así sistemas oleorresinosos, a la piroxilina, de caucho clorado, vinílicos, epoxídicos, poliuretánicos. Si el ligante es el mismo en todas las capas se está en presencia de un *sistema homogéneo* (tabla II) y en caso contrario se tendrá un *sistema heterogéneo o mixto* (p.ej. epoxídico-caucho clorado, epoxídico-vinílico, epoxídico-poliuretánico, etc.

Cuando se hace referencia a un esquema de pintado se debe mencionar el número de capas de que consta y los espesores parciales y total, siendo conveniente hacer referencia al tratamiento que ha recibido la superficie metálica previo al pintado.

En las figuras 1 y 2 se esquematizan un sistema homogéneo y otro heterogéneo, respectivamente.

---

## DISOLVENTES Y DILUYENTES

---

La mayor parte de los revestimientos protectores empleados hasta el presente tienen como característica principal la de aplicarse como un sistema líquido heterogéneo que pasa posteriormente al estado sólido. La excepción la constituyen las pinturas epoxídicas denominadas "sin solvente" y aquéllas que se aplican al estado de polvo.

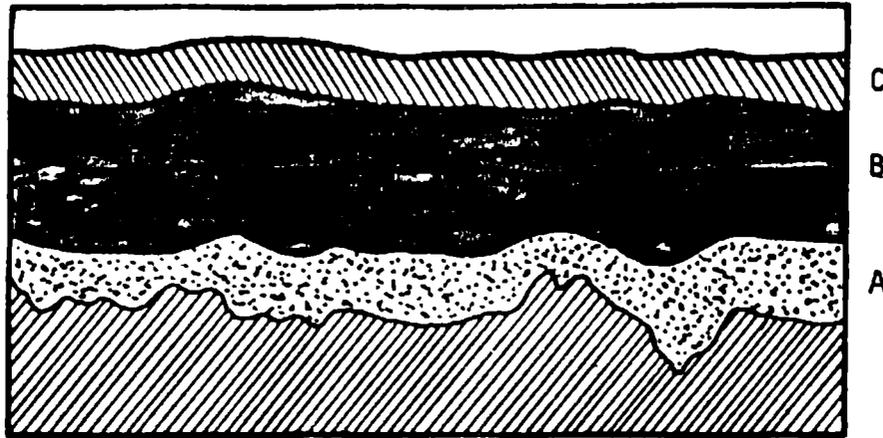
La importancia de los componentes volátiles de una pintura está vinculada con el papel que cumplen durante la aplicación, ayudando al "mojado" del sustrato y a la penetración de la pintura en las irregularidades de la superficie, regulando además el proceso de formación de la película. Tienen en consecuencia influencia sobre la adhesión del "film" al soporte, sobre algunas propiedades generales de la película (dureza, aspecto, flexibilidad, etc.) y de la pintura (aplicabilidad, viscosidad, secado, estabilidad en el envase) y condicionan, en parte, la durabilidad en servicio.

Dentro de los constituyentes volátiles tenemos por una parte los *disolventes activos* y por otra los *diluyentes*. Los primeros actúan disolviendo los ligantes, dando una solución homogénea denominada *vehículo*. Los segundos no disuelven a la sustancia formadora de película pero pueden ser agregados en cantidades limitadas a un disolvente activo, sin producir precipitación de la resina.

Es necesario aclarar que, teniendo en cuenta los altos pesos moleculares de la mayor parte de las resinas formadoras de película, los productos obtenidos son en realidad soluciones coloidales y no soluciones verdaderas.

TABLA I  
FACTORES DE LOS QUE DEPENDE EL COMPORTAMIENTO DE UN SISTEMA PROTECTOR

- 
1. Propiedades físicas y químicas de las pinturas
  2. Esquema protector seleccionado; pinturas que lo constituyen
  3. Forma de aplicación de las pinturas
  4. Calidad de la mano de obra de aplicación
  5. Grado de limpieza alcanzado en la preparación de la superficie
  6. Espesor de película obtenido y uniformidad del mismo
  7. Uso de pretratamientos pasivantes (tipo "wash-primer")
  8. Composición del sustrato (madera, hormigón, acero, aluminio, etc.)
  9. Diseño estructural
  10. Características del medio agresivo (ambiente rural, industrial, marino, inmersión en agua de mar o agentes químicos, etc.)
-



*Figura 1*

*Esquema de pintado homogéneo, con un espesor total de 200  $\mu\text{m}$*

- (A) 1 capa, 50  $\mu\text{m}$ : Pintura anticorrosiva de fondo a base de caucho clorado, pigmento cromato de cinc (inhibidor)*
- (B) 2 capas, 50  $\mu\text{m}$  cada una (100  $\mu\text{m}$  total): Pintura intermedia de caucho clorado con pigmento ferrite rojo-barita (sin pigmentos inhibidores)*
- (C) 1 capa, 50  $\mu\text{m}$ : Pintura de terminación de caucho clorado*

TABLA II  
CLASIFICACION DE LOS SISTEMAS DE PINTURAS

---

1. *Sistema homogéneo:*

Imprimación de caucho clorado con cinc en polvo ("zinc-rich primer")

Pintura intermedia de caucho clorado

Pintura de terminación de caucho clorado

2. *Sistema heterogéneo:*

Imprimación epoxídica ("epoxy zinc-rich")

Pintura Intermedia de caucho clorado

Pintura de terminación de caucho clorado

---

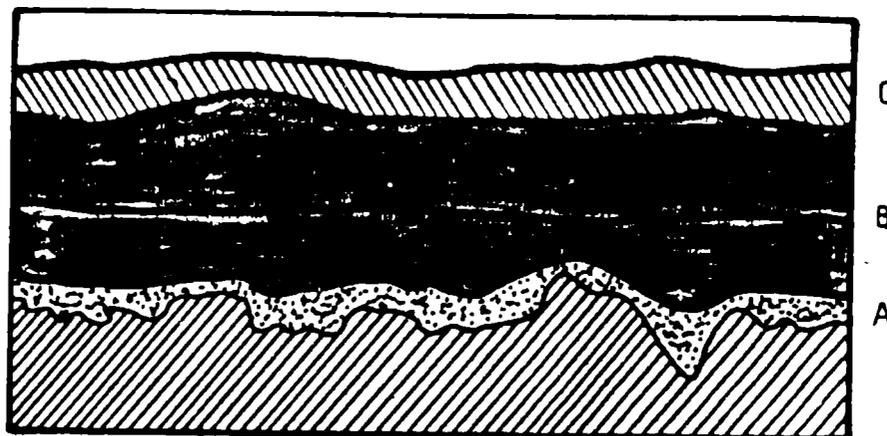


Figura 2

Esquema de pintado heterogéneo, con un espesor total de 200  $\mu\text{m}$

- (A) 1 capa, 50  $\mu\text{m}$ : imprimación anticorrosiva tipo "zinc-rich", ligante epoxídico
- (B) 2 capas, 50  $\mu\text{m}$  cada una (100  $\mu\text{m}$  en total): pintura intermedia de caucho clorado pigmentada con ferrite rojo-barita (sin pigmentos inhibidores)
- (C) 1 capa, 50  $\mu\text{m}$ : pintura de terminación, a base de caucho clorado, pigmentada con dióxido de titanio

## MOLECULAS POLARES Y MOMENTO DIPOLAR

El mecanismo de disolución está íntimamente ligado a la presencia de grupos polares en la molécula del disolvente. Cuando se forma un enlace (p. ej. A:A) entre dos átomos iguales, se puede considerar al par de electrones como compartido igualmente por ambos núcleos; es el caso de una molécula homopolar.

En moléculas formadas por átomos diferentes (A:B) se ha encontrado experimentalmente que la distribución de cargas eléctricas no es uniforme, debido a la diferente atracción que, por los electrones, posee cada uno de los átomos que la constituyen.

La diferente atracción que se verifica fue definida por Pauling mediante una escala de electronegatividades que permite conocer cuál átomo es positivo y cuál negativo dentro de la molécula.

Una versión resumida de la *escala de electronegatividades de Pauling* es la siguiente:

H						
2,1						
Na	Mg	Al	C	N	O	F
0,9	1,2	1,5	2,5	3,0	3,5	4,0
K	Ca		Si	P	S	Cl
0,8	1,0		1,8	2,1	2,5	3,0

El momento dipolar es una medida de la polaridad y por lo tanto del grado de asimetría de la molécula (es el producto de las cargas eléctricas por la distancia promedio de las cargas positivas y negativas a los centros atómicos). Su valor se expresa en unidades Debye a 20°C.

Valores promedio del momento dipolar de algunos compuestos son los siguientes:

Hidrocarburos normales.....	0,0
Esteres.....	1,2
Aminas primarias.....	1,3
Acidos carboxílicos.....	1,4
Alcoholes normales.....	1,7
Aldehídos.....	2,5
Cetonas.....	2,7
Cianuros.....	3,4
Amidas.....	3,6

Los momentos dipolares de enlace dentro de una molécula pue-

den representarse como cantidades vectoriales aditivas, que actúan en la dirección del enlace químico y por lo tanto el momento total será la suma vectorial de los momentos que la componen.

Una molécula simétrica como la de tetracloruro de carbono es no polar, ya que los cuatro enlaces carbono-cloro se anulan entre sí por su disposición tetrahédrica en el espacio.

Las moléculas no simétricas constituyen la mayor parte de los casos polares, haciéndose muy marcada esta propiedad en un compuesto carbonado si están presentes átomos de oxígeno, nitrógeno o halógenos (éteres, aminas primarias, solventes clorados, etc.).

De estas características moleculares dependen las propiedades de los disolventes. Aquellos formados por moléculas no polares (tolueno, xileno, aguarrás mineral) son volátiles y disuelven fácilmente los ligantes no polares, mientras que los polares, por tener un campo electrostático apreciable, tienden a quedar retenidos durante más tiempo dentro de los ligantes polares.

#### MECANISMO DE DISOLUCIÓN

Cuando una sustancia sólida (P) se agrega lentamente sobre un líquido (S), la disolución de P en S es función del grado de polaridad de cada una de las asociaciones moleculares involucradas.

Cuando P es no polar o de una polaridad muy pequeña, se puede considerar su disolución como una invasión de las moléculas de solvente en la estructura del polímero.

Durante el movimiento normal que tienen las moléculas a temperatura ambiente, se forman huecos momentáneos en la estructura del polímero, que son rápidamente ocupados por las moléculas de menor peso molecular del solvente S, y que impiden el acercamiento entre los constituyentes de P. Este proceso se repite sucesivamente hasta que puede considerarse que las moléculas de solvente forman una caparazón alrededor de las cadenas poliméricas. Este fenómeno se conoce como disolución por solvatación. Es el caso del caucho (polaridad muy baja) que se disuelve en hidrocarburos (no polares) pero no en etanol (polaridad muy alta). En este último caso el caucho actúa como no polar y por lo tanto no puede ubicarse dentro de la estructura del alcohol, pues no puede vencer el momento dipolar de la molécula de etanol; por su parte, la alta polaridad del alcohol no actúa sobre el hidrocarburo.

La resina colofonia, polar (está constituida por 88-90 % de ácidos resínicos), es soluble en cualquier proporción en etanol (polar). El alcohol separa las moléculas de ácidos por atracción electrostática, produciéndose la disolución de la colofonia.

Por regla general debe tenerse en cuenta que: *los disolven-*

*tes no polares disuelven moléculas no polares mientras que los disolventes polares disuelven moléculas polares.*

#### MEZCLAS DE DISOLVENTES CON DILUYENTES

La incorporación de un diluyente a la formulación de la pintura se realiza con el fin de regular la viscosidad de aplicación, modificar el tiempo de secado, controlar el punto de inflamación, disminuir el costo de la mezcla disolvente y asegurar la obtención de una película uniforme y libre de defectos.

A estas mezclas binarias disolvente-diluyente suelen agregarse pequeñas cantidades de disolventes latentes, que no son solventes activos del polímero pero que incorporados a la mezcla anteriormente citada, contribuyen a la estabilidad de la solución obtenida.

Finalmente existe un cuarto tipo de producto, los "thinners" o adelgazantes, mezclas de disolventes especialmente preparados para producir una caída rápida de la viscosidad. En nuestro país se denomina así la mezcla solvente empleada para las lacas nitrocelulósicas, que no siempre es conveniente incorporar a otras pinturas como ser esmaltes, caucho clorado, etc.

---

#### MECANISMOS DE FORMACION DE LA PELICULA DE PINTURA

---

El proceso por el cual se forma la película de pintura es función del tipo de producto empleado y debe ser tenido en cuenta al elegir el método de aplicación.

Por ese motivo resulta conveniente recordar cuáles son los principales mecanismos de formación de película, es decir lo que se conoce habitualmente como *procesos de secado*.

El secado de una película de pintura es el pasaje del estado líquido a la forma de "film" sólido. En principio, esto puede involucrar un simple proceso físico, como ocurre en aquellos casos en que se produce sólo por evaporación del disolvente, o un proceso combinado, donde en una primera etapa el secado es similar al del caso anterior para, una vez eliminada la mayor parte de los disolventes, dar lugar a reacciones químicas de diferente complejidad con elementos del medio ambiente o con productos que se incorporan directamente a la formulación.

Las mencionadas reacciones químicas pueden tener lugar a tem-

peratura ambiente o bien necesitar de la presencia del calor o de un catalizador, siendo la función de estos factores modificar y/o aportar la energía necesaria para producir y dirigir la reacción.

*PROCESO FISICO: SECADO POR EVAPORACION DE DISOLVENTES (productos no convertibles)*

Es el caso de la gomalaca (barnices al alcohol), nitrocelulosa (lacas a la piroxilina), resinas acrílicas, vinílicas, caucho clorado, colofonia, algunos polímeros celulósicos, resinas de indeno-cumarona, materiales asfálticos y ceras.

Los citados precedentemente son compuestos muy diferentes entre sí en cuanto a solubilidad y al solvente que requieren (alifáticos, aromáticos, alcoholes, ésteres, cetonas, etc.). Tienen en común el hecho de que en todos los casos, como ya se expresó anteriormente, *la película se forma por un simple fenómeno físico (la evaporación del disolvente)*. Dicha película se redisuelve si es puesta en contacto nuevamente con el disolvente de la pintura o barniz.

La película se forma cuando la evaporación del disolvente ha avanzado significativamente, permitiendo que las moléculas del ligante queden próximas entre sí, de tal manera que comiencen a manifestarse fuerzas de atracción entre las mismas. Estas fuerzas deben ser mayores que las de dispersión del disolvente.

La estructura queda influenciada por el ordenamiento de las moléculas. Una estructura homogénea se obtiene cuando el solvente mantiene la máxima dispersión y movilidad de las moléculas durante la formación del "film". La condición extrema opuesta es la rápida precipitación del sólido, como consecuencia de una evaporación de disolvente producida en un lapso muy breve.

En el caso de las mezclas de disolventes, el componente más polar de la misma debe tener la menor velocidad de evaporación, de tal manera de estar presente en una concentración alta al iniciarse la formación de la película.

En el momento en que comienza a desarrollarse la estructura del "film" hay todavía mucho disolvente retenido y como consecuencia de ello la masa es blanda; al continuar la evaporación se produce el gradual endurecimiento de la película. Finalmente no deberá quedar retenido disolvente en la misma.

En los sistemas de alto espesor que secan por este mecanismo (espesores de 100-120  $\mu\text{m}$  por capa) hay una tendencia a retener disolvente a la temperatura ambiente. Así por ejemplo una pintura a base de caucho clorado retiene hidrocarburos aromáticos, mientras que otra a base de resina vinílica retiene con mayor facilidad cetonas y con menor facilidad ésteres (figura 3).

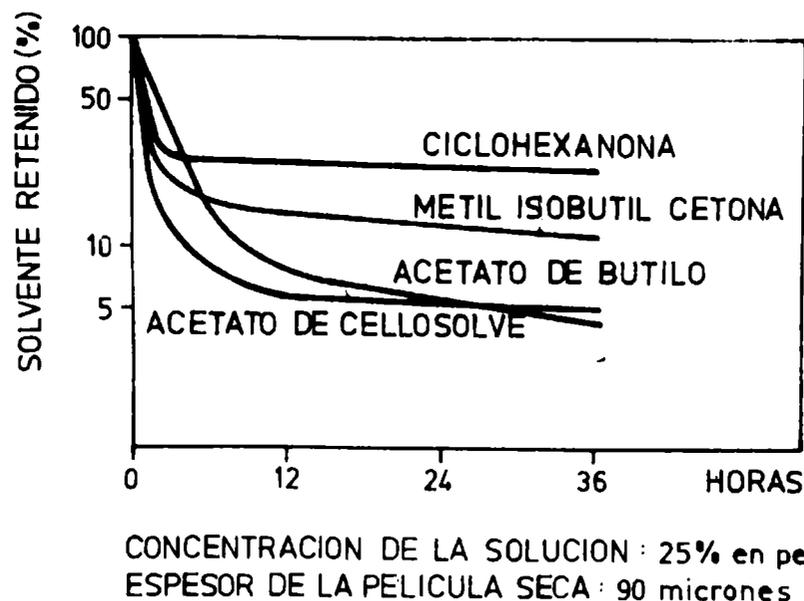


Figura 3.- Tendencia a la retención de disolventes por parte de una resina vinílica

Una cierta cantidad de disolvente mantenida en el interior de la película por un tiempo apreciable es perjudicial para las propiedades protectoras de la misma, especialmente porque reduce significativamente su resistencia mecánica.

Las características químicas y las propiedades físicas del "film" dependen del componente resinoso que constituye el ligante. En este caso particular lo más importante a tener en cuenta es la sensibilidad a los disolventes empleados en la formulación, ya que puede tener buena resistencia a otros. Por ejemplo, ligantes que requieren solventes oxigenados son en general resistentes a hidrocarburos. La inversa en cambio no se cumple, pues una película formada por evaporación de un hidrocarburo (aguarrás mineral, por ejemplo), tiene poca resistencia a un disolvente oxigenado (acetatos, cetonas, etc.).

La característica general de este tipo de materiales es su *rápido secado* (transcurre en minutos) y el espesor final de la película seca tiene una relación directa con la concentración de sólidos de la pintura.

Una alternativa de este tipo de secado está dada por el caso de algunas pinturas emulsionadas, generalmente del tipo O/W (aceite en agua). En ellas el material aceitoso o resinoso está dispersado en agua, con la incorporación de un agente emulsivo a la formulación. El ligante se encuentra en forma de diminutas partículas, generalmente esféricas, con un tamaño que oscila entre 0,1 y 0,5  $\mu\text{m}$  (las emulsiones son coloides, sujetas a movimiento browniano). Durante la formación de la película hay una primera etapa en la que se elimina agua, que es el disolvente, por evaporación, lo que pro-

voca la coalescencia de las partículas sólidas. Si el material emulsionado es de tipo no convertible, el proceso de secado termina una vez completada la evaporación del agua.

#### PROCESO FISICO Y QUIMICO: SECADO POR EVAPORACION DE DISOLVENTES Y CONVERSION DEL LIGANTE

Involucra todos aquellos casos donde inicialmente ocurre la evaporación de los disolventes, para completarse por un cambio químico producido por acción de diferentes factores. La película final *tiene una estructura distinta a la del ligante que le dió origen.*

##### a) Conversión por acción del oxígeno del aire

Corresponde al secado de ligantes o pinturas a base de aceites secantes o de barnices oleorresinosos.

Para que este proceso de conversión tenga lugar, el componente químico fundamental del ligante debe ser de tipo no saturado químicamente, es decir debe tener dobles o triples ligaduras en su molécula. Dentro de estas sustancias se encuentran algunos aceites vegetales (linaza, tung) y los aceites de pescado, que son triglicéridos constituidos por la reacción de una molécula de glicerina con tres de ácido graso. Si las tres moléculas de ácido graso son iguales estamos en presencia de un homoglicérido; en caso contrario se trata de un heteroglicérido. En los aceites vegetales, esos ácidos grasos son el oleico, el linoleico y el linolénico, y en el caso particular del aceite de tung un isómero del último citado, el ácido eleosteárico.

Los ácidos grasos mencionados pueden tener 1, 2 o 3 dobles ligaduras, y naturalmente su reactividad con el oxígeno del aire sigue el mismo orden. Normalmente los ácidos grasos que no poseen o tienen una sola doble ligadura constituyen el grupo de aceites no secantes; los de dos y tres los aceites secantes. Con dos dobles ligaduras tiene lugar un secado más lento y con tres uno más rápido. Como se trata en general de mezclas (heteroglicéridos) la velocidad de secado dependerá de que predominen unos u otros en la mezcla mencionada.

Normalmente las dobles ligaduras son *no conjugadas*, es decir que cada grupo  $-CH=CH-$  está separado de otro por un grupo metileno ( $-CH_2-$ ). Si las dobles ligaduras están acumuladas sobre átomos de carbono vecinos se denominan *conjugadas* ( $-CH=CH-CH=CH-$ ) y el secado se acelera notablemente, pues en esas condiciones las dobles ligaduras muestran mayor actividad.

Cuando una película de aceite se expone al aire, el proceso de secado se manifiesta como una primera etapa de *inducción*, con muy poca absorción de oxígeno y sin polimerización; las sustancias an-

tioxidantes que el aceite contiene se destruyen en esta primera etapa. A continuación se produce una *absorción de oxígeno del medio ambiente*, que en el caso del aceite de linaza puede llegar a ser del orden del 10-12 % de su peso. Durante esta etapa se forman en el aceite peróxidos e hidroperóxidos, que actúan como catalizadores de la reacción. Su desaparición se corresponde con la iniciación del proceso de polimerización, con formación de uniones entre cadenas. Esta reacción se produce en diferentes planos, como consecuencia de la configuración espacial de los átomos de carbono de la cadena, y, en consecuencia, del triglicérido. Durante la polimerización se produce pérdida de agua, peróxido de hidrógeno y dióxido de carbono.

Cuando el proceso de conversión de la película llega a consistencia de gel, se alcanza lo que se denomina *secado al tacto*; la película es muy blanda, pero el dedo, con suave presión, no adhiere a la misma (deja sin embargo su impresión). Las reacciones son más rápidas en la superficie y poco a poco van involucrando todo el espesor del "film". Se llega así a un material sólido: es el *secado duro*, que se caracteriza por el hecho de que una firme presión del dedo no impresiona la película. Puede requerir horas y hay diferentes etapas cuya descripción escapa al alcance de este artículo.

Una forma de acelerar el proceso de secado es incorporar catalizadores, denominados secantes, con los cuales se alcanzan tiempos de secado más cortos y ello es lo que permite la utilización práctica de las materias primas citadas anteriormente. Los secantes son jabones de plomo, cobalto y manganeso, en forma de octoatos, naftenatos y aún de linoleatos, siendo los dos primeros más estables. Normalmente se combina la acción de varios metales y la combinación es de tipo sinérgico, es decir proporciona un efecto mayor que el que correspondería a la suma de ellos actuando individualmente.

El cobalto, a causa de su acción más rápida e intensa, produce una piel en la superficie del "film" poco tiempo después de extendido éste. Ello retarda el secado pues reduce la difusión del aire hacia el interior de la película. Como el secado está acompañado de una contracción, cuando el mismo se desarrolla muy rápidamente, la superficie tiende a arrugar.

Este tipo de secado se opera no sólo con los aceites sino también en ciertos barnices conteniendo aceites secantes, ésteres epoxídicos, aceites de uretano, etc. La diferencia fundamental con respecto a lo que se produce en los aceites es que durante el proceso de elaboración del barniz ya se ha llegado a un cierto grado de polimerización, por reacción entre resina y aceite, lo que implica consumo de dobles ligaduras. En consecuencia queda disponible mayor número de estas, lo que unido al mayor tamaño molecular inicial, hace que se requiera menor tiempo para la oxidación que produce la conversión.

### b) *Conversión por calor*

El calor acelera cualquier tipo de reacción (por ejemplo la evaporación de los disolventes o la conversión por oxígeno).

Pero el caso a que se hace referencia en este punto es la verdadera acción de formación de la película por efecto del calor, sin que la misma sea influenciada por el oxígeno del aire. Para que esto ocurra, la resina debe contener grupos potencialmente reactivos, a los cuales se debe suministrar energía para activarlos. El resultado es que se produce una unión química, que conduce a un compuesto (polímero) altamente estable y de gran inercia química. Puede ocurrir con una sola resina o con una mezcla de resinas; en este último caso interactúan para dar el producto final.

Las resinas utilizadas se denominan termoestables, de curado térmico, horneables, etc. Las más conocidas son las de úrea-formaldehído, melamina-formaldehído, úrea formaldehído, acrílicas termoestables, siliconas, fenólicas termoestables, algunos poliuretanos, etc.

Aunque este tipo de productos puede ser aplicado en solución, también puede serlo en forma de polvos para pintar, los que son horneados después de su aplicación. Se caracterizan por su alta resistencia al agua, abrasión, química, a disolventes, al exterior (luz ultravioleta), retención de color y muy buena dureza.

### c) *Conversión química*

Es una variante del caso anterior, que se adapta para pinturas destinadas a ser empleadas en el pintado de grandes estructuras. El agente de curado es un reactivo químico, que se incorpora en el momento de la utilización y la reacción ocurre a la temperatura ambiente. Puede tener lugar entre un polímero y un monómero o entre dos polímeros de diferente tipo. La polimerización y la consiguiente formación de la película ocurren por entrecruzamiento de cadenas, provocando la reacción de las moléculas entre sí. Se forma de esa manera una estructura tridimensional de gran rigidez y dureza. Un ejemplo de este tipo de secado ocurre en la reacción de una resina epoxídica con aminas monoméricas (p. ej. dietilentriamina) o con un aducto de dicha amina. Otro caso similar se produciría por reacción de una resina epoxídica con una poliamida.

Variando las proporciones de las sustancias reaccionantes se regulan dos propiedades: dureza y flexibilidad, que, como se sabe, son opuestas. Las poliamidas imparten a la película propiedades de muy buena adhesión, flexibilidad y resistencia al agua, pero menor resistencia a agentes químicos y disolventes.

---

## FACTORES QUE DECIDEN LA ELECCION DEL METODO DE APLICACION

---

Diversos factores inciden sobre la elección del método adecuado de aplicación de una pintura. Algunos son externos, tales como la naturaleza del sustrato, el diseño, ubicación y tamaño de la estructura, etc. Otros son intrínsecos, como las características fisicoquímicas de las pinturas y el esquema de pintado elegido.

### FACTORES RELACIONADOS CON EL SUSTRATO

En *superficies nuevas y absorbentes*, como ocurre en el caso de maderas, aglomerados, hormigones o mampostería, es conveniente realizar la aplicación de la primera capa a pincel, a fin de permitir que la imprimación entre íntimamente en contacto con el material de base, facilitando el llenado de los poros y la eliminación del aire ocluido en los mismos, con lo cual se mejora la adhesión del esquema en su conjunto. Imprimada de esta forma la superficie, el resto de las capas puede aplicarse indistintamente a pincel, rodillo o soplete.

Sobre *superficies no absorbentes*, como ocurre en el caso de los metales (acero, aluminio, chapa galvanizada), la aplicación puede realizarse por cualquiera de los procedimientos enunciados. Sin embargo, en el caso de superficies metálicas que han estado largo tiempo en servicio y que como consecuencia de ello presentan numerosas irregularidades, es también conveniente aplicar la primera mano a pincel.

En lo relativo al *diseño y ubicación de la estructura*, debe tenerse en cuenta la complejidad de la misma, la presencia de cantos o aristas vivas, ángulos, zonas soldadas y lugares donde pueden acumularse líquidos (figura 4). Este tema ya ha sido desarrollado detenidamente por Podestá <sup>(1)</sup>.

Desde el punto de vista del rendimiento y economía de mano de obra es conveniente la aplicación a soplete utilizando el procedimiento electrostático cuando se trata de instalaciones complejas con cañerías, varillas, planchuelas, resortes, etc. Este método se describirá más adelante.

En general las estructuras nuevas se construyen por módulos, que se pintan en taller, ensamblándose los luego en el lugar de emplazamiento definitivo. Esto permite realizar una buena preparación de la superficie a pintar, emplear un método de aplicación acorde con las características particulares de cada diseño, seleccionar la mano de obra a utilizar y controlar el espesor de

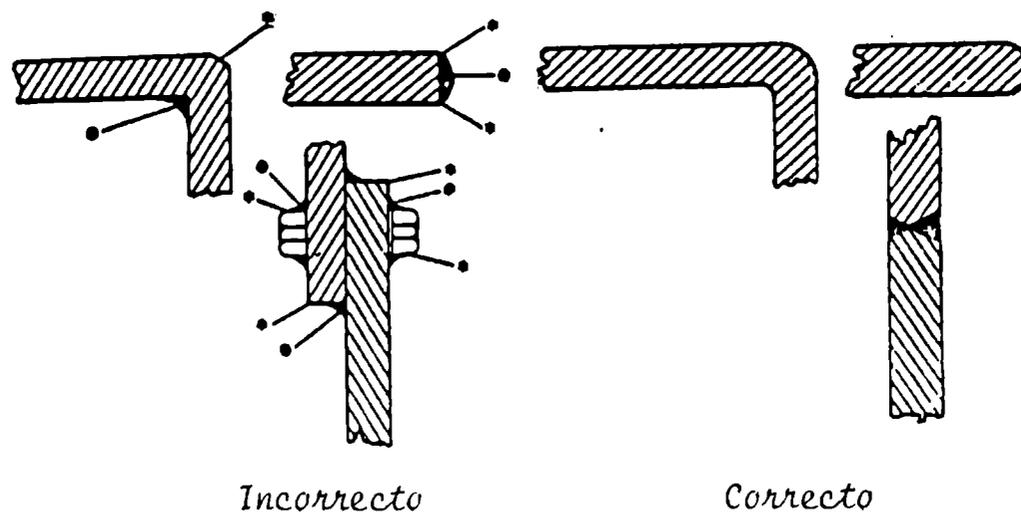


Fig. 4.- Influencia del diseño sobre la uniformidad de la película de pintura: (·) zonas con mayores espesores; (\*) zonas con espesores menores (<sup>34</sup>)

las diferentes capas aplicadas y las características del acabado.

Actualmente es normal enviar a la obra los materiales ya pintados con las capas de base y eventualmente alguna de las de terminación. Erigida la estructura se deben realizar en las zonas de ensamblado y en los lugares dañados, retoques de la pintura, para aplicar finalmente en obra las capas de terminación.

En los casos de repintado de estructuras en servicio, el momento adecuado para la realización de esta operación se determina en base a especificaciones (<sup>2, 3, 4</sup>) y el diseño general tiene importancia fundamental para la elección del sistema de pintado. Donde predominan grandes superficies (paredes de edificios, tanques de almacenamiento, piletas, cascos de embarcaciones) conviene emplear rodillo o soplete, mientras que si abundan las formas complejas (torres de iluminación, de comunicaciones) parte puede pintarse a pincel y parte a soplete (método electrostático).

#### FACTORES RELACIONADOS CON LAS PINTURAS Y CON EL ESQUEMA ELEGIDO

Las formulaciones existentes en el mercado se suministran con viscosidad adecuada para permitir su aplicación a pincel o rodillo. En los casos de la aplicación a soplete la viscosidad es en general menor, y debe ajustarse en el momento de su aplicación, empleando los diluyentes adecuados de acuerdo con el tipo de ligante: aguarrás mineral en el caso de productos oleorresinosos y esmaltes sintéticos; aromáticos, o mezclas de tolueno-xileno en el caso del caucho clorado; cetonas de alto peso molecular en las formulaciones vinílicas, mezclas de acetatos en las lacas a la nitro-

celulosa, etc. Es importante remarcar que el diluyente debe ser compatible con los demás componentes de la formulación, pues en caso contrario pueden producirse fenómenos de insolubilización, que inutilizan la pintura.

No deben aplicarse a pincel o rodillo aquellas pinturas cuyo secado es muy rápido o que secan por sólo evaporación del disolvente (productos no convertibles), reemplazando esos instrumentos por soplete, especialmente cuando se trata de recubrir grandes superficies. La excepción la constituyen las pinturas de caucho clorado, las que formuladas con una mezcla solvente adecuada pueden ser aplicadas por cualquiera de los tres métodos.

---

## FACTORES QUE DETERMINAN LA CALIDAD DEL ACABADO

---

### *CONDICIONES ATMOSFERICAS (temperatura, viento, etc.)*

Dentro de lo posible, las operaciones de pintado en ambientes exteriores deben llevarse a cabo cuando las condiciones sean favorables para lograr buena adhesión y un secado adecuado de la película de pintura.

Se estima como correcto trabajar a temperaturas por encima de 10-15°C y por debajo de 30-35°C. Es importante también, como se verá más adelante, que el pintado se realice en condiciones de humedad relativa adecuadas.

Si las temperaturas están por debajo y por arriba de las mencionadas precedentemente, se hace difícil la aplicación de las pinturas o eventualmente es necesario recurrir a dispositivos que faciliten la operación. Por debajo de 15°C se retarda la evaporación de los disolventes de la formulación, los que pueden quedar retenidos en la película; disminuye la velocidad de reacción con el oxígeno del aire en las pinturas convertibles que secan por oxidación; y, finalmente, se retardan las reacciones químicas con el agente convertidor en el caso de los productos que secan por reacción química (pinturas epoxídicas, poliuretánicas, etc.). A temperaturas cercanas a 0°C, la aplicación puede requerir la calefacción de los ambientes de trabajo. En este tema se está trabajando actualmente a nivel mundial<sup>(5)</sup> con el objeto de desarrollar productos utilizables a muy baja temperatura. Por encima de 30-35°C, la evaporación de los disolventes se realiza tan rápidamente que puede ocasionar defectos relacionados con la formación de la película. También puede

producirse un muy rápido secado superficial, que favorezca la retención de solvente en el interior del "film", el que podría ampollar en servicio.

#### HUMEDAD RELATIVA Y AGUA DE LLUVIA

La aplicación de pinturas sobre superficies mojadas o de alta humedad relativa se traduce generalmente en una disminución de la adhesión del producto aplicado.

Es importante tener en cuenta que una superficie metálica (p. ej. el casco de un barco en el dique de carena) puede encontrarse a una temperatura inferior a la ambiente, lo que favorecería la condensación de agua. Las primeras horas de la mañana y las últimas de la tarde son las que hay que tratar de descartar, las primeras por lo ya expuesto y las segundas porque la condensación podría producirse inmediatamente después de la aplicación de una mano de pintura, lo que se traduce en un importante deterioro de la película, que todavía no ha secado completamente. Normalmente se estima conveniente exigir en la superficie a pintar una temperatura 3°C por encima de la correspondiente al punto de rocío.

Es un error normal considerar a tales efectos sólo la temperatura del aire circundante a la superficie; se debe tener en cuenta la capacidad calorífica superficial, importante si se trata de planchas de acero. Hanson (6) ha registrado hasta 8°C de diferencia de temperatura entre la superficie del casco y la del aire, en diques de carena.

La composición del ligante de la pintura tiene relación con la sensibilidad al agua y con la capacidad de adherir o no sobre superficies húmedas. Los productos altamente polares (ligantes oleorresinosos, silicatos alcalinos tipo "zinc-rich", "wash-primers" vinílicos) toleran una cierta humedad superficial; los menos polares (pinturas vinílicas, de caucho clorado) requieren mayores cuidados durante la aplicación. El tipo de los agentes de curado de las resinas epoxídicas, como ya se expresó anteriormente, tiene influencia sobre la sensibilidad al agua del producto elaborado (resinas curadas con aminas son más sensibles al agua que las curadas con poliamidas). Este es otro tema que también es objeto de investigaciones a nivel mundial (7).

---

#### OPERACIONES PREVIAS Y OPERACIONES COMPLEMENTARIAS

---

Dentro de las *operaciones previas al pintado* deben mencionar-

se las siguientes: homogeneización del material a utilizar, ajuste de la viscosidad o consistencia mediante el empleo de diluyentes y filtrado. Se denominan en cambio *operaciones complementarias* la preparación de andamios, armado de protección contra condiciones climáticas adversas, inspección de la preparación de la superficie a pintar y alistamiento de los aparatos necesarios para el control de la aplicación.

### MEZCLADO, HOMOGENEIZACIÓN Y AJUSTE DE VISCOSIDAD

Estas operaciones son sumamente importantes para el exitoso comportamiento del sistema protector, en el supuesto de que se están empleando pinturas de características adecuadas para las condiciones de servicio previstas.

Como se ha explicado, una pintura es una dispersión homogénea de un sólido finamente dividido, el pigmento, en un fluido, denominado vehículo. A su vez este último está constituido por una sustancia formadora de película o ligante (aceites secantes, resinas naturales o sintéticas), en un disolvente adecuado. Este conjunto debe mantenerse estable y sin separación de componentes durante el estacionamiento del producto. Esto se denomina estabilidad de la pintura en el envase.

Sin embargo, muchas pinturas pueden mostrar sedimentación del pigmento al cabo de un cierto lapso en depósito. Si ese sedimento, como se verá, es fácilmente redispersable, el defecto no es grave, pero si el sedimento no puede ser reincorporado debe ser motivo de rechazo del producto.

Puede producirse además un aumento de la viscosidad inicial por reacción entre pigmento y ligante (p. ej. un pigmento básico y un ligante ácido) que forman un jabón, que actúa como espesante. Ese aumento de viscosidad puede solucionarse por el agregado de una pequeña proporción de disolvente, pero también puede ocurrir que la mencionada reacción conduzca a una gelificación de la masa, en cuyo caso el material queda inutilizado.

En parte estos problemas se generan cuando las pinturas son almacenadas en ambientes no adecuados y expuestas a condiciones extremas de temperatura (muy bajas o muy altas) durante lapsos prolongados (<sup>8</sup>). Además el almacenamiento debe realizarse en locales cerrados, por cuanto al exterior se atacarían los envases, que son de hojalata.

Es importante prever, al adquirir las pinturas, el tiempo que transcurrirá antes de su empleo, evitando hacer acopio de materiales durante lapsos muy prolongados. La colocación de órdenes de compra parciales puede contribuir a resolver ese problema, permitiendo entregas también parciales por parte del fabricante. Cualquiera sea el procedimiento que se elija es conveniente fechar los envases en el

momento de recibirlos, a fin de deslindar responsabilidades en el futuro, ya que las especificaciones (p. ej. normas IRAM) exigen como mínimo un año de mantenimiento de las características originales. Además, esto permitirá a los encargados de los depósitos entregar antes las pinturas que tengan mayor tiempo de almacenamiento.

El mezclado de los componentes, cuando se ha producido separación de los mismos, constituye la operación denominada *homogeneización*.

Lo primero que se debe observar, al abrir un recipiente, es si se ha formado película, capa o costra (según su espesor) en la superficie. Ello se debe a que ha quedado aire en el interior del recipiente por no haberse llenado el mismo completamente, oxidándose el ligante de la pintura por acción del oxígeno del aire cuando dicho ligante es reactivo frente a ese elemento.

Esa capa superficial debe ser cuidadosamente separada del resto de la pintura y eliminada.

La siguiente etapa es verificar si en el interior del envase se ha producido asentamiento o sedimentación del pigmento. En caso de que ello no ocurra es suficiente con agitar con una espátula de dimensiones adecuadas, a fin de asegurarse que la masa sea completamente homogénea.

El problema surge cuando aparece tal sedimento, el cual a su vez puede ser blando o duro. En recipientes de 1, 4 y hasta 18 litros, la operación es relativamente fácil cuando el sedimento es blando, y se cumple en pocos minutos.

Cuando el sedimento es duro y particularmente en el caso de los recipientes de mayor volumen, se recomienda el método indicado en la figura 5 (9) y que implica la realización de las siguientes operaciones:

- a) Decantar la porción líquida sobrenadante, volcándola en otro recipiente limpio, y dejando sobre la superficie del depósito sólo una pequeña cantidad de líquido.
- b) Agitar el depósito y esa pequeña cantidad de líquido con una espátula de tamaño adecuado (un recipiente de 4 litros requiere el empleo de una espátula de 3,5-4,0 cm de ancho y no menos de 30 cm de longitud, que no sea flexible).
- c) Romper cuidadosamente los aglomerados, realizando movimientos variados con la espátula (fundamentalmente en forma de ocho y rascando el fondo del recipiente).
- d) Agregar una pequeña cantidad del líquido anteriormente trasvasado, agitando continuamente.
- e) A medida que se completa la homogeneización incorporar

más líquido y antes de llenar el envase proceder a trasvasar el producto homogeneizado al otro recipiente. Luego se trasvasa dos o tres veces más, hasta lograr una masa homogénea.

- f) Tomar una muestra con la espátula y observarla detenidamente: no se deberán notar grumos y la pintura deberá tener tonalidad uniforme, aspecto este último sumamente importante pues influirá sobre la calidad del acabado obtenido.

Lo que se ha descrito precedentemente es una *operación manual*. Cuando se trabaja con recipientes de gran volumen (20 litros o más) es imprescindible realizar una *homogeneización mecánica*. Pueden emplearse agitadores eléctricos (con motor blindado) o neumáticos, siendo éstos más convenientes por razones de seguridad.

Es importante que la velocidad pueda ser regulada, a fin de ajustarla a los requerimientos de las diferentes etapas de la operación (deberá permitir trabajar a bajas velocidades al principio y a velocidades mayores al final). El eje y la paleta están dimensionados de acuerdo con el volumen a agitar y el equipo debe ser limpiado cuidadosamente después de la operación de mezclado, a fin de evitar impurificar otras pinturas sometidas a igual tratamiento.

Algunos casos particulares pueden ser puntualizados. Hay pinturas que se comercializan en dos recipientes, y ello ocurre por diferentes motivos. Un caso es el de las formulaciones a base de pigmentos metálicos (cinc, aluminio, cobre o bronce) que pueden ser muy reactivos frente a ciertos ligantes (p. ej. oleorresinosos); en ese caso el pigmento viene en un envase aparte, y se incorpora inmediatamente antes de iniciar la operación de pintado, debiéndose agitar y homogeneizar muy cuidadosamente a fin de obtener un producto final de características adecuadas (puede ser conveniente empastar primero el pigmento con una pequeña cantidad de vehículo y agregar luego esta pasta a la masa total). Otro caso que también debe ser considerado en particular es el de las pinturas para protección industrial que secan por curado químico, y que también se entregan en dos recipientes, uno con la base y otro con el convertidor. En este caso, luego de homogeneizar la base se incorpora el convertidor y se agita hasta lograr uniformidad (como se trata de una mezcla reactiva, con una estabilidad de 2 a 8 horas, debe prepararse sólo la cantidad necesaria para el trabajo que se ha previsto realizar durante la jornada).

La parte final de esta tarea está constituida por el *ajuste de la viscosidad*. Normalmente las pinturas para aplicación a pincel o rodillo, o bien no requieren dilución o sólo se les incorpora una cantidad de diluyente muy pequeña, y lo mismo ocurre en el caso de la aplicación a soplete sin aire comprimido. En cambio, cuando se emplea soplete convencional se requiere una dilución mayor.

Esta operación es conveniente realizarla en presencia del capataz, dada la diversidad de formulaciones que se comercializan actualmente; si bien la operación no es complicada, requiere tener en cuenta los siguientes aspectos:

- a) El diluyente debe ser el apropiado para el tipo de pintura que se utiliza y ello tiene relación con la composición del ligante. Los diluyentes con alto contenido de alifáticos, como el aguarrás mineral, son empleados en pinturas al aceite y algunos esmaltes sintéticos (alquídicos) para interiores o exteriores; las pinturas de caucho clorado se diluyen con tolueno-xileno (gelifican si se incorpora aguarrás); las pinturas vinílicas se diluyen con mezclas de cetonas y aromáticos, etc.
- b) Se debe agregar la cantidad imprescindible de diluyente para mejorar las condiciones de aplicación, sin reducir excesivamente la viscosidad. Con una dilución excesiva el contenido de sólidos es menor y el espesor de la película obtenida disminuye, existiendo además el peligro de chorreaduras o corrimientos ("sagging").
- c) Para lograr una caída apreciable de la viscosidad por requerirlo así el procedimiento de aplicación (p.ej. soplete aerográfico) es conveniente usar solventes que acentúan tal efecto (tolueno, xileno, Solvesso 100, etc.), descartándose los diluyentes con alto contenido de alifáticos.
- d) El procedimiento más seguro para el aplicador que no está compenetrado con el problema es utilizar el diluyente que provee el fabricante de la pintura, lo que es especialmente importante en el caso de las pinturas especiales para eliminar los problemas de incompatibilidad.

A la dilución ideal se llega controlando la viscosidad del producto. Existen copas para la medida de esta viscosidad (consistencia) con tablas correctoras de sus valores, a temperatura ambiente, y que son de fácil uso (copa IRAM, copas Ford n° 3 y n° 4). Mediante las mismas se mide el tiempo de escurrimiento de una masa dada de pintura y si no se requiere una exactitud muy grande en la determinación, como ocurre en el caso de las obras, esto puede hacerse con un simple reloj provisto de segundero central.

Para terminar con este punto corresponde indicar que en la práctica, desde el punto de vista protector, debe lograrse el mayor espesor posible de película por mano. Para ello es conveniente no diluir la pintura en exceso.

Realizado el ajuste de viscosidad se procede al *filtrado* de la pintura. Para ello se emplea un tamiz o una tela de malla

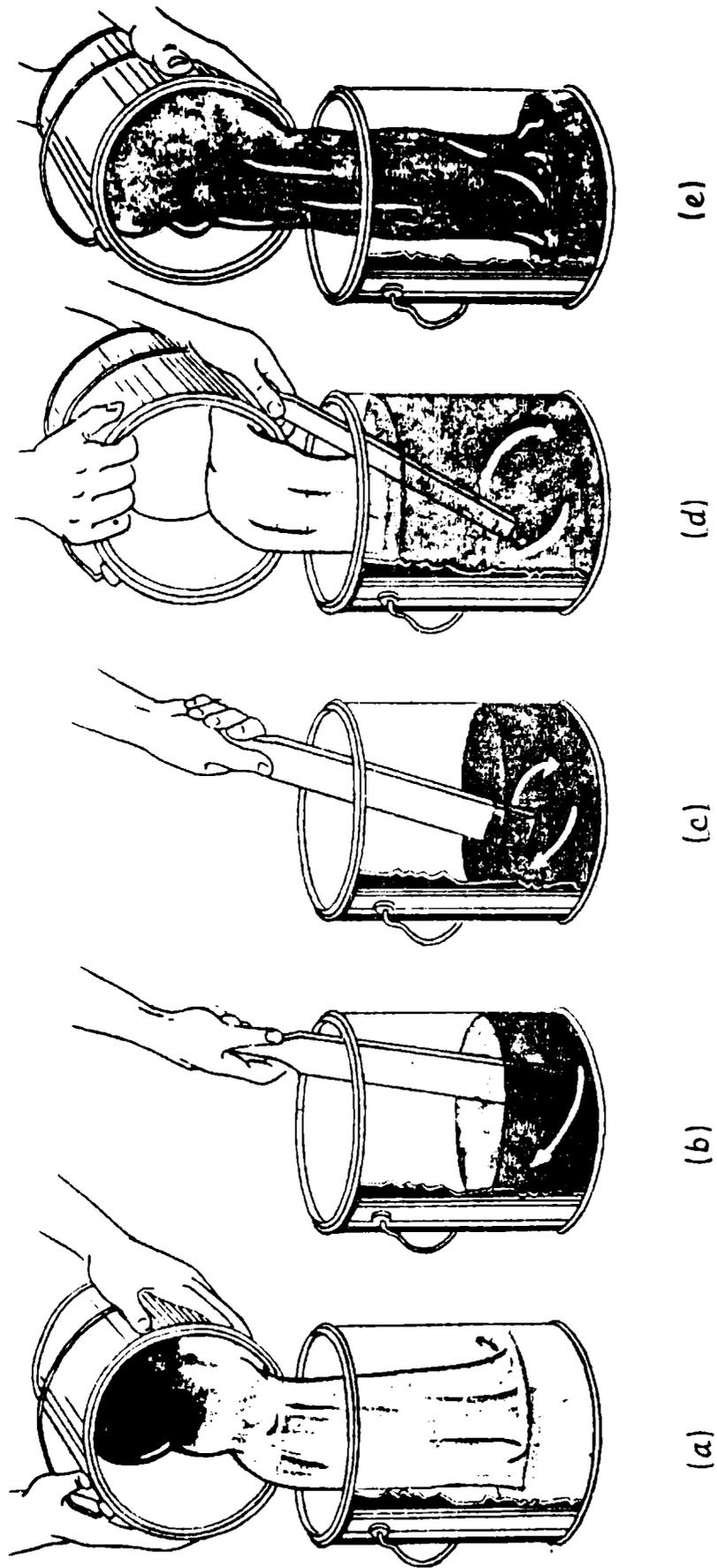


Figura 5.- Diferentes etapas correspondientes al método de homogeneización de pinturas envasadas en recipientes pequeños (hasta 4 litros) (9)

adecuada, de manera de separar todas aquellas partículas o impurezas que producirían imperfecciones o irregularidades en la superficie pintada.

### ARMADO DE ANDAMIOS

Es una operación imprescindible cuando se pintan grandes superficies, tales como frentes de edificios, cascos o superestructura de embarcaciones, etc.

Se emplean en general estructuras tubulares, a las cuales se puede dar la forma apropiada durante el armado, de acuerdo con los requerimientos de la obra. Es fundamental poner énfasis en este aspecto pues influye no sólo en el rendimiento de la mano de obra sino también en la seguridad del personal afectado a las tareas de pintado.

De acuerdo con la operación a realizar y tomando como ejemplo, por su complejidad operativa, el trabajo que se realiza en un astillero, pueden emplearse *andamios móviles* (figura 6) o *fijos*. Los diferentes tipos (autónomo, plataforma colgante móvil, desplazable, torre telescópica), se indican en la figura citada.

Los *andamios móviles autónomos* son plataformas que pueden desplazarse horizontal o verticalmente, con autonomía. Se construyen en módulos o cuerpos de alrededor de tres metros y su longitud máxima puede ser de 12 metros. Se mueven por intermedio de un motor eléctrico y el rendimiento que se obtiene con su utilización se indica en la tabla III (10).

Las *plataformas colgantes móviles* se emplean en trabajos que deben ser efectuados en lugares de difícil acceso o donde los costos de armado y desarme de andamios fijos es muy elevado. En el caso de los astilleros se diseñan y construyen de acuerdo a los requerimientos particulares de la embarcación.

Los *andamios fijos* y los *andamios desplazables* forman torres altas, muy aptas por ejemplo en el caso de frentes de edificios y pueden ser empleadas indistintamente para operaciones de preparación de superficies o para el pintado.

Los *andamios colgantes fijos* se arman en circunstancias muy especiales, como ser en zonas donde se realizan soldaduras, o en lugares de difícil acceso para la limpieza y pintado.

### PROTECCION CONTRA CONDICIONES ATMOSFERICAS ADVERSAS

En nuestro país es muy raro que se tomen precauciones sobre este particular, que tienen gran importancia sobre los resultados que se obtienen con los esquemas protectores, por cuanto muchas veces es necesario trabajar en condiciones climáticas adversas, especialmente en el período otoño-invierno en el hemisferio sur.

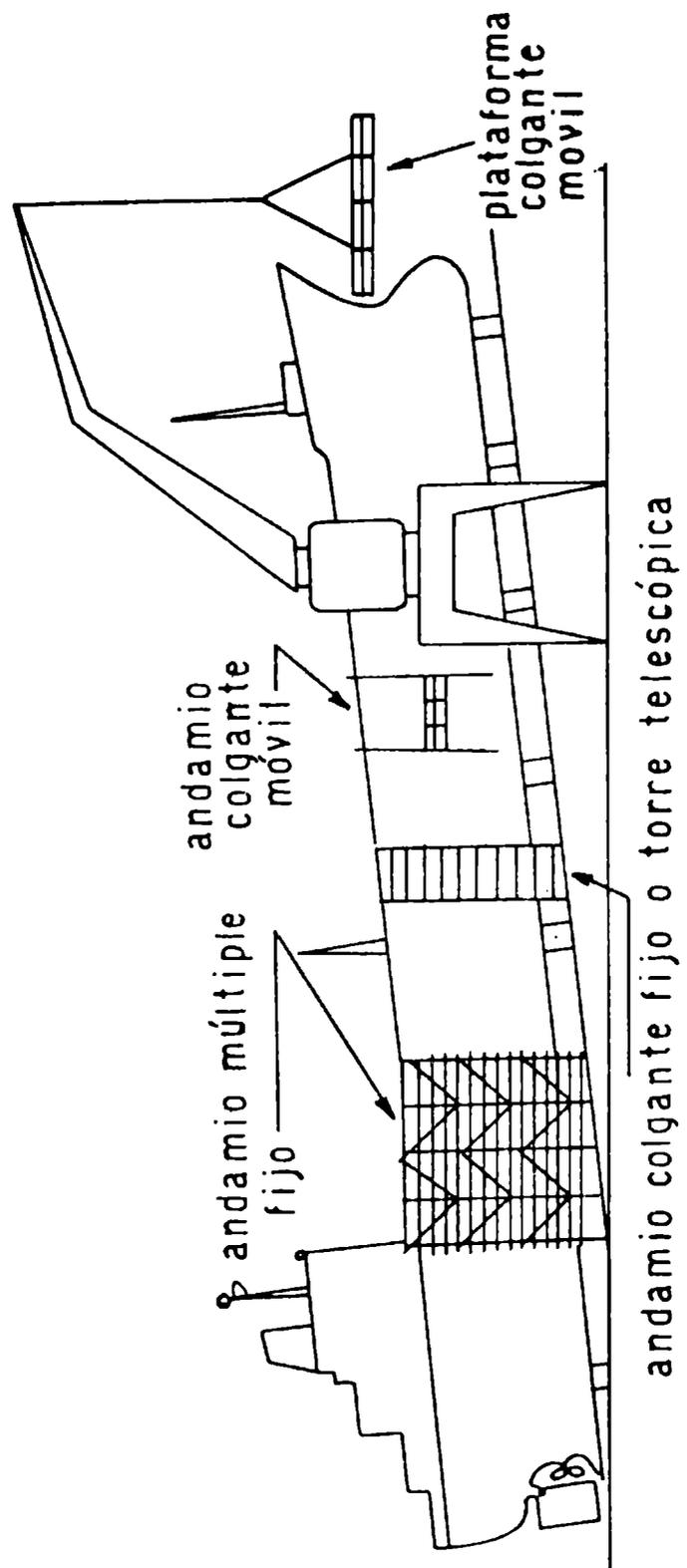


Figura 6.- Representación esquemática de diferentes tipos de andamios que pueden ser utilizados en el casco de un buque (1º)

TABLA III  
CAPACIDAD DE OPERACIÓN ESTIMADA PARA UN ANDAMIO MOVIL COLGANTE EN OPERACION \*

Factores considerados durante la operación	Valores estimados
Altura de la operación:	
Puntal del buque, metros.....	22
Altura de la grada, metros.....	3
Altura total a cubrir, metros.....	25
Tiempo de erección (2 hombres), minutos.....	5
Cobertura por movimiento:	
Ancho, metros.....	2
Largo, metros.....	12
Superficie pintada por movimiento, metros cuadrados.....	24
Movimientos:	
Número de movimientos necesarios.....	11
Tiempo invertido en pintar, por movimiento, minutos.....	10
Tiempo total empleado, minutos.....	110
Rendimiento obtenido:	
Superficie pintada, metros cuadrados.....	264
Operaciones complementarias:	
Tiempo empleado en el cambio de posición, minutos.....	30

\* La plataforma se encuentra emplazada y colocado el sistema de enganche.

Las condiciones citadas pueden ser particularmente difíciles en el caso de los astilleros, ubicados en zonas costeras.

Existen referencias en la bibliografía (11, 12) sobre estudios realizados en astilleros europeos, con confección de diagramas en los que se indica, para cada caso particular estudiado, cuáles son las condiciones más favorables para realizar el pintado y qué precauciones adicionales deben tomarse para tal fin.

Un procedimiento razonablemente económico para el caso de los diques de carena es el empleo de plásticos que cierran o cubren la zona a pintar (figura 7), lo que impide el acceso del agua de lluvia y parte de la humedad ambiente. Permite también la instalación de elementos calefactores que elevan la temperatura y secan el recinto. Envolturas de ese tipo son corrientes en muchos países que aplican tecnologías de avanzada en preparación de superficies y pintado, en virtud de disposiciones y reglamentaciones de la autoridad pertinente. Con ello se evita, además, o se reduce al mínimo la contaminación ambiental (eliminación del polvo, protección contra la arena, proyección de pintura, etc.), en las zonas próximas.

#### INSPECCION DE LAS OPERACIONES DE PREPARACION DE SUPERFICIES

El parámetro preparación de superficies es de fundamental importancia y debe ser tenido muy en cuenta por su influencia sobre el comportamiento de las cubiertas protectoras. Por tal circunstancia fue desarrollado en una publicación anterior<sup>(13)</sup> en forma extensa, no obstante lo cual conviene volver a insistir en algunos aspectos.

Es un hecho plenamente confirmado por la experiencia que con una buena preparación superficial pueden resultar eficaces esquemas de pintado elaborados en base a materias primas (particularmente resinas) de características no muy especiales en cuanto a su resistencia a agentes de deterioro. En cambio, formulaciones muy sofisticadas, pintadas sobre superficies mal preparadas, con escamas de laminación, óxidos de diversos tipos, etc., indefectiblemente fracasan al cabo de muy poco tiempo de servicio.

Por ese motivo no es suficiente sólo controlar las pinturas, sino que ello debe extenderse a la limpieza y debe ser realizado además por inspectores de obra particularmente entrenados para tal fin, los cuales pueden emitir juicio categórico por medio de comparación con patrones de referencia<sup>(14)</sup> o por el empleo de aparatos electrónicos muy precisos<sup>(15)</sup>. Algunos de estos equipos y patrones se presentan en la figura 8.

Una vez limpiada, la superficie deberá quedar libre de impurezas, arena, pinturas viejas, etc. Con respecto a los patrones, se comparará visualmente para determinar si se ha llegado a la condición de arenado a blanco, próximo a blanco, comercial, etc., es-

tablecido en la respectiva especificación, y se medirá y dentro de lo posible se graficará la rugosidad lograda. Esto último es muy importante pues guarda estrecha relación con el espesor que debe tener el esquema.

#### INSPECCION DE LAS OPERACIONES DE APLICACION

Se debe controlar se respete el *tiempo de secado* establecido por el fabricante o por las especificaciones, con el objeto de evitar retención de disolventes por la película y que además pueda producirse remoción de la capa anterior por aplicación de la subsiguiente. En algunas pinturas especiales, como son las de curado químico, se debe tener en cuenta además el tiempo de secado máximo que debe transcurrir entre las diferentes manos, a fin de evitar problemas de adhesión entre capas.

El *espesor de película* se controla antes de que se produzca el secado con un medidor de espesor de película húmeda, y el espesor final se establece una vez producido el secado.

La *adhesión al sustrato* y la *flexibilidad de la película* se comprueba con instrumental especial, y la experiencia del inspector le permitirá establecer si han sido adecuadamente preparadas y terminadas las zonas soldadas o los remaches.

Es conveniente que pinturas que deben ser aplicadas en más de una mano (por ejemplo la anticorrosiva), se suministren con un tono ligeramente diferente, de tal manera que se observe un contraste visible entre las diferentes zonas antes y después de aplicada la segunda mano.

El inspector deberá controlar también el estado de las herramientas de trabajo, en el caso de la aplicación a rodillo o pincel, y su funcionamiento, en el caso del soplete, así como también si las mismas son correctamente limpiadas al final de cada jornada de trabajo.

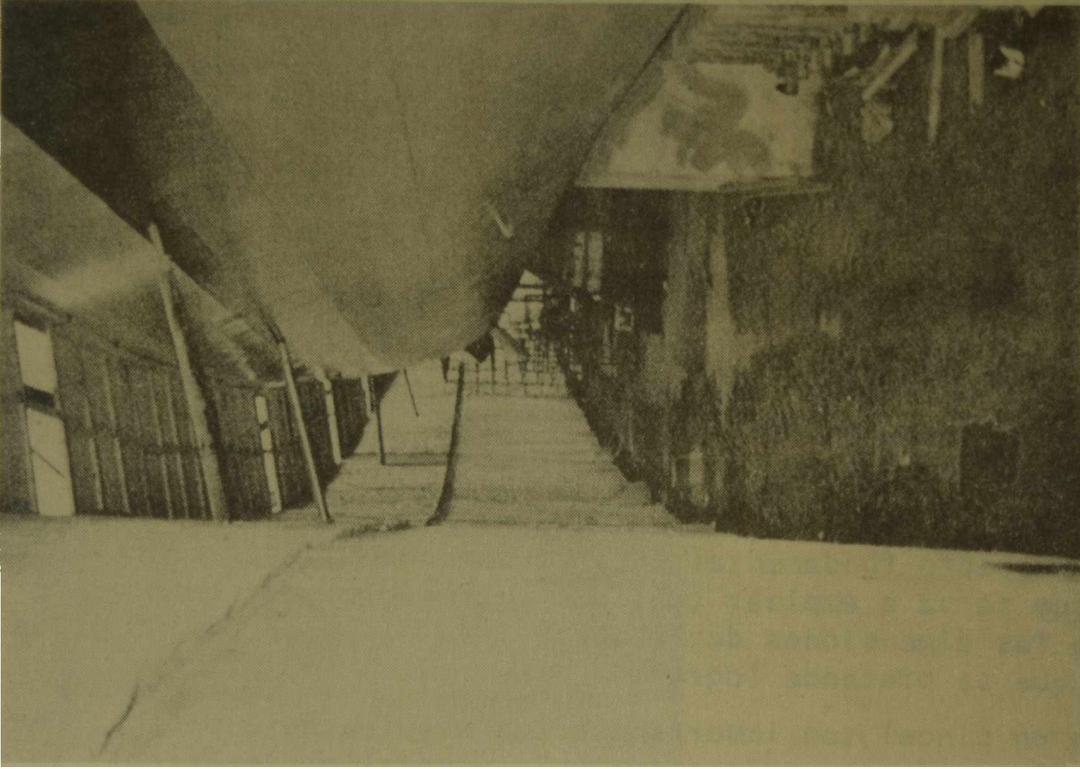
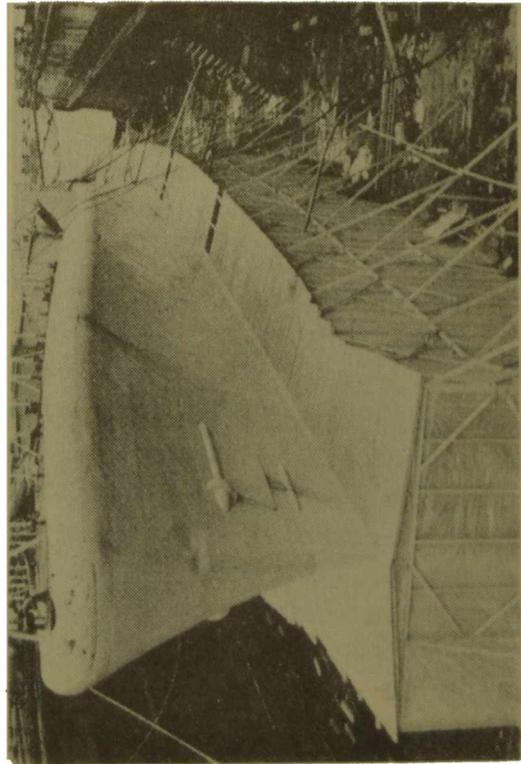
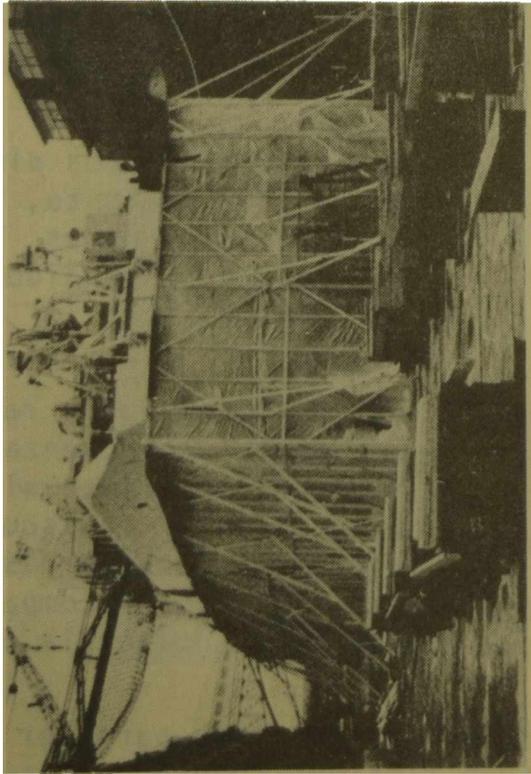
---

#### METODOS DE APLICACION DE PINTURAS

---

Los métodos de aplicación de pinturas pueden ser divididos en dos grandes grupos:

a) Aquellos en que la pintura se deposita sobre la superficie por contacto directo de la herramienta de trabajo con la misma: es el caso de la aplicación a pincel, rodillo y pintado en tambor ro-



*Figura 7.- Construcciones temporarias para la protección de los trabajos que se realizan en condiciones climáticas desfavorables (35)*

tativo.

b) El segundo grupo comprende los métodos en los que el producto es rociado o pulverizado mediante un soplete que puede funcionar con o sin aire comprimido. Dentro de este grupo, un caso particular está constituido por el pintado electrostático.

---

## APLICACION A PINCEL

---

Aunque este es el método de aplicación más antiguo conocido y su técnica es aparentemente sencilla, la física del proceso es más compleja y no se han realizado descripciones científicas o técnicas de la misma.

Un aspecto fundamental está relacionado con la elección del pincel que se va a emplear (calidad y tamaño) y que deberá adecuarse a las dimensiones de la superficie a pintar y al tipo de acabado que se pretende lograr.

En un pincel son importantes los siguientes aspectos: calidad de la cerda, su origen (animal, vegetal o sintética), su longitud, cantidad, propiedades mecánicas, la naturaleza de la punta y la forma con son fijadas al mango.

Es importante que las fibras sean de buena flexibilidad, para que el pincel recupere fácilmente su forma y que el conjunto esté completamente "lleno" de ellas, tanto exterior como interiormente.

Los pinceles de muy buena calidad pueden ser empleados sin ningún tipo de tratamiento previo. Sin embargo es conveniente, antes de la primera utilización, sumergirlos durante 48 horas como mínimo en aceite de linaza crudo, manteniéndolo suspendido a fin de que las fibras no toquen el fondo del recipiente, lo que podría provocar su deformación.

De la manera indicada, el aceite impregna las cerdas y reduce su capacidad de absorción frente a alguno de los componentes de la pintura (por ejemplo el ligante), con lo que se evitan alteraciones de composición en el producto que se aplica. Transcurrido el lapso mencionado, se lavan cuidadosamente con aguarrás mineral para eliminar el exceso de aceite, pues éste es incompatible con la mayoría de los ligantes modernos empleados en la elaboración de pinturas.

En estas condiciones el instrumento queda listo para ser utilizado. Luego de su empleo deberá ser limpiado cuidadosamente

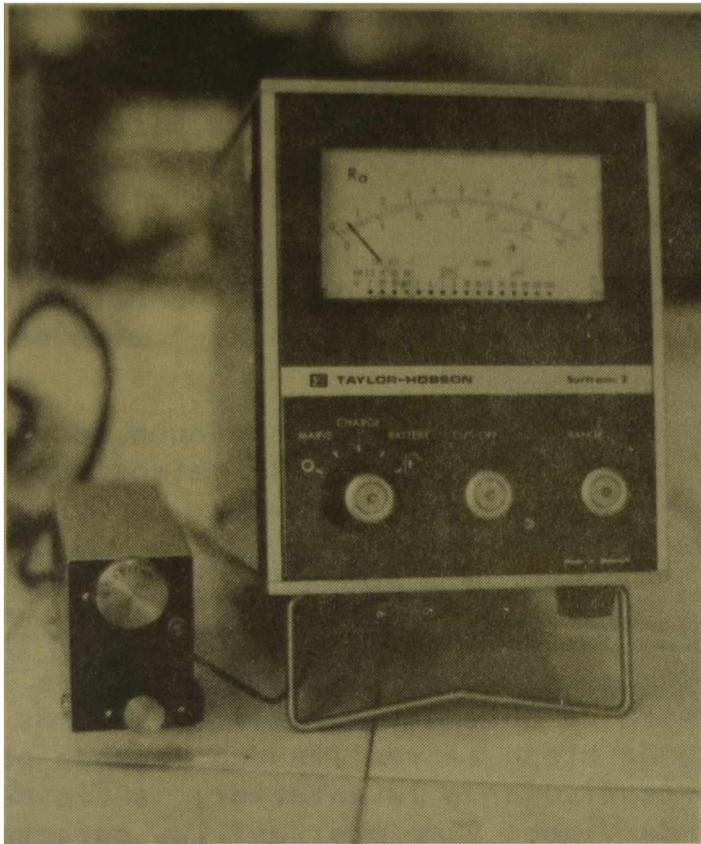


Figura 8

Equipo para inspección de trabajos de preparación de superficies (medida de rugosidad)



Figura 9

Instrumental para control durante y después de la aplicación de la pintura

con un disolvente adecuado, compatible con el tipo de pintura que se ha aplicado. Este disolvente puede ser el agua, en el caso de las pinturas al agua (en polvo, emulsionadas o al látex).

Luego de la limpieza se lo dejará en contacto con el disolvente (excepto en el caso del agua, pues las fibras pueden hincharse o deformarse) cuidando de mantenerlo en suspensión y que el líquido llegue sólo hasta una altura equivalente a la mitad de la longitud de las cercas, sin ponerse en contacto con la virola, pues podría ablandarse el pegamento que fija las fibras al mango.

Los pinceles varían en ancho entre 1 y 8 pulgadas. En la tabla IV se mencionan los tipos más corrientes, con su denominación usual, el tipo de pinturas que se aplica con ellos y el tipo de superficie a la cual están destinados (<sup>16</sup>).

Una selección adecuada del pincel permitirá un buen rendimiento, estimándose como tal recubrir entre 10 y 15 metros cuadrados por hora con una capa o mano de pintura.

Un proceso correcto de aplicación a pincel se puede dividir en dos etapas: en la primera la pintura se deposita sobre la superficie en cantidad adecuada (esto está en relación con el tamaño del pincel y con el de la superficie a pintar) y luego se la distribuye rápidamente de manera de obtener una película lo más uniforme posible. En una segunda etapa se realiza una segunda pasada de pincel en sentido perpendicular a la anterior, a fin de reducir al mínimo las marcas de pincel y mejorar así las características finales del acabado. Es importante señalar que la mayor parte de los productos modernos tienen propiedades de autonivelación, por lo cual el trabajo del operador se reduce al mínimo. Además, como casi todas las pinturas son de secado rápido, una demora en la aplicación o un excesivo retoque de la película va en detrimento del aspecto final de la misma.

El pincel es apto fundamentalmente para superficies lisas y se debe contar con instrumentos para el pintado de eventuales molduras o zonas poco accesibles; en estos casos suele ser necesario un instrumento de menor tamaño.

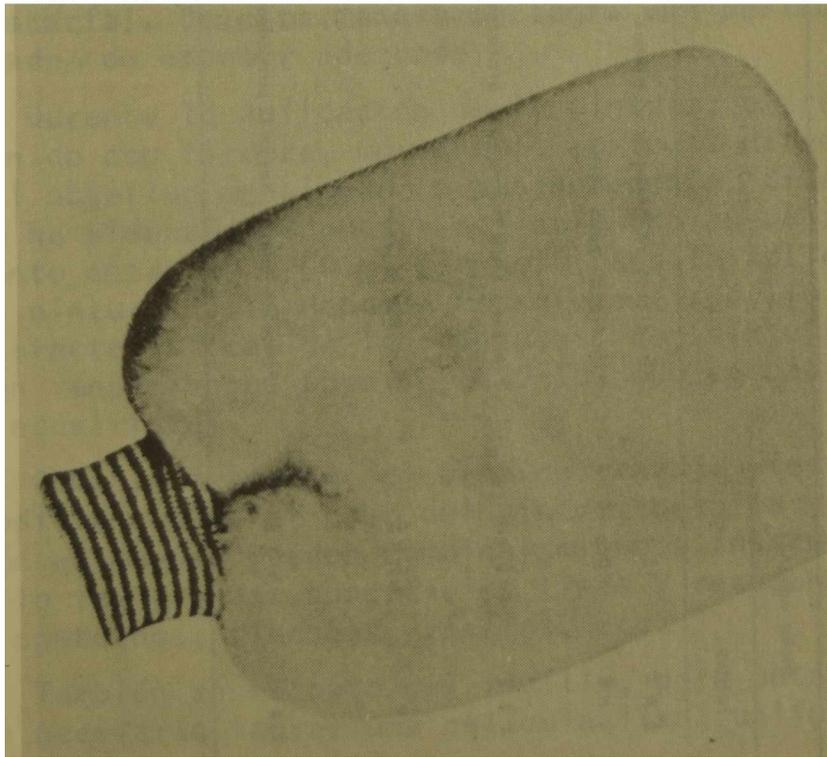
Si las formas son muy irregulares (cañerías, hierros ángulo, perfiles diversos) y no se dispone de soplete, puede utilizarse un guante aplicador (figura 10A), que se emplea como si fuera un rodillo, colocando en él la pintura y pasándolo sobre la superficie que se quiere pintar.

---

#### PINTADO A RODILLO

---

El rodillo se utiliza para el pintado de grandes superficies



(A)



(B)

Figura 10.- (A) Guante aplicador, para reemplazar al pincel en superficies irregulares o difícilmente accesibles; (B) detalle del pintado por medio de guante (36)

TABLA IV  
SELECCIÓN DEL TAMARO DE PINCEL EN FUNCIÓN DEL TIPO DE PINTURA Y DE LA SUPERFICIE A PINTAR

Ancho nominal		Denominación	Tipo de pintura	Zonas de empleo
Pulgadas	cm			
6 a 8	15 a 20	Pinceletas de blanqueo o planas	Pinturas al agua	Paredes, cielorrasos, hormigón
4 a 6	10 a 15	Pinceletas para pared	Pinturas mate (látex u oleorresinosas), pinturas semi-mate para interiores	Paredes, cielorrasos, hormigón, pisos de madera o material
2 a 3	5 a 8	Pinceles para barnices y pinturas de alto brillo	Esmaltes sintéticos, barnices, pinturas con pigmentos metálicos	Gabinetes, puertas, zócalos, muebles
1 a 1,5	2,5 a 4	Pinceles de resorte	Esmaltes sintéticos, pinturas semi-mate, barnices, pinturas con pigmentos metálicos, etc.	Marcos de ventanas o puertas, pequeñas piezas de adorno, sillas o muebles en general con superficies pequeñas, juguetes, radiadores de calefacción
2 a 12	5 a 30	Pinceles ovales hasta 12 pulgadas	id. anterior	id. anterior

preferentemente lisas, con un rendimiento mayor que con pincel.

También en este caso hay rodillos de diferentes dimensiones, existiendo algunos de hasta 22 cm de longitud (9 pulgadas) y 6,25 cm de diámetro (2,5 pulgadas). En general el rodillo está fijado por alguno de sus extremos, lo que facilita su utilización en lugares poco accesibles.

La cuidadosa selección del material de los rodillos y el largo de la fibra son factores esenciales para la rapidez de trabajo y la obtención de un buen acabado. En la tabla V se proporciona información sobre la selección del material del rodillo en función del tipo de trabajo, y en la tabla VI acerca del largo de fibra más conveniente para cada caso (<sup>17</sup>).

El diseño de estos implementos permite adaptar los rodillos al pintado de los materiales más diversos. Así hay rodillos especiales para el pintado de alambros (figura 11) hasta rodillos destinados a lograr excelentes condiciones de nivelación ("high levelling rollers") en la superficie pintada, especialmente en el caso en que se emplean acabados brillantes (figura 12). Hay también rodillos adaptados para el pintado interior de cañerías, rodillos alimentados a presión para trabajos profesionales, etc.

Los rodillos comunes se cargan empleando bandejas con escurridores incorporados (con un ángulo de inclinación de 40-45°). La herramienta se sumerge en el recipiente y mediante sucesivos pasajes por el escurridor se consigue una distribución uniforme del material. De esta manera se logra una película continua, bien nivelada y de espesor adecuado.

Durante la aplicación de la pintura, el rodillo deberá ser sostenido con firmeza, moviéndolo en todas direcciones para lograr el objetivo mencionado precedentemente. Si el tamaño del rodillo ha sido adecuadamente seleccionado puede lograrse un rendimiento entre 20 y 50 m<sup>2</sup> por hora para la aplicación de una mano de pintura. Esto depende no sólo del rodillo sino también de las características de las pinturas. Con pinturas al agua se consiguen rendimientos superiores a los que se obtienen con productos industriales.

Comparativamente, el área de trabajo efectiva es menor para el rodillo que en el caso del pincel, pero la velocidad de operación es mayor. Pueden combinarse ambos instrumentos pintando a rodillo las grandes superficies lisas y retocando con pincel bordes, contornos, rincones, zócalos, etc.

También en el caso del rodillo, para obtener un buen acabado es necesario lograr una película lisa, uniforme y exenta de imperfecciones.

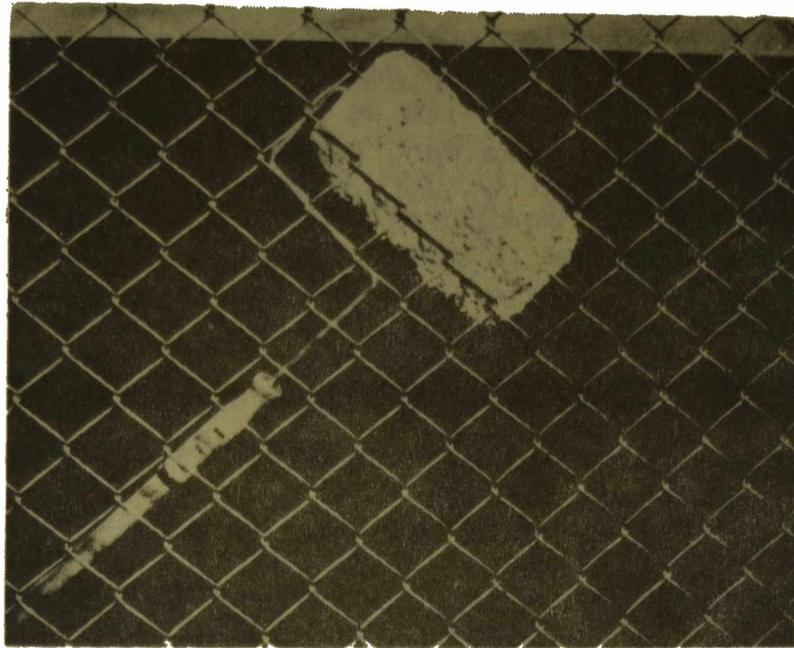
Para las imprimaciones o fondos anticorrosivos de primera mano, que se aplican sobre superficies viejas, con muchas irregu-

**TABLA V**  
**SELECCION DEL MATERIAL A EMPLEAR EN LA FABRICACION DE RODILLOS DE ACERDO**  
**CON EL TIPO DE PINTURA Y LAS CARACTERISTICAS DE LA SUPERFICIE A PINTAR**

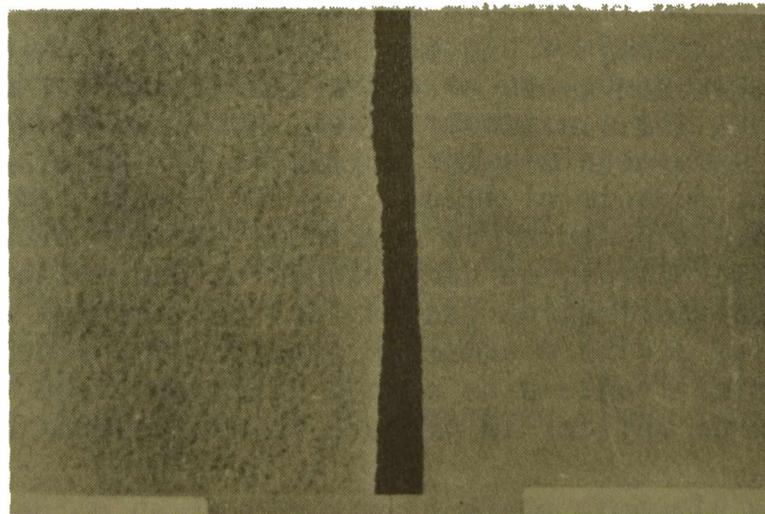
Tipo de pintura	Tipo de superficie	
	Lisa	Rugosa
<b>Para interiores:</b>		
Látex (base acuosa)	Poliacrilonitrilo (Dyrel)	Poliacrilonitrilo (Dyrel)
Oleorresinosas y sintéticas (disolventes)	Poliacrilonitrilo (Dyrel) Pelo de cabra	Poliacrilonitrilo (Dyrel) Lana
<b>Para exteriores:</b>		
Esmaltes sintéticos y productos oleorresinosos	Terftalato de polietileno (Dacrón)	Poliacrilonitrilo (Dyrel)
Lacas a la piroxilina, pinturas poliuretánicas, epoxídicas, etc.	Pelo de cabra	Lana

**TABLA VI**  
**SELECCION DEL LARGO DE FIBRA EN MATERIALES PARA RODILLOS**

Tipo de superficie	Tipo de pintura a emplear	
	Pinturas brillantes	Pinturas mate
<b>Diseños planos:</b>		
Lisa	3/16 a 1/4" (0,48 a 0,64 cm)	1/4 a 3/8" (0,64 a 0,95 cm)
Rugosidad media	3/8" (0,95 cm)	1/2 a 3/4" (1,27 a 1,91 cm)
Muy rugosa	3/4" (1,91 cm)	1 a 1 1/4" (2,54 a 3,17 cm)
<b>Diseños complejos:</b>		
Alambradas	1 1/4" (3,17 cm)	



*Figura 11.- Rodillo diseñado especialmente para el pintado de alambre tejido (36)*



*Figura 12.- Aspecto de una película de pintura aplicada con pincel de pelo de cabra (izquierda) y con rodillo de alta capacidad de nivelación (derecha) (36)*

laridades, es conveniente pintar dicha mano a pincel, para penetrar en todos los desniveles, y continuar a rodillo la aplicación de las restantes. Lo mismo ocurre en superficies de acero arenadas o granalladas y en maderas con diferente rugosidad. En cambio, en superficies muy lisas, como las de acero decapado, chapa galvanizada o aluminio, la primera mano puede aplicarse también a rodillo.

#### CARACTERISTICAS DE LAS PINTURAS PARA APLICACION A PINCEL O RODILLO

En general se aplican mediante estos instrumentos las pinturas para interiores, las imprimaciones y los fondos anticorrosivos, los esmaltes para exterior y las pinturas para uso industrial.

Lo fundamental es el ajuste de la viscosidad y la calidad de la mano de obra que se utiliza.

Las pinturas para interiores (mate o semimate) no ofrecen mayores dificultades por sus características reológicas, logradas durante el proceso de elaboración por el empleo de aditivos especiales. Además, al carecer la superficie obtenida de brillo o ser semimate, se disimulan las imperfecciones. Algo similar ocurre cuando se aplican fondos anticorrosivos.

En las pinturas brillantes y muy brillantes se debe cuidar fundamentalmente la capa de terminación, que debe estar totalmente exenta de defectos y no tendrá marcas de pincel o de rodillo o las mismas estarán reducidas a un mínimo.

Otro aspecto importante a considerar en relación con las pinturas para aplicación a pincel o rodillo, es el tipo de secado de la película. Los productos no convertibles (pinturas vinílicas, lacas a la piroxilina o nitroacrílicas, etc.) es conveniente no aplicarlas por estos procedimientos porque la película, como no sufre cambio químico durante el secado, es fácilmente removible por los disolventes de la pintura. En cambio no existen problemas con los productos convertibles, es decir aquellos que secan por oxidación y posterior polimerización (acción del oxígeno del aire, como en las pinturas al aceite y esmaltes alquídicos o sintéticos) o por reacción química frente a un agente de curado, que se incorpora en el momento de aplicar la pintura (pinturas epoxídicas, poliuretánicas).

---

#### PINTADO A SOPLETE

---

En el caso de grandes superficies es recomendable, con el objeto de acelerar los trabajos, la aplicación a soplete. Además

este método permite la aplicación de pinturas de rápido secado (minutos) sin los inconvenientes que tienen lugar cuando se usa pincel o rodillo y puede utilizarse además tanto para productos convertibles como para no convertibles.

El pintado a soplete puede realizarse empleando *soplete de baja presión*, que exige la dilución previa de la pintura, o el *soplete sin aire comprimido ("airless spray")*, estos últimos destinados a aplicar productos de características especiales, formulados para tal fin. Con los primeros se obtienen espesores de película del orden de 10-15  $\mu\text{m}$  por mano, es decir inferiores a los que se obtienen a pincel (20-25  $\mu\text{m}$ ); en el caso de los equipos "airless" puede llegarse a espesores de 80-120  $\mu\text{m}$  por capa.

#### SOPLETES CONVENCIONALES (de baja presión o aerográficos)

En este sistema se utiliza el aire comprimido tanto para atomizar el producto como para depositarlo sobre la superficie a pintar. La pintura llega a la citada superficie en forma de pequeñas gotas, las que luego se unen entre sí para formar una película continua.

Como la pistola pulverizadora opera con el principio de producir un chorro de pintura por acción de una corriente de aire, es importante lograr un correcto balance aire-pintura para obtener una buena aplicación y una película de correcta nivelación y buen aspecto.

La cantidad de pintura que sale por la boquilla de la pistola es función del diámetro del orificio de la boquilla, del tipo y viscosidad de la pintura, de la presión del aire y de la apertura de la válvula de aguja que regula la mezcla aire-pintura.

Los factores empleados para *controlar el balance aire-pintura* son los siguientes: a) *variación de la viscosidad* reduciendo la consistencia del material entre ciertos límites se incrementa la cantidad de pintura que pasa a través de la boquilla, pero con reducción simultánea del espesor de película; b) *regulación del abanico*, por medio de un tornillo de ajuste de aire; y c) *regulación de la presión*.

La atomización de la pintura se puede producir por mezclado externo o interno.

Las *pistolas de mezclado externo* (figura 13 A) son aquellas en que el aire comprimido atomiza el producto fuera de la boquilla; se puede utilizar con cualquier tipo de pintura (es aconsejable para las de secado muy rápido) y se trabaja con alta presión. En las *pistolas de mezclado interno* (figura 13 B) la mezcla se produce dentro de la pistola y el sistema pintura-aire es atomizado al salir de la boquilla; la presión de trabajo es menor y se emplea para materiales de secado no tan rápido como los citados anteriormente.

te (pinturas oleorresinosas, esmaltes sintéticos o alquídicos, etc.).

Los *sistemas de alimentación* también pueden ser diversos, ya que la pistola pulverizadora puede alimentarse *por succión* (material colocado en un recipiente dispuesto en la parte inferior) o *por gravedad* (el recipiente está colocado en la parte superior). Actualmente se emplean también sistemas en los cuales la pintura se encuentra en un tanque ubicado a cierta distancia y se la traslada por medio de una manguera; esto permite trabajar con recipientes mayores (llenado con mucha menor frecuencia) y la pistola es más liviana y de fácil manejo.

En la alimentación por gravedad (figura 14, tanque colocado en la parte superior), la selección de la boquilla se realiza de acuerdo con lo que se establece en la tabla VII (<sup>18</sup>); este tipo de pistola se emplea con productos de viscosidad media y baja (hasta 320 cP) y en trabajos pequeños, donde hay frecuentes cambios de color.

En la alimentación por succión (figura 15), el recipiente está ubicado en la parte inferior y el producto es arrastrado por el vacío que produce el pasaje de la corriente de aire, se mezcla con ella y llega a la boquilla de atomización. Este tipo de pistola se emplea con productos de menor viscosidad (hasta 110-115 cP), donde se requieren también frecuentes cambios de pintura. En la tabla VIII se indican las características principales que se deben tener en cuenta para la adecuada selección de la boquilla a utilizar (<sup>19</sup>).

En la alimentación por presión (figura 16), la pintura es forzada a pasar desde el recipiente, colocado en la parte inferior, al cabezal, donde se produce la atomización por acción de una corriente de aire independiente, en una boquilla de mezclado externo. Este tipo de pistola permite aplicar productos de mayor viscosidad y es particularmente apto cuando se trabaja sobre grandes superficies, con un mismo tipo y color de pintura. En la tabla IX se proporciona una guía para la selección de los diferentes tipos de boquilla a emplear (<sup>20</sup>).

Como información adicional sobre este tema y sin entrar mayormente en detalles pues el equipo se esquematiza en la figura 17, puede mencionarse que los *componentes de una pistola pulverizadora para sopleteado convencional* son los que se enumeran a continuación.

En primer lugar se tiene la boquilla pulverizadora, que es el elemento removible cuya adecuada selección (diámetro del orificio) determina sus posibilidades de utilización, ya que en base a ello se establece el volumen (m<sup>3</sup>/min) y la presión de aire necesaria, la viscosidad de la pintura y en consecuencia el rendimiento; influye también sobre las características del acabado.

Luego está el orificio de salida, ubicado en el centro de la



Figura 13.- Sistema de pulverización con mezclado externo (A) o con mezclado interno (B) (32)

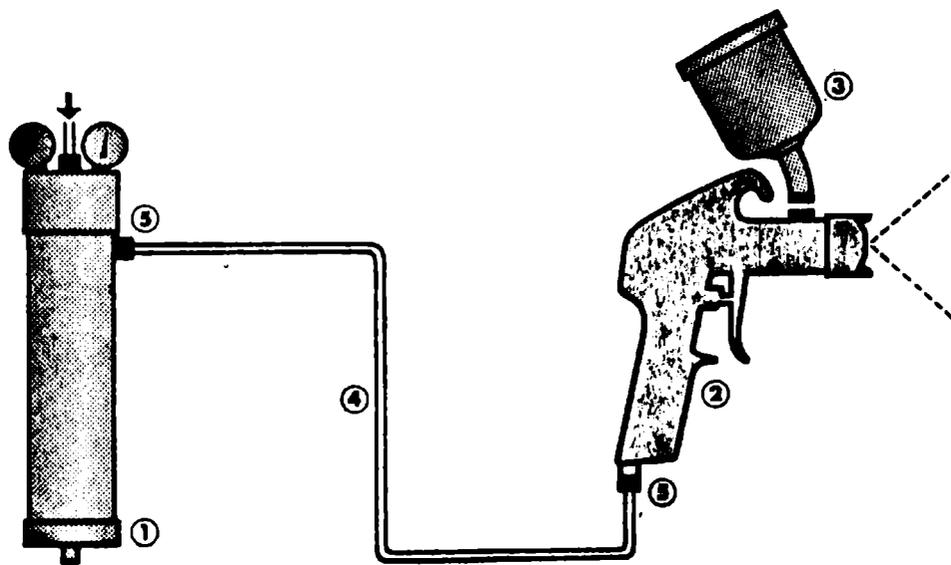


Figura 14.- Sistema de alimentación por gravedad: (1) purificador de aire; (2) pistola de proyección; (3) vaso de alimentación por gravedad; (4) manguera de aire; (5) acoplamiento de la manguera (18, 19, 20)

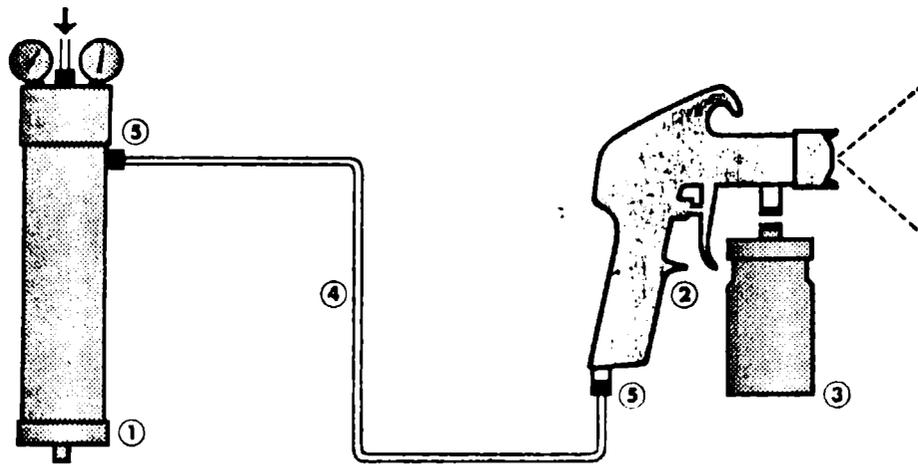


Figura 15.- Alimentación por succión: (1) purificador de aire; (2) pistola de proyección; (3) vaso de succión; (4) manguera de aire; (5) acoplamiento de la manguera (18, 19, 20)

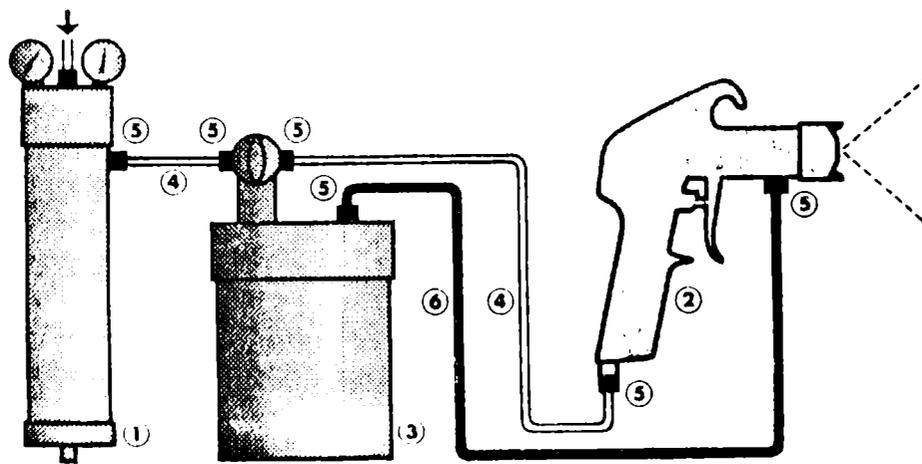


Figura 16.- Alimentación por presión: (1) purificador de aire; (2) pistola de proyección; (3) tanque de alimentación a presión; (4) manguera de aire; (5) manguera pintura (18, 19, 20)

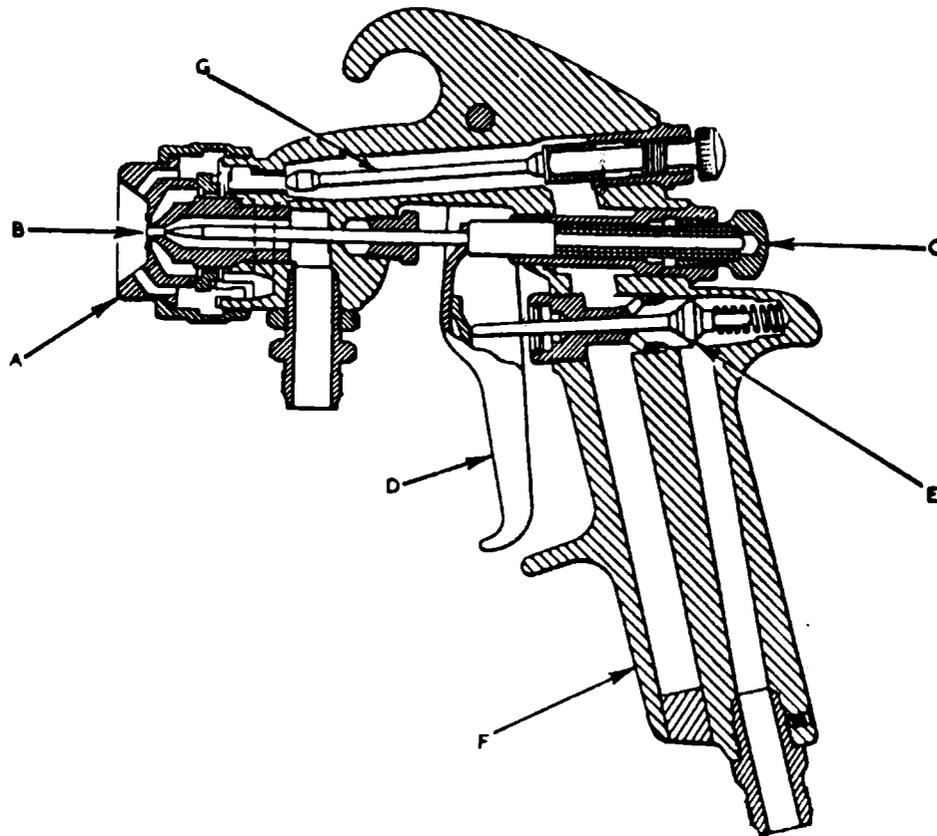


Figura 17.- Principales componentes de una pistola para sopleteado aerográfico: (A) boquilla pulverizadora; (B) Orificio de control de flujo; (C) ajuste de la cantidad de pintura; (D) gatillo; (E) válvula de paso de aire; (F) cuerpo de la pistola; (G) control de ancho de abanico <sup>(31)</sup>

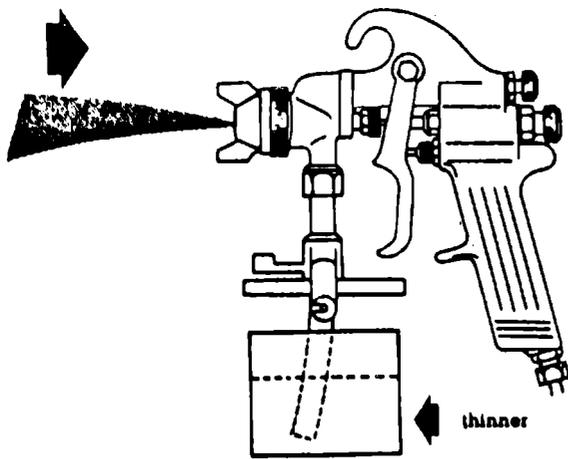
boquilla; conjuntamente con la aguja reguladora, regulan el pasaje de fluido.

Complementando lo anterior se tiene, como se indica en la figura mencionada, el gatillo de operación, la válvula de paso de aire, el cuerpo propiamente dicho y la válvula de ajuste del abanico. Las pistolas son completamente desarmables para facilitar la limpieza y mantenimiento.

Estas operaciones deben ser realizadas cuidadosamente al finalizar cada trabajo a fin de asegurar su buen funcionamiento y evitar la aparición de fallas como las indicadas en la tabla X. Para realizar una correcta limpieza del instrumento se deben seguir las indicaciones de la figura 18, que se refieren a pistolas con diferente tipo de alimentación. Se indica además en particular evitar sumergir la pistola en disolventes agresivos que puedan disolver el lubricante de las empaquetaduras.

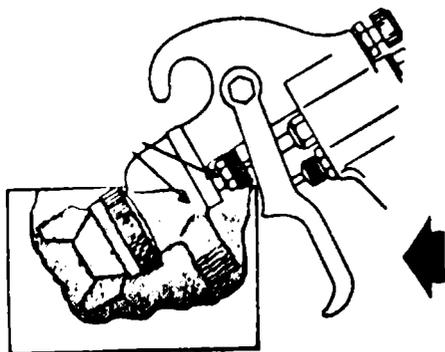
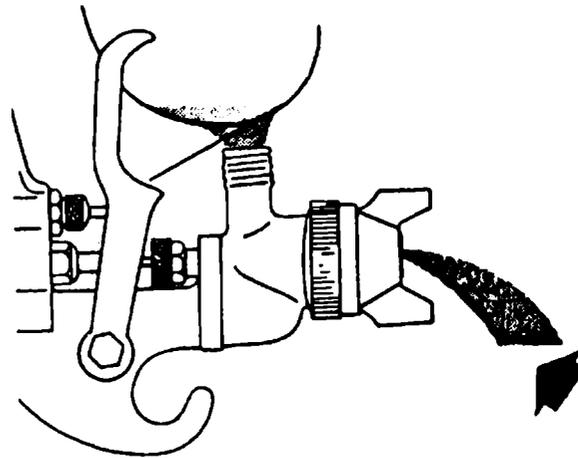
TABLA VII  
 GUÍA PARA LA SELECCIÓN DE BOQUILLAS EN LA ALIMENTACIÓN POR GRAVEDAD

Tipo de trabajo	Diámetro orificio boquilla mm	pulg	Gasto de pintura litros/min	Consumo de aire litros/min	Presión máxima de trabajo bar	Peso total instrumento g
Decoración y retoques, pintado de rótulos con plantilla, trabajos pe- queños	0,5	0,019	0,01	5-10	6	150
	1,0	0,039	0,05	50-70	6	250
Acabados de alta cali- dad con gran producción	1,2	0,047	0,5	110-325	7	580
	1,3	0,051	0,4	180-600	7	580
	1,8	0,071	0,3	180-565	7	580
Acabados de calidad me- dia con gran producción	1,0	0,039	0,2	90-275	6	750
	1,5	0,059	0,3	120-335	6	750
	2,0	0,078	0,4	150-400	6	750



Cuando se emplean pistolas con taza, la limpieza se realiza sumergiendo el tubo sifón en un recipiente abierto conteniendo "thinner" u otro disolvente adecuado. Se debe mover el gatillo constantemente para producir un flujo discontinuo que limpie la aguja y el asiento de la misma.

Cuando la pistola es alimentada por gravedad o desde un tanque a presión, se deberá desenganchar la manguera de producto, se invertirá la pistola, colocando el "thinner" u otro disolvente adecuado en la entrada de producto, moviendo continuamente el gatillo; de esa manera se limpia continuamente la sección de pasaje de la pintura.



Es una mala práctica sumergir la pistola completamente en el disolvente, especialmente si se trata de "thinner" o cetonas, ya que de esa manera se disuelve el lubricante (aceite) de las empaquetaduras. Se debe colocar sólo la boquilla y la entrada de producto en el disolvente, evitando que se ataque la empaquetadura.

Figura 18.- Esquema de las operaciones de mantenimiento y limpieza de cabezales pulverizadores convencionales  
(<sup>8</sup>)

TABLA VIII  
 GUÍA DE LAS BOQUILLAS A EMPLEAR EN LA ALIMENTACIÓN POR SUCCIÓN

Tipo de trabajo	Diámetro orificio boquilla		Gasto de pintura litros/min	Consumo de aire litros/min	Presión máxima de trabajo bar	Peso total instrumento	
	mm	pulg				Taza 0,5 ℓ	Taza 1,1 ℓ
Reparaciones y retoques con pinturas de baja viscosidad, en peque- ñas cantidades, fre- cuentes cambios de colores, etc.	1,2	0,047	0,25	190-325	7		
	1,8	0,071	0,40	180-600	7	1060	1160
	1,8	0,071	0,35	180-565	7		
Pintado de objetos pequeños, reparacio- nes, retoques, etc.	1,0	0,039	0,15	90-275	6		
	1,5	0,059	0,20	120-335	6	880	980
	2,0	0,078	0,30	150-400	6		

---

## PULVERIZACION A ALTA PRESION (AIRLESS SPRAY)

---

El desarrollo de los métodos de pintado sin aire comprimido es el resultado de la investigación realizada para lograr la aplicación de pinturas de alto contenido de sólidos y elevada viscosidad, que no pueden ser pulverizadas mediante el empleo del soplete convencional.

El comportamiento de un chorro de fluido que sale libremente por una boquilla fué estudiado inicialmente por Rayleigh (21) y luego completados por otros investigadores con el fin de adaptarlos a los conocimientos experimentales desarrollados en la actualidad.

El "chorro libre", al salir de la boquilla, entra en el aire y se expande bruscamente. El momento de chorro es transferido a dicho fluido y se produce una pérdida debido a la turbulencia y un gradiente de presión estática a lo largo del chorro. Un chorro es turbulento cuando su número de Reynolds es superior a 2 000 alcanzándose en este caso la velocidad crítica y pulverizándose o rompiéndose en infinitud de gotas. La ecuación:

$$V_c = \frac{Re \cdot \mu_L \cdot g}{\rho_L \cdot D_j} \quad (1)$$

permite establecer que dicha velocidad crítica ( $V_c$ ), expresada en m/seg, es directamente proporcional al número de Reynolds ( $Re$ ) a la viscosidad ( $\mu_L$ ) y a la aceleración de la gravedad ( $g$ ) e inversamente proporcional al peso específico del fluido ( $\rho_L$ ) y al diámetro del orificio ( $D_j$ ).

Los trabajos iniciales de Rayleigh se refirieron a la rotura de la columna líquida y se realizaron empleando agua y fluidos de baja viscosidad. En 1931 Weber efectuó un estudio para líquidos viscosos, obteniéndose la ecuación de Rayleigh-Weber, que es adimensional si se emplean unidades afines (22):

$$d = 1,89 D_j \left\{ 1 + \frac{3 \mu_L}{(\tau \cdot \rho_L \cdot D_j \times g_c)^{1/2}} \right\}^{1/6} \quad (2)$$

Esta ecuación determina el diámetro de la gota ( $d$ ) y el diámetro del orificio ( $D_j$ ) en función de la viscosidad del líquido ( $\mu_L$ ), su tensión superficial ( $\tau$ ), su densidad ( $\rho_L$ ) y la aceleración de la gravedad ( $g$ ).

Este tipo de atomización se emplea cuando se necesita obte-

TABLA IX

## GUÍA PARA LA SELECCIÓN DE BOQUILLAS A EMPLEAR EN LA ALIMENTACIÓN POR PRESIÓN

Tipo de trabajo	Díámetro orificio boquilla mm.	pulg	Gasto de pintura litros/min	Consumo de aire litros/min	Presión máxima de trabajo bar	Peso total pistola g
Acabados de máxima calidad y altos niveles de producción	1,1	0,043	0,50	260-700	7	660
	1,3	0,051	0,60	260-700	7	
	1,8	0,071	1,0	260-700	7	
Trabajos sencillos de repintado o reparaciones, regulares exigencias de producción	1,0	0,039	0,30	90-275	6	480
	1,5	0,059	0,40	120-335	6	
	2,0	0,078	0,50	150-400	6	
Aplicación de materiales viscosos en cantidades limitadas por vez, gran producción	1,1	0,043	0,55	260-270	6	1500
	1,3	0,051	0,80	260-270	6	
	1,8	0,071	1,10	260-270	6	
Aplicación de pinturas a base de polvo de zinc y formulaciones con materiales pesados y/o abrasivos	1,5	0,059	0,64	180-710	7	870
Aplicación de materiales viscosos (productos bituminosos)	3,7	0,15	2,5	300-790	Aire 7	660
	6,5	0,26	3,9	320-840	Materia 30	1100
	7,0	0,27	4,7	386-800	10	

\* Se refiere a la presión del aire de pulverización y a la del material en el interior de la taza.

ner una gran cantidad de gotas de tamaño uniforme, a partir de un líquido libre de aire. Normalmente la rotura se produce a una distancia de 15 veces el diámetro de la boquilla y nunca en forma ideal. Cada gota se subdivide (<sup>23</sup>) a lo largo del recorrido en por lo menos dos o más de menor tamaño. Se tiene evidencia de que las "gotas secundarias" son tanto más uniforme cuanto más lo sea la que les ha dado origen; ello influye sobre la calidad del acabado obtenido.

Ohnesorge (<sup>24</sup>) ha establecido un criterio para la transición desde el estado de columna líquida hasta la atomización, donde a los factores involucrados en la ecuación (2) se agrega la velocidad del chorro (V) respecto del gas circundante (en este caso aire). Es así que la atomización se produce cuando:

$$\frac{D_j \cdot V \cdot \rho_L}{\mu_L} > 2,8 \cdot 10^2 \left\{ \frac{\mu_1}{(\tau \cdot \rho_L \cdot D_j \cdot g_c)^{1/2}} \right\}^{-0.82} \quad (3)$$

Se tienen así las tres ecuaciones fundamentales de la atomización: la que establece la *velocidad crítica* y las que indican los *procesos primario y secundario de formación de gota*. Se introducen sucesivamente parámetros característicos, como diámetro del orificio ( $D_j$ ), viscosidad del líquido ( $\mu_L$ ) y densidad del líquido ( $\rho_L$ ). Dos de estas variables se ajustan antes de la aplicación, el diámetro del chorro y el ancho del abanico, mediante la correcta selección de la boquilla pulverizadora y el ajuste de la viscosidad por dilución.

El ajuste de este último parámetro produce una disminución de la densidad, como surge de considerar la fórmula general de la densidad de la mezcla:

$$\rho_p = F_{vp} \rho_p + F_{vl} \rho_l + F_{vd} \rho_d$$

donde:

- $\rho_p$  : densidad de la pintura
- $F_{vp}, F_{vl}, F_{vd}$ : fracción de volumen de pigmento, ligante y disolvente, respectivamente
- $\rho_p, \rho_l, \rho_d$ : densidad del pigmento, ligante y disolvente, respectivamente.

En la figura 19 se representa gráficamente la caída de la densidad como consecuencia de la dilución, en una muestra de pintura a base de caucho clorado, para dos disolventes diferentes (tolueno y Solvesso 100) y para diferentes grados de dilución (<sup>25</sup>). Ambos ajustes son necesarios debido a la expansión brusca de la pintura

TABLA X  
 FALLAS EN LA PULVERIZACION A BAJA PRESION Y FORMA DE CORRECTIRIAS \*

FALLA QUE AFARECE	CAUSA DE LA FALLA	CORRECCION
	<p>Material seco en el orificio A que reduce el pasaje a través del mismo; la presión de aire del orificio limpio fuerza el abanico en dirección a la zona indicada con A en la figura de la derecha</p>	<p>Limpiar, disolviendo el material que constituye la suciedad, empleando un disolvente adecuado (por ejemplo "thinner"); no limpiar el orificio con materiales metálicos u otros que produzcan efecto abrasivo</p>
	<p>Material seco alrededor de la parte externa de la boquilla pulverizadora; ubicado en el punto B restringe el pasaje del aire atomizador en un punto del centro abierto de la boquilla pulverizadora, produciéndose el efecto de la figura de la izquierda en la zona pintada; puede ocurrir también esta falla por estar floja la boquilla pulverizadora</p>	<p>Si el material seco es el causante del problema se saca la boquilla pulverizadora del soporte y se limpia con un trapo impregnado en "thinner"; se revisa luego la junta y se aprieta el soporte de la boquilla. En el otro caso, ajustar la boquilla pulverizadora.</p>
	<p>Una pulverización dividida o una forma donde la acumulación del producto es grande en los extremos y escasa en el centro, se produce por una presión atomizadora muy alta o por intentar aplicar un abanico muy ancho con un producto excesivamente diluido (muy baja consistencia)</p>	<p>Reduciendo la presión de aire se corrige la primera de las causas citadas; para la segunda se debe abrir la perilla de control de material (D) al máximo, moviéndola hacia la izquierda; al mismo tiempo se girará la perilla de ajuste de abanico (C) hacia la derecha; esto reduce el ancho del abanico pero corrige el defecto.</p>

TABLA X (continuación)

	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. La empaquetadura existente alrededor de la aguja permite al aire introducirse dentro del canal de pasaje de la pintura.</li> <li>2. Presencia de polvo o suciedad entre el asiento de la boquilla y el cuerpo de la pistola; también puede producirse por estar la boquilla de pulverización floja.</li> <li>3. Articulación giratoria de la taza de succión floja.</li> </ol>	<p>Para corregir la causa (1) desenroscar la pieza estriada (E), colocar aceite de máquina en la empaquetadura y ajustar el sistema con suave presión; si no se corrige, reemplazar la empaquetadura.</p> <p>Para (2) quitar la boquilla pulverizadora (F), limpiar el asiento y el cuerpo de la pistola con un trapo impregnado en "thinner" y rearmar.</p> <p>Para corregir la causa (3) se deberá ajustar o reemplazar la tuerca loca (G).</p>
	<p>La forma del abanico es gruesa en el medio y menor en los extremos (figura de la izquierda) por exceso de presión de aire. Se obtiene un efecto denominado "sal y pimienta" (figura de la derecha) con un salpicado de diferente tono; ello es índice de presión de aire insuficiente.</p>	<p>Regular la presión de aire con el regulador intercalado entre la fuente de aire y la pistola; ajustar la presión de acuerdo con lo indicado por el manual del equipo.</p>

\* (B)

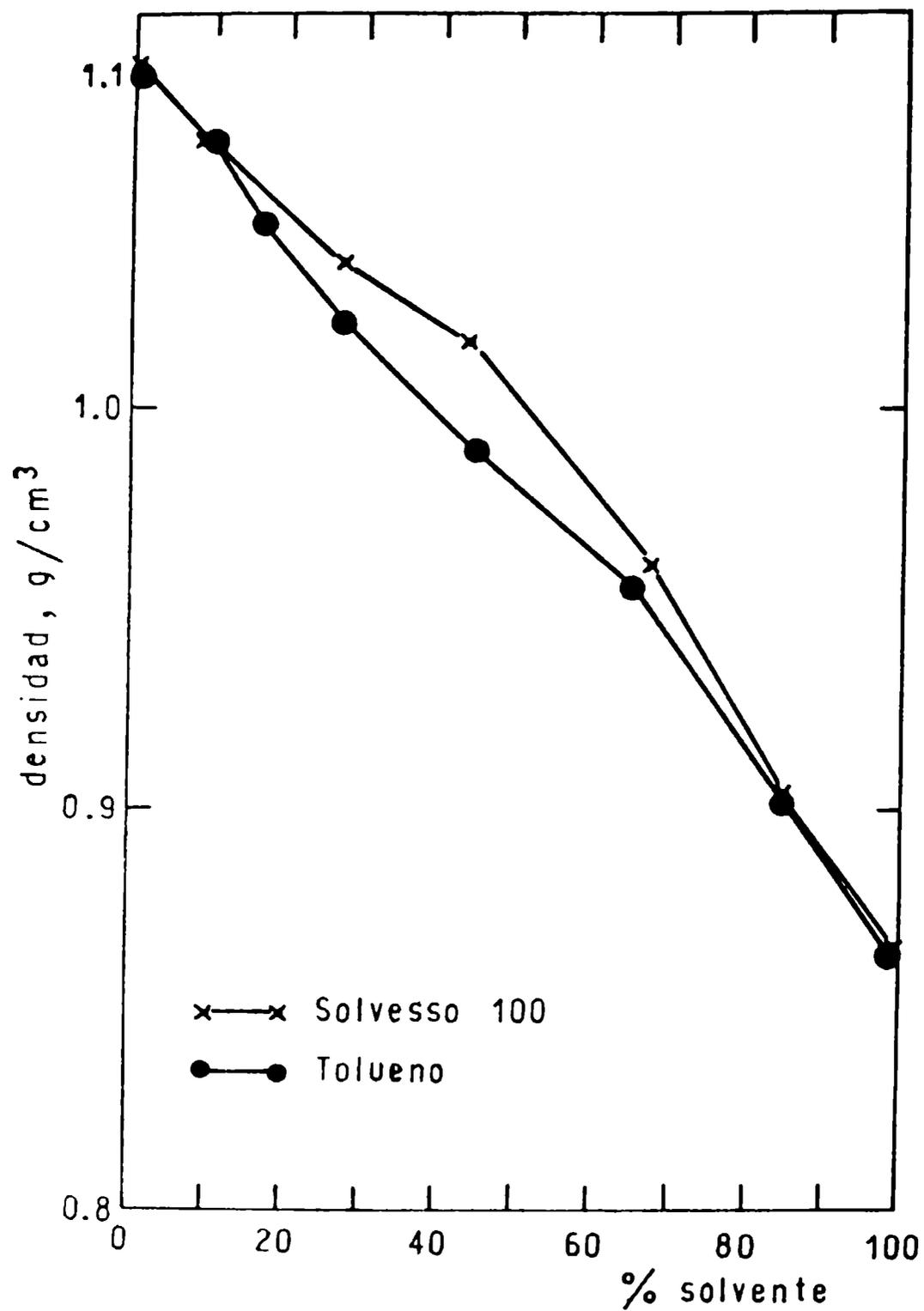


Figura 19.- Disminución de la densidad por efecto de la dilución en una pintura de terminación a base de caucho clorado

desde la presión del soplete a la atmosférica, que produce una rápida evaporación de solvente, con un aumento también rápido

del valor de ambos parámetros, lo que influye sobre el tipo y tamaño de las gotas primarias y secundarias formadas y por consiguiente sobre la calidad del acabado obtenido.

En esta rápida evaporación del disolvente de las gotas de pintura y en el aumento de valor de la densidad se encuentra la razón que explica la menor formación de niebla en el sistema "airless" con respecto al soplete convencional. La pintura que no llega al objeto continúa con esta rápida pérdida, aumentando mucho su densidad y cayendo casi instantáneamente al suelo por efecto de la fuerza de gravedad. Esto significa que no es sólo la ausencia de aire la responsable de la casi ausencia de niebla en este tipo de pulverización.

### MECANISMO DE ATOMIZACIÓN

El principio que rige en la aplicación sin aire comprimido puede ejemplificarse por comparación con un regador de jardín. El agua (en este caso la pintura) es impulsada por efecto de la presión existente en la cañería a través de la manguera, llegando en forma de un cilindro continuo hasta el orificio de salida (boquilla) donde el diámetro disminuye bruscamente, aumentando instantáneamente la velocidad hasta un nivel en que se sobrepasa la velocidad crítica y se produce la pulverización.

En el caso del sistema "airless", la presión de impulsión de la pintura por la cañería es obtenida mediante una bomba neumática que desarrolla una presión final 20 ó 30 veces mayor que la del aire comprimido empleado para su funcionamiento. En la tabla XI se indican las principales características de estas bombas y en la figura 20 se muestra un circuito típico de una bomba que aspira de un recipiente colocado a distancia.

Las bombas y todos sus componentes deben ser de acero inoxidable para evitar ataque con formación de productos de corrosión, especialmente cuando se las emplea con pinturas de base acuosa o con ligantes de carácter ácido. Como la bomba acciona únicamente cuando se produce una diferencia de presión entre el sistema interno (pintura) y el externo (atmósfera) y esto ocurre al apretar el gatillo, el equipo debe estar munido de una válvula de diseño especial que evite transmitir al fluido las pulsaciones producidas por el émbolo. Dicha válvula configura una parte muy importante del sistema de bombeo.

El otro elemento importante es la boquilla pulverizadora o "tip", construída en carburo de tungsteno, con el objeto de resistir la intensa abrasión que se produce en el orificio. Es la parte del sistema de pulverización que determina el tamaño y ancho del abanico.

Una aplicación exitosa mediante un equipo "airless" está in-

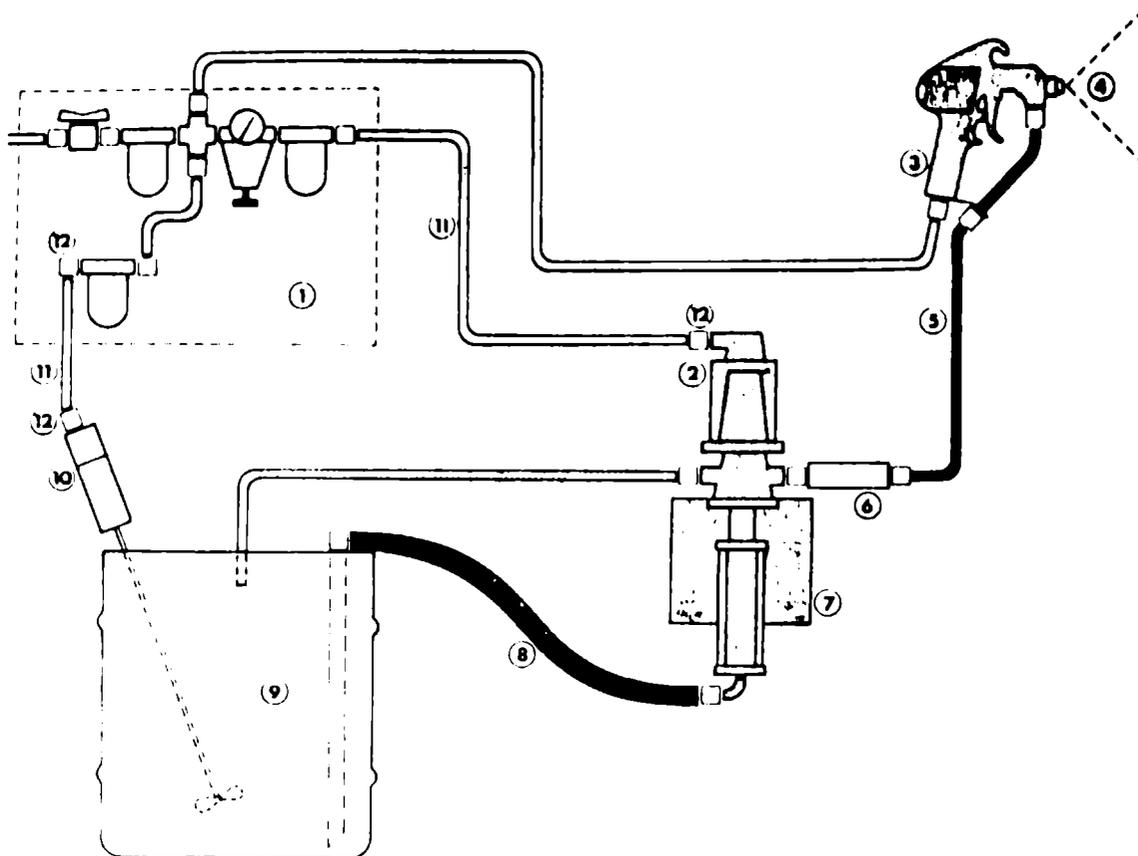


Figura 20.- Circuito típico de un sistema de pulverización por alta presión ("airless spray") (18, 19, 20)

- (1) Unidad de preparación de aire
- (2) Bomba de alta presión
- (3) Pistola de proyección con manguera de aire para el aire de control
- (4) Boquilla de proyección de alta presión
- (5) Manguera de alta presión
- (6) Filtro amortiguador de pulsaciones
- (7) Soporte de pared de la bomba
- (8) Manguera de aspiración
- (9) Recipiente de pintura
- (10) Agitador con motor neumático
- (11) Manguera de aire
- (12) acoplamiento de manguera

timamente ligada a una acertada selección de la boquilla pulverizadora. La misma debe ser adecuada para la potencia de la bomba impulsora, que viene indicada en la relación de compresión del equipo y también a las características del material a pulverizar. Estos datos aparecen en cada boquilla en forma de números

TABLA XI  
 PRINCIPALES CARACTERÍSTICAS DE LAS BOMBAS EMPLEADAS EN EQUIPOS "AIRLESS"

Tamaño del motor de aire pulgadas	Relación de presión pintura/aire de ac- cionamiento	Frecuencia de carre- ra máxima Hertz ciclos/min	Capacidad por ciclo cm <sup>3</sup>	Presión máxima de aire de trabajo bar	Consumo de aire litros/minuto	Presión de pintura máxima teórica bar
3	28:1	1 a 60	29	10	170	280
4	30:1	en todos los casos	95	10	650	300
6	47:1		125	6	1350	282
6	60:1		95	6	1350	360
4	9:1		310	10	650	90
6	10:1		580	6	1350	60
6	19:1		310	6	1350	114

o combinaciones de números y letras (figura 21), según el fabricante del equipo.

El tamaño del orificio se elige en función del tipo de producto a pulverizar, mientras que el ancho del abanico es independiente de dicho parámetro y está vinculado con la superficie a cubrir en cada pasada.

#### VENTAJAS DEL SOPLETEADO SIN AIRE COMPRIMIDO

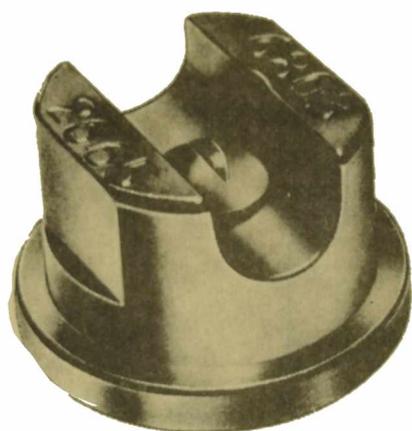


Figura 21.- Boquilla para pulverización "airless"

Una de las ventajas principales radica en la ausencia de niebla en el ambiente. La pintura es dispersada a no más de un metro de la superficie que se desea pintar, siendo necesario sólo un buen extractor para la eliminación de los disolventes que se evaporan tanto durante la aplicación como durante el secado.

La ausencia de aire evita el excesivo solapado entre capas adyacentes y facilita el pintado de ángulos interiores al evitar el rebote de las partículas de pintura por efecto del aire a alta velocidad, como ocurre en el sopleteado corriente.

Como consecuencia de lo expuesto precedentemente se producen dos efectos: la ausencia de excesivo solapado, que permite ahorrar hasta un treinta por ciento de pintura, y la calidad del acabado, que se traduce en una película uniforme y un buen aspecto final.

El uso de este método evita la remoción de polvo en el ambiente donde se pinta y la presencia de humedad y aceite provenientes del compresor. Sin embargo, la ventaja más grande reside en la velocidad de aplicación y en la obtención de una película de alto espesor, como puede verse a continuación:

Método de pincel.....	25 $\mu\text{m}$ por mano
Soplete convencional.....	10-15 $\mu\text{m}$ por mano
Soplete "airless" con pinturas convencionales.....	20-30 $\mu\text{m}$ por mano
Soplete "airless" con pinturas tipo alto espesor.....	80-100 $\mu\text{m}$ por mano

En todos los casos se trata de espesores de película seca. Puede verse claramente el mayor espesor que se obtiene con el soplete "airless" y pinturas tixotrópicas.

## DEFECTOS DE PULVERIZACION DURANTE LA APLICACION

En el supuesto de que se haya realizado una adecuada selección de la boquilla y en un trabajo efectuado a la presión adecuada, la pulverización tendrá lugar normalmente y no aparecerán defectos.

En la tabla XI se resumen los principales defectos que pueden aparecer como consecuencia de mala pulverización con soplete "airless", la causa probable y las medidas correctivas correspondientes (26).

### FORMULACION DE PINTURAS PARA "AIRLESS"

Las pinturas que se emplean en este tipo de equipo pueden ser las convencionales, en cuyo caso se obtienen espesores bajos por mano (20-30  $\mu\text{m}$ ) o formulaciones especiales, de características tixotrópicas, denominadas "high-build" o tipo alto espesor, que permiten obtener los elevados espesores indicados en la página anterior. Estas últimas pueden elaborarse con resinas alquídicas, fenólicas, caucho clorado, resinas vinílicas, etc.

Su característica principal es la de tener falso cuerpo, es decir una alta viscosidad que se pierde por agitación (tixotropía). Aplicadas en forma de capas gruesas no producen fenómenos de "cortinado" o "chorreado" en superficies verticales, por cuanto la película inmediatamente después de aplicada recupera sus características iniciales de alta viscosidad.

La estructura necesaria para obtener este efecto se consigue mediante la incorporación de agentes reológicos, que pueden ser productos de naturaleza orgánica o inorgánica.

En las pinturas de caucho clorado de alto espesor se consiguen características de buena atomización sin "chorreado", con viscosidades de 4-5 poise, medidas a  $180 \text{ seg}^{-1}$  de velocidad. Se recomienda siempre realizar por lo menos una prueba práctica para lograr adecuado ajuste de viscosidad, buena pulverización y correcto espesor. En las pinturas de caucho clorado se emplea la resina de grado 10; por arriba de este grado se producen "hilos" durante el sopleteado y por debajo (p.ej. grado 5) la película tiene menor espesor y resistencia.

En el caso de formulaciones vinílicas se emplean polímeros modificados con igual resistencia que las resinas de cloruroacetato de polivinilo. Como tienen un peso molecular menor, se pueden obtener productos con un contenido de sólidos más alto (28, 29) y que proporcionan espesores mayores por mano.

Tanto desde el punto de vista aplicación como del secado es importante emplear una mezcla solvente adecuada.

TABLE X17  
EJEMPLOS DE EFECTOS DE PULVERIZACION EN "ATRLESS SPRAV"; CAUSAS QUE LAS PRODUCEN Y MEDIDAS CORRECTIVAS (\*)

CONDICIONES	CAUSA	CORRECCION
1. Marcas parecidas a dedos sobre la superficie pulverizada	1.1 Presión de la bomba muy baja 1.2 Material muy viscoso	1.1 Incrementar la presión ajustando el regulador de la bomba 1.2 Diluir a la consistencia adecuada
2. La misma condición citada en 1, pero el material tiene la consistencia correcta y la bomba opera a la máxima presión	2.1 El crificio de la boquilla pulverizadora es muy pequeño	2.1 Cambiar la boquilla pulverizadora por una de mayor tamaño
3. Se suelta el gatillo y la pistola continúa pulverizando	3.1 Presión muy alta 3.2 El tornillo de ajuste del pasaje de fluido está muy abierto 3.3 Material seco o polvo sobre el asiento de la aguja 3.4 La aguja reguladora del pasaje de fluido está pegada sobre la empaquetadura	3.1 Reducir la presión por ajuste del regulador sobre la bomba 3.2 Reajustar según instrucciones del equipo 3.3 Limpiar en ambos casos 3.4 Aflojar la empaquetadura y reemplazar la pieza
4. El material continúa goteando desde la boquilla pulverizadora después de soltar el gatillo	4.1 La boquilla pulverizadora o los asientos de la aguja gastados 4.2 La aguja reguladora del pasaje de fluido pegada sobre la empaquetadura	4.1 Pulirla o reemplazarla 4.2 Aflojar la empaquetadura y reemplazar la pieza

5. Boquilla pulverizadora y anillo gastados	5.1 El movimiento de la aguja está restringido a 1/16"	5.1 Reajustar el tornillo de ajuste de la aguja
6. Pulverización que produce una capa de tipo arenoso	6.1 La presión de aire a la entrada de la bomba es muy baja 6.2 Formación de hielo en el escape de la bomba, por la rápida expansión del aire húmedo	6.1 Aumentar la presión; controlar la presión durante la pulverización 6.2 Colocar la bomba en una zona menos húmeda o liberar el escape
7. No pulveriza	7.1 No hay presión en el fluido 7.2 Boquilla pulverizadora tapada	7.1 Revisar la bomba para una apropiada operación 7.2 Limpiar la boquilla
8. Pulverización distorsionada o discontinua	8.1 Acumulación de material sobre la boquilla pulverizadora 8.2 Presión de fluido muy baja 8.3 Boquilla pulverizadora excesivamente gastada	8.1 Limpiar 8.2 Aumentar la presión 8.3 Reemplazarla; dado que el tamaño del orificio es muy pequeño y no permite una inspección visual hay un punto crítico que es cuando la boquilla pulveriza bien, normalmente, y luego mal
9. Fuga del producto por el soporte de la empaquetadura	9.1 Soporte de la empaquetadura flojo 9.2 Empaquetadura gastada	9.1 Ajustarlo y lubricar 9.2 Reemplazar la empaquetadura

(\*) La elección de la presión correcta y boquilla adecuada da como resultado un modelo normal de esta forma: (26)

---

## PULVERIZACION EN CALIENTE

---

Una película continua se logra por reunión de un gran número de gotas de la pintura pulverizada, cuando estas se depositan y extienden sobre una superficie.

En el sopleteado convencional en frío, la viscosidad ideal se consigue por la adición de un diluyente, con la consiguiente caída en el rendimiento del sistema en lo relacionado con el espesor de película que se alcanza.

La reducción de la viscosidad puede lograrse también calentando el producto a atomizar (<sup>29</sup>). Por ejemplo, una laca nitrocelulósica calentada a 60-80°C tendrá una viscosidad del orden de 1/3 ó 1/4 de la del mismo producto a temperatura ambiente. No es conveniente calentar a una temperatura mayor tanto por las alteraciones que pueden producirse en la pintura como por el hecho de que no se consigue una caída de viscosidad apreciable (figura 22).

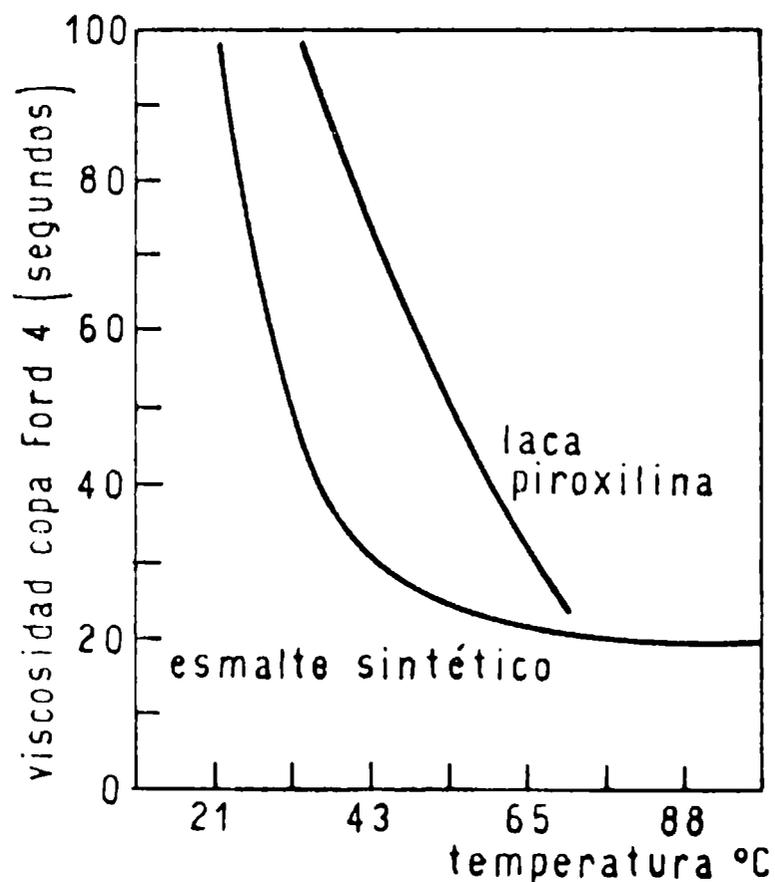


Figura 22.- Efecto del aumento de la temperatura sobre la viscosidad (<sup>36</sup>)

La aplicación de pinturas en caliente tiene como ventaja, además, un menor consumo de energía para realizar la atomización, ya que una primera consecuencia de esta operación es el gran aumento del área superficial que sufre el fluido.

En la atomización en frío, la energía necesaria proviene de la corriente de aire a alta velocidad que provoca dicha atomización, produciéndose una gran pérdida de energía ya que sólo 1 por ciento del total suministrado por el aire es aprovechado. Las pérdidas más grandes se producen en la formación del abanico, en la orientación de las gotas hacia el objetivo y en la evaporación del disolvente durante la formación y después de formada la película.

En el caso de la pulverización en caliente, la temperatura elevada del fluido implica el empleo de una menor cantidad de energía durante la atomización y en consecuencia un menor consumo de aire.

Además la pintura aplicada en caliente se proyecta mejor y al tener menor cantidad de disolvente permite que se logre mayor poder cubritivo (mayor contenido de sólidos por unidad de volumen de la pintura pulverizada), el secado duro es más rápido y se reduce la tendencia al "cortinado".

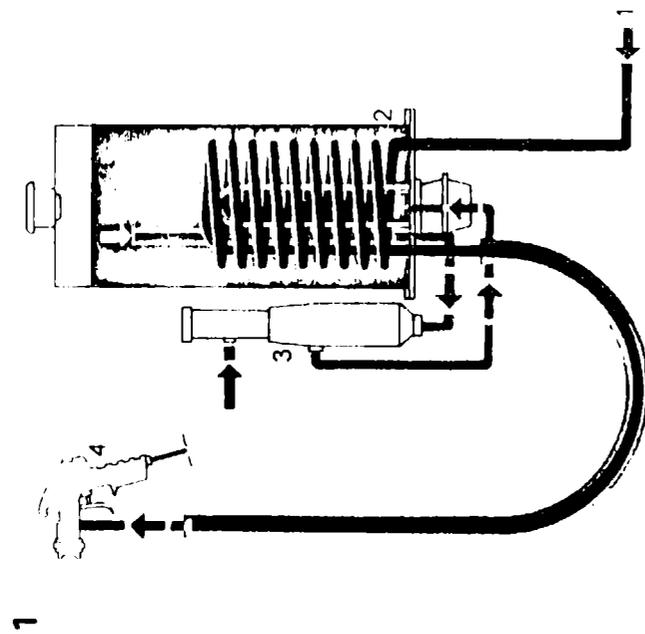
#### SISTEMAS DE PULVERIZACIÓN EN CALIENTE

La pulverización en caliente puede emplearse tanto con soplete convencional como con tipo "airless".

En el caso de la pulverización convencional (figura 23.1) la pintura se bombea a un calentador de serpentín (calentamiento directo) o a un intercambiador (calentamiento indirecto). Así se alcanza la temperatura requerida y luego, por la manguera, se envía al soplete. El flujo se mantiene debido a que hay circulación sólo cuando se aprieta el gatillo de la pintura pulverizadora.

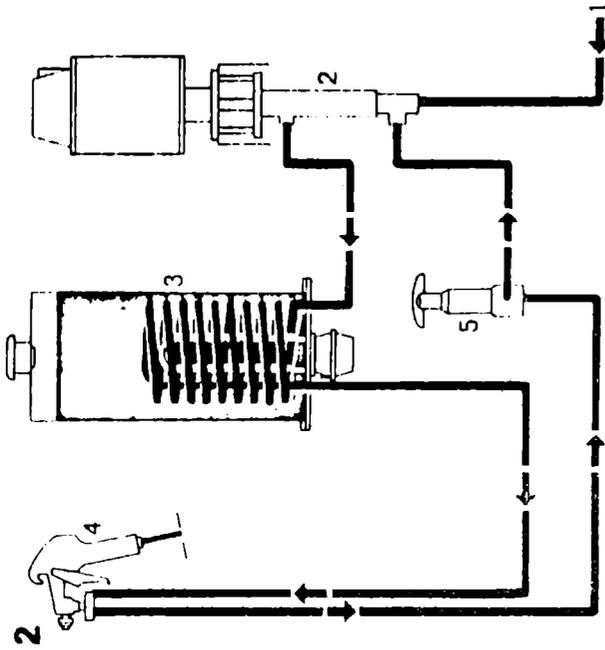
En el sistema de alta presión, la bomba neumática hace llegar la pintura al calentador, a alta presión; allí alcanza la temperatura correcta y es llevada luego a la pistola (figura 23.2). En este caso, una parte de la pintura se recicla para mantener la temperatura en el trayecto a la pistola y para evitar además el sobrecalentamiento del producto en el intercambiador (<sup>30</sup>).

Con este sistema se consigue también mejorar la adhesión y en el caso particular de las lacas a la nitrocelulosa la temperatura elevada elimina la humedad y reduce la tendencia al blanqueo. A mayor temperatura se consigue mejor nivelación y menor tendencia a la formación de "piel de naranja", se acorta el tiempo de secado (como consecuencia de ello hay una menor



Pulverización a baja presión con calentamiento.

1. Del depósito de alimentación a presión o del sistema de circulación de pintura.
2. Calentador de pintura.
3. Bomba de agua.
4. Pistola pulverizadora.



Pulverización a alta presión con calentamiento.

1. Del recipiente de pintura o del sistema de circulación de pintura.
2. Bomba de alta presión.
3. Calentador de pintura.
4. Pistola pulverizadora.
5. Regulador de retorno.

Figura 23.- Métodos de calentamiento directo para aplicación en caliente (18, 19, 20):  
 (1) Sistema de pulverización directa a baja presión  
 (2) Sistema de pulverización a alta presión

retención de polvo atmosférico) y se tiene mayor brillo.

### FORMULACION DE LAS PINTURAS

Los parámetros de formulación dependen del tipo de pintura a elaborar. En todos aquellos casos en que el secado de la pintura tiene lugar por un proceso físico, el tipo de mezcla solvente y el diluyente que se emplea tienen gran importancia. Hasta el 75 % del total de los disolventes se evapora en el trayecto de la pistola a la superficie a pintar. Si se quiere tener un buen acabado, el 25 % restante tiene que ser solvente verdadero de la resina, para que no se presenten problemas durante el secado y en el proceso de formación de la película. Si tomamos como ejemplo el caso de la laca a la piroxilina ya indicado, se deben evitar solventes tales como la metil-etil-cetona, acetato de etilo, etc., de rápida evaporación.

Por otra parte, solventes muy poco volátiles evaporan lentamente, provocando corrimientos y obteniéndose películas blandas por la cantidad de solvente retenido.

Los más convenientes son los disolventes de mediano punto de ebullición: acetato de butilo, metil-isobutil-cetona, acetato de cellosolve, xileno o alcohol butílico. No tienen efecto sobre la viscosidad del producto y pueden usarse también en formulaciones de aplicación en frío.

### CONDICIONES DE TRABAJO EN LOS PROCESOS DE PULVERIZACION

En la tabla XII se indican valores comparativos correspondientes a los diferentes tipos de pulverización, comparándose las condiciones de trabajo de los mismos y el ahorro de energía que se produce.

En el soplete convencional, la cantidad de energía para pulverizar una determinada cantidad de producto es 1,7 veces menor si el proceso se realiza en caliente, disminuyendo la relación aire/pintura 1,5 veces. En el soplete "airless" la cantidad de energía necesaria es 3,5 veces menor, reduciéndose además a 1/3 la presión de pulverización.

Si se hace la comparación de ambas operaciones en caliente, la reducción de consumo de energía es de 18 veces si el soplete sin aire comprimido se emplea en caliente y de sólo 8,3 veces si se utiliza en frío.

---

### APLICACION POR PULVERIZACION DE PINTURAS DE DOS COMPONENTES

---

El desarrollo de polímeros de alta resistencia, que endurecen

por reacción química entre la resina y un agente de curado, ha determinado el desarrollo de sistemas de aplicación especiales.

Los materiales citados (pinturas epoxídicas, poliuretánicos) se comercializan en dos envases, que corresponden a la base (pigmentada o no) y al catalizador. Las proporciones de mezcla son definidas por el fabricante y no deben alterarse. Cuando se produce la mezcla de ambos componentes, la reacción comienza después de un período de inducción de unos 15 minutos, progresando gradualmente a temperatura ambiente, con aumento de la viscosidad de la masa; al cabo de un cierto lapso la mezcla, aún cuando no haya sido aplicada, se vuelve sólida. Por este motivo, el material mezclado no puede permanecer en el interior del sistema de aplicación durante un período prolongado, pues en caso contrario el mismo quedaría inutilizado. La pintura debe ser aplicada dentro del lapso previsto, y luego el equipo debe ser cuidadosamente limpiado con disolventes adecuados.

Por ello, para resolver el problema del pintado de productos de dos componentes, se deben emplear dispositivos especiales donde el mezclado se realiza a la salida de la boquilla, y que incluyen dispositivos para dosificación de la mezcla, de regulación de la proporción de base a catalizador, de mezclado de los dos componentes y de un sistema de calentamiento para reducir la viscosidad.

Hay dos métodos de mezclado de base y catalizador: el hidráulico y el mecánico.

El método hidráulico usa una alta velocidad de flujo para obligar a pasar a la base y al catalizador por un orificio muy pequeño, al cual llegan juntos o separados. En estas condiciones, el aumento de la velocidad de flujo que se produce en el lugar genera la turbulencia necesaria para lograr un mezclado correcto. Esto puede ocurrir en una cámara especial, dentro de la pistola, o en la boquilla misma.

El método mecánico posee una pistola en cuyo interior hay un agitador mecánico impulsado por aire, que produce el mezclado de la base con el catalizador, los que llegan por separado. En la figura 24 se muestra una pistola, provista de una turbina, ideada por Bink (<sup>31</sup>). El agitador mecánico es un pequeño rodillo impulsado por un motor de aire de 5 000 rpm, con un sistema que da una velocidad final en el rodillo de 20 000 rpm. La alimentación de la base y del catalizador (que ingresan por separado) se regula por acción de válvulas conectadas con el gatillo de operación.

La dosificación de ambos componentes debe ser correcta, haciendo tres métodos de dosificación:

- a) Alimentación por presión: cada componente es forzado a pasar desde un tanque a presión a través de un caudalímetro de salida regulable.

TABLA XIII  
COMPARACION DE CARACTERISTICAS DE DIFERENTES PROCESOS DE APLICACION POR PULVERIZACION

Proceso	Potencia necesaria para atomizar 1 L/m de pintura KW	Relación aire/pintura	Temperatura en el cabezal pulverizador °C	Presión en el cabezal pulverizador lb/pulg <sup>2</sup>	Temperatura de las gotas de pintura que llegan al sustrato, °C
Sopleteado aerográfico en frío.....	1,5	600/1	21	--	13
Sopleteado aerográfico en caliente.....	0,9	450/1	66	--	21
Sopleteado sin aire en frío.....	0,2	--	21	1500	15
Sopleteado sin aire en caliente.....	0,05	--	77	500	24

b) Alimentación por bomba neumática: es el método más seguro y da una proporción exacta de cada componente en la mezcla; la dosificación se consigue ajustando la carrera del pistón o cambiando el diámetro de los pistones.

c) Alimentación por bomba de engranajes: se emplea debido a su pequeño tamaño, bajo costo e impulsión eléctrica. No requiere aire comprimido. La variación en las proporciones se produce por simple variación en la velocidad relativa de una bomba con respecto a la otra. No es tan eficiente como la bomba de pistón y tiene límites de viscosidad para el manejo de los materiales.

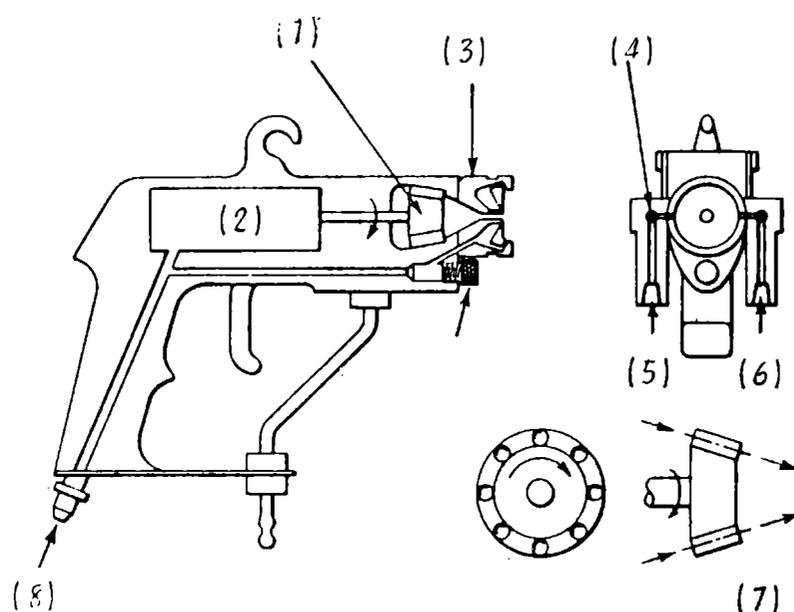


Figura 24.- Pistola para aplicación de productos de dos componentes <sup>(31)</sup>: (1) mezclador; (2) motor de aire; (3) cabezal atomizador; (4) válvulas de alimentación; (5) entrada de resina; (6) entrada de endurecedor; (7) detalle del mezclador; (8) entrada de aire

#### FORMULACION DE LAS PINTURAS

La formulación depende del tipo de equipo de aplicación a emplear. Las variantes no son muy grandes debido a la complejidad de los polímeros a utilizar, pero sí puede haber modificaciones de composición en la mezcla solvente, para evitar su retención en la película y mejorar la nivelación de la misma.

Las resinas epoxídicas de curado en frío son en la mayoría de los casos productos sólidos, cuya estructura final, una vez formada la película por reacción química, tiene gran resistencia a los álcalis (por la falta de grupos saponificables), a los ácidos, manifiestan una excelente adhesión al sustrato (por los grupos polares hidroxilo y éter) y buena dureza y adhesividad.

Las resinas epoxídicas dan soluciones homogéneas en cualquier

concentración con metil-etil-cetona, diacetona, ésteres del glicol y sus acetatos, etc.; los mejores diluyentes son ciertos alcoholes e hidrocarburos aromáticos, usados en mezclas con los disolventes verdaderos citados precedentemente.

El agente de curado no debe disolverse en ésteres y cetonas, pues reaccionaría con las mismas y no tendría estabilidad en el envase.

Es necesario seleccionar correctamente ambos componentes a fin de lograr una vida útil no menor de 8 horas, lo que permite obtener condiciones de trabajo accesibles.

Un desarrollo moderno tiene relación con las resinas epoxídicas de bajo peso molecular, líquidas a temperatura ambiente, con poliamidas también líquidas. Así se obtienen los revestimientos epoxídicos de alto contenido de sólidos, conocidos con la denominación de "pinturas sin solvente" o "epoxy solventless coatings". Como en estos productos el tiempo de secado a temperatura ambiente es muy largo, por el bajo peso molecular de las resinas, se incorporan a las formulaciones catalizadores denominados "acelerantes".

---

## PINTADO ELECTROSTATICO

---

Los sistemas de pulverización corresponden a tres tipos: pulverización electrostática pura, pulverización electrostática con aire y pulverización electrostática sin aire ("airless").

La *pulverización electrostática pura* corresponde al caso en que la pintura entra en un recipiente colocado en la pistola, donde gira a alta velocidad un disco, movido por aire comprimido. Las partículas se atomizan y pasan por un hueco de ionización, que las carga eléctricamente (figura 25, a). Con este sistema se consigue un alto grado de pulverización, lo que permite la carga eficaz de las partículas. Estas, al salir del hueco de ionización, se mezclan con el aire que sale por una abertura circular. La única función del aire es dirigir el chorro de pintura hacia el objeto a pintar, que está conectado a tierra. Este sistema de disco o de turbina trabaja a 40 000 V y es el de mayor eficiencia de los tres que se mencionan en este capítulo.

La *pulverización electrostática con aire* combina la pulverización electrostática con la convencional. La cámara o hueco de ionización se encuentra en un recipiente dentro de la pistola, al cual llega la pintura a presión, la que es enviada a una boquilla de mezclado externo donde el aire atomiza la pintura y la proyecta sobre

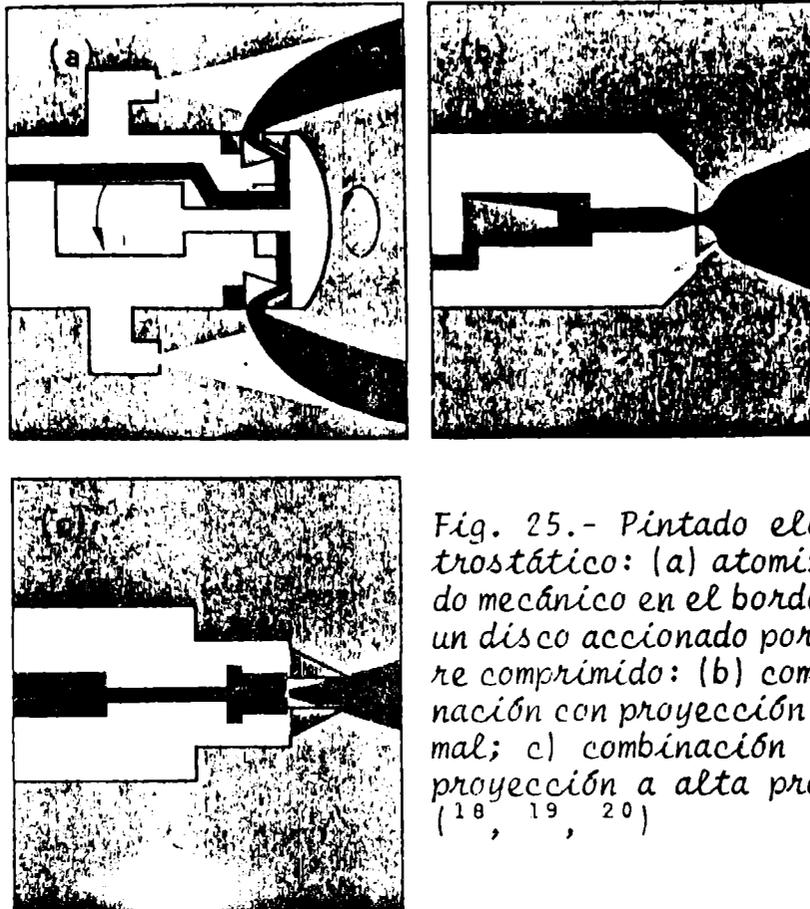


Fig. 25.- Pintado electrostático: (a) atomizado mecánico en el borde de un disco accionado por aire comprimido; (b) combinación con proyección normal; c) combinación con proyección a alta presión (18, 19, 20)

el objeto a recubrir. Las partículas de pintura adquieren una velocidad muy alta lo que les permite penetrar en las cavidades e irregularidades. El consumo de pintura es mayor pues se produce rebote sobre el objeto tratado, por acción del aire (figura 25, b).

Finalmente, la proyección electrostática a alta presión constituye un método en el cual la pintura llega a la boquilla de la pistola impulsada por una bomba neumática y en ese lugar se producen dos efectos: la alta presión atomiza la pintura y el hueco de ionización existente a la salida carga eléctricamente las partículas de pintura (figura 25, c). Este método trabaja con una tensión similar a la del caso anterior, tiene una gran capacidad de proyección, pero la elevada velocidad de salida de la pintura reduce la posibilidad de llegada del producto a la parte posterior de la superficie en tratamiento.

Todos estos sistemas permiten una gran economía de material respecto a los de sopleteado convencional y neumático, y las cifras son de significación. En el caso del disco giratorio o turbina, la economía de material es de 50 a 85 %, en el soplete convencional 25-50 %, en el electrostático sin aire comprimido 30-70 % y en el normal sin aire comprimido 15-35 %.

Existen sistemas automáticos, que equipan líneas de producción, donde los atomizadores se encuentran adecuadamente distribuidos para conseguir un recubrimiento de espesor uniforme. El sistema puede ser de tipo campana (figura 26), y el objeto puede ser girado y orientado a voluntad. Aceleran notablemente la producción con una importante reducción de pérdidas de pintura (<sup>32</sup>).

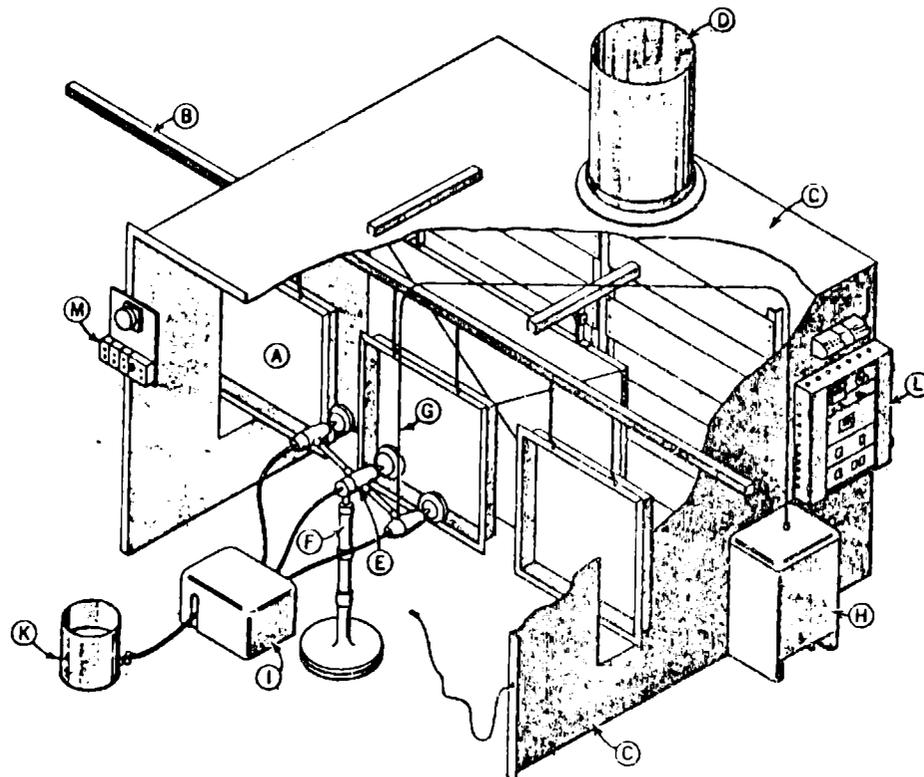


Figura 26.- Sistema de aplicación electrostática tipo campana: (A) objetos a pintar; (B) cadena transportadora; (C) paredes de la cabina; (D) conducto de ventilación; (E) cadena de aspersión; (F) aislante; (G) cable de alta tensión; (H) fuente de alta tensión; (I) bombas de pintura; (K) tanque de pintura; (L) panel de control; (M) mandos de puesta en marcha y parada (<sup>32</sup>)

#### FORMULACIONES ADECUADAS

El sistema de pintado electrostático permite el empleo de formulaciones convencionales. Dado que el sistema se basa en establecer una diferencia de potencial entre la pintura y el objeto a pintar, es evidente que lo fundamental es conseguir que la pintura, en condiciones de aplicación, tenga una cierta conductividad o resistividad específica.

La resistividad específica será función de las caracterís-

ticas particulares de los pigmentos, ligantes y disolventes empleados en la formulación. Teniendo en cuenta que la presencia de grupos polares aumenta la conductividad, es importante considerar la estructura molecular de los componentes mencionados.

Respecto de los pigmentos, los inorgánicos (generalmente óxidos) son neutros para el balance de la conductividad, mientras que los orgánicos (rojo toluidina) y los metálicos (aluminio) tienen influencia en dicho balance.

En los ligantes existen resinas muy polares (vinílicas, polivinil-butiral) hasta no polares (caucho ciclizado).

Los disolventes en cambio son componentes fundamentales para obtener una pintura electrostática de buenas características, ya que son los materiales que en mayor proporción integran la composición de las pinturas destinadas a ser aplicadas por atomización. Como se trata de componentes volátiles, sólo influyen sobre la pintura en las etapas de aplicación y formación de la película. El "disolvente electrostático" se agrega en el momento de preparar la pintura, cuando se efectúa el ajuste de la viscosidad. La viscosidad más adecuada es de 15 a 45 segundos, medida en Copa Ford n° 4, a 25°C.

Los disolventes citados deberán tener adecuada polaridad, buen poder solvente, ser compatibles, etc. Algunos de los más empleados se mencionan en la tabla XIV.

---

#### APLICACION DE PINTURAS EN POLVO (POWDER COATINGS)

---

En los casos descritos precedentemente, el disolvente presente en la pintura facilita la aplicación, mejora la adhesión al "mojar" la superficie y confiere nivelación a la película, lo que permite tener un buen aspecto final. Sin embargo, este solvente impone límites respecto del espesor de película, si se quiere obtener una superficie libre de desniveles. Por otra parte los disolventes son agresivos y se deben utilizar complejos sistemas de extracción para evitar contaminación del ambiente de trabajo.

Lo expuesto anteriormente impulsó el desarrollo de pinturas constituidas en un cien por ciento por sólidos, es decir libres de disolventes y diluyentes. Se trata en general de materiales de dos componentes, a base de resinas epoxídicas de bajo peso molecular.

¿Cómo se aplican estas pinturas en polvo?

TABLA XIV  
RESISTIVIDAD DE DISOLVENTES A EMPLEAR EN PULVERIZACION ELECTROSTATICA

Disolvente	Evaporación relativa	Resistividad, MΩ	Clase
Acetona.....	1160	0,04	Polar
Acetato de etilo.....	615	0,30	Polar
Alcohol metílico.....	610	0,04	Polar
Metil-etil-cetona.....	572	0,05	Polar
Tolueno.....	240	> 40	No polar
Alcohol etílico.....	230	0,03	Polar
Acetato de isobutilo.....	145	8,00	Polar
<hr/>			
n-Acetato de butilo.....	100	4,00	Polar
<hr/>			
Xileno.....	70	> 40	No polar
n-Alcohol butílico.....	45	0,08	Polar
Aguarrás mineral.....	--	> 40	No polar

Tres son los métodos de aplicación desarrollados: el de lecho fluidizado, el de lecho electrofluidizado y el pintado electrostático.

Obtenida la película de pintura por cualquiera de los tres métodos citados, el recubrimiento debe ser horneado para lograr su curado y consiguiente secado.

En la *aplicación por lecho fluidizado* se emplea un polvo termoplástico, con un tamaño de partícula ajustado a 0,1-0,2 mm, el cual es colocado en un tanque con fondo perforado. Se aplica sobre esta base perforada aire a baja presión para mantener el polvo en suspensión. Luego el artículo a pintar es precalentado a 10-20°C por encima del punto de fusión del polvo y sumergido en el lecho fluidizado durante unos segundos.

El espesor de película final es de 250-300  $\mu\text{m}$ . Si la masa de metal y la temperatura de precalentamiento son suficientes, no es necesario un horneado final a temperatura menor para producir el curado final de la pintura.

La base deberá estar perfectamente limpia para evitar defectos de aplicación y lograr buena adhesión.

La *aplicación por lecho electrofluidizado* constituye un avance con respecto al anterior, que incorpora un dispositivo situado justo sobre la base perforada; éste se carga con un alto potencial, que se trasmite al polvo suspendido (figura 27).

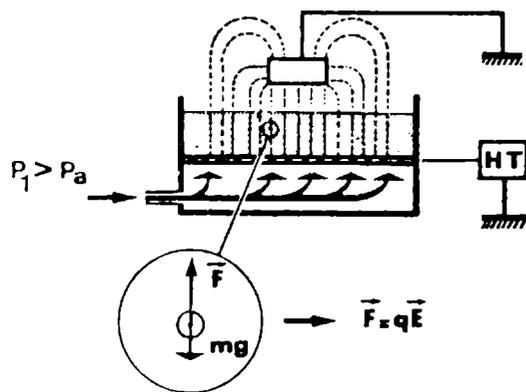


Figura 27.- Esquema de un equipo de aplicación de pintura en polvo por el sistema de lecho electrofluidizado (<sup>33</sup>)

método en el cual el aire y el polvo llegan a una cámara de mezclado donde se unen y salen por la boquilla de la pistola, que es el lugar donde se encuentra el hueco de ionización que carga eléctricamente las partículas.

El objeto a pintar entra frío y conectado a tierra respecto al polvo, recubriéndose totalmente como consecuencia de la diferencia de potencial existente. El polvo que se emplea con este método es más fino y los espesores de película que se logran son menores. Una limitación importante que se observa es que pasado un cierto espesor, hay polvos que actúan como aislantes, no continuando la deposición.

El secado se realiza por posterior horneado de la pieza.

La *aplicación electrostática de pintura en polvo* es un

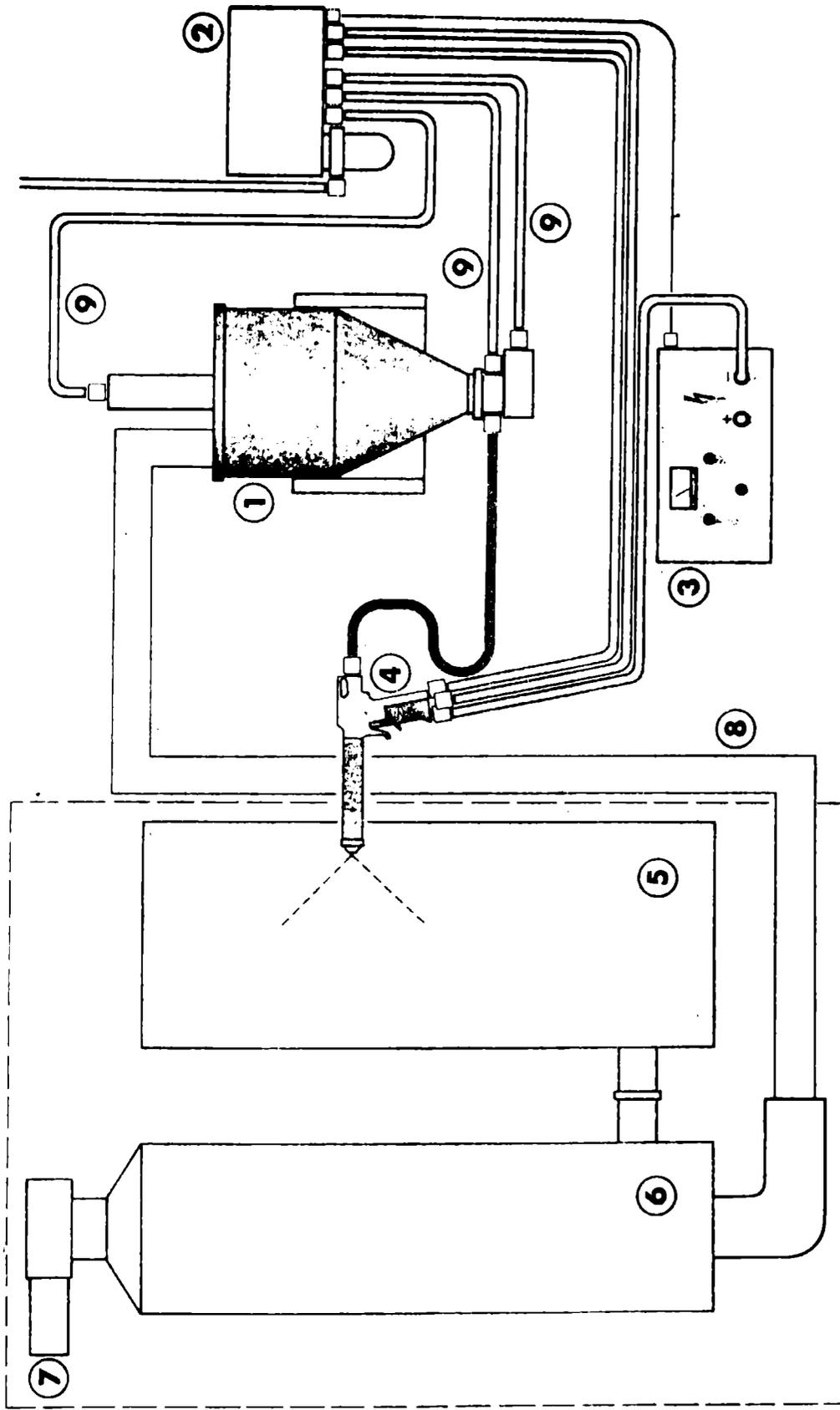


Figura 28.- Circuito típico de proyección electrostática para pinturas en polvo (18, 19, 20)

- |   |                                 |   |                       |
|---|---------------------------------|---|-----------------------|
| 1 | Unidad de alimentación de polvo | 5 | Cabina de proyección  |
| 2 | Caja de control                 | 6 | Separador de polvo    |
| 3 | Unidad de alto voltaje          | 7 | Salida de aire limpio |
| 4 | Pistola de proyección           | 8 | Recirculado de polvo  |
|   |                                 | 9 | Manguera de aire      |

Las partículas son impulsadas tanto por el aire como por el campo eléctrico y luego el artículo recubierto es trasladado a un horno a 180-200°C, para el secado. Un equipo de este tipo se presenta en la figura 28.

Este sistema presenta la ventaja de tener muy bajas pérdidas de pintura, ya que el polvo no depositado sobre el objeto cae y es recogido por una unidad de recuperación y vuelto a usar. La pintura se deposita sobre ambas caras del objeto, proporciona una capa libre de poros y de espesor uniforme y el polvo puede alcanzar las cavidades más variadas del objeto. Como contraparte, sus costos de instalación son elevados, no proporciona un acabado de gran calidad y se necesita una limpieza cuidadosa durante las operaciones de cambio de color.

#### FORMULACIONES DE PINTURAS EN POLVO

Hay dos tipos de materiales: los termoplásticos y los termoendurecibles.

Los *materiales termoplásticos* incluyen varios tipos de nylon, polietileno, polipropileno, etc. Son aplicados en forma de barnices (películas no pigmentadas), con un espesor de hasta 250  $\mu\text{m}$  y se pueden utilizar como anticorrosivos. Por la dificultad de obtenerlos con reducido tamaño de partícula se los usa sólo en los sistemas de lecho fluidizado.

Los *materiales termoendurecibles* son polvos a base de resinas epoxídicas, acrílicas, alquídicas modificadas, poliésteres, etc. En el caso de los epoxídicos, que son los más difundidos, se pigmentan incorporando el pigmento a la resina fundida y luego se agrega, en frío, un agente de curado, estable a la temperatura ambiente y que se vuelve activo durante el horneado. Puede obtenerse en forma de partículas finas y se utilizan para aplicación electrostática. Los espesores de película oscilan entre 50 y 100  $\mu\text{m}$  y el recubrimiento obtenido es de gran resistencia. El curado total se logra por calentamiento en horno a 130-140°C durante 30 minutos o a 180-190°C durante 5-10 minutos.

---

#### BIBLIOGRAFIA

---

- (<sup>1</sup>) Podestá, J. J.- Manual ECOMAR de Prevención de la Corrosión Metálica en la etapa de diseño. SENID, Buenos Aires, 1983.
- (<sup>2</sup>) ASTM/SSPC Rust Standard.- Standard Method for Evaluating Degree of Rusting on Painted Steel Surfaces. ASTM Method D-

610/68, EE.UU., 1974.

- (<sup>3</sup>) BISRA Rust Standard.- British Standard Code of Practice CP 2008. Londres, 1966.
- (<sup>4</sup>) FSPT Rust Standards.- Federation on Paint and Varnish Production Club. New York, 1939.
- (<sup>5</sup>) Barker, C., Cooke, H., Lowe, A.- Proc. of the 10th. FATIPEC Congress, 161-169, Canadá, 1970.
- (<sup>6</sup>) Hanson, R.- Corrosion Technology, 12, (2), 14, 1965.
- (<sup>7</sup>) Field, D.- Report AD 622-116. Claringhouse U.S. Dept. of Commerce, Springfield, EE.UU.
- (<sup>8</sup>) Steel Structures Painting Council.- Steel Structures Painting Manual, vol. 1, Good Painting Practice. EE. UU. 1966.
- (<sup>9</sup>) Gardner, H., Sward, M.- Physical and Chemical Examination of Paints, Varnishes, Lacquers and Colors. 10th. Ed., 2nd. printing, Washington, 1947.
- (<sup>10</sup>) Astilleros Españoles S. A., Factoría de Cádiz.- Medios y equipos para la aplicación de pinturas. Cádiz, España, 1977.
- (<sup>11</sup>) Morcillo, M., Feliú, S.- Resúmenes de Comunicaciones a la IV Asamblea General del CENIM. Sección IV, Comunicación n° 21, Madrid, España, 1977.
- (<sup>12</sup>) British Ship Research Association.- Recommended Practice for the Protection and Painting of Ships. Londres, 1973.
- (<sup>13</sup>) Caprari, J. J.- Manual ECOMAR de Preparación de Superficies Metálicas para Pintar. SENID, Buenos Aires, 1982.
- (<sup>14</sup>) National Association of Corrosion Engineers (NACE).- Visual Standard for Surfaces of new steel airblast cleaned with sand abrasive. TM-01-70, Texas, EE.UU., 1970.
- (<sup>15</sup>) National Association of Corrosion Engineers (NACE).- Industrial Maintenance Painting. 4th. ed., 2nd. printing, Texas, EE.UU., 1976.
- (<sup>16</sup>) Federation of Societies for Paint Technology.- Recent developments in architectural and maintenance painting. Part II, Paint application. J. Paint Technol., 40 (521), 25 A, 1968.
- (<sup>17</sup>) Thomas Industries Inc.- Fence Roller, Louisville, EE.UU.
- (<sup>18</sup>) Atlas Copco. Inc.- Tratamiento de superficies. Catálogo general Sp. 13010a. Suecia, 1975.
- (<sup>19</sup>) Atlas Copco. Inc.- Tratamiento de superficies. Guía de Selección Sp. 13017a. Suecia, 1974.
- (<sup>20</sup>) Atlas Copco. Inc.- Tratamiento de superficies. Conocimiento de Pinturas. Catálogo Sp40023. Suecia, 1976.

- (<sup>21</sup>) Raileigh, W.- Proc. London Math. Soc., 10 (4-13), Londres, 1878-79.
- (<sup>22</sup>) Weber, C.- Z. angew Math. Mech., 11 (136-154), 1931.
- (<sup>23</sup>) Marshal, W.- Chem. Eng. Progress, Monograph Series, 50 (2), 1954.
- (<sup>24</sup>) Perry, R., Chilton, C.- Chemical Engineers Handbook. International Student Ed., 5th. ed., Mc Graw-Hill-Kogakusha Ltd. Tokio, 1973.
- (<sup>25</sup>) Caprari, J. J., Slutzky, O.- CIDEPINT. Informe inédito, 1983.
- (<sup>26</sup>) The De Vilbiss Co.- JGB-501 Airless Gun Service Bulletin 2: 262-A, EE.UU., 1968.
- (<sup>27</sup>) Caprari, J. J., Del Amo, B., Giúdice, C., Ingeniero, R.- Corrosión y Protección, 9 (9-10), 1-14, 1978.
- (<sup>28</sup>) Caprari, J. J., Del Amo, B., Rodríguez Presa, H., Rascio, V.- V Congreso Internacional de Corrosión Marina e Incrustaciones Biológicas. Corrosión Marina, pág. 469. España, 1980.
- (<sup>29</sup>) Oil and Colour Chemist'Association.- Paint Technology Manual. The application of surface coatings. Part IV, Londres, 1965.
- (<sup>30</sup>) Atlas Copco Inc.- Equipos de calentamiento de pinturas para aplicación a alta y baja presión.ECCO-THERMIC. Folleto SP-1651. Suecia, 1969.
- (<sup>31</sup>) Tatton, W., Drew, E.- Industrial Paint Application. 2nd. ed. Butterworth and Co.Ltd., Londres, 1971.
- (<sup>32</sup>) Payne, H.- Tecnología de Pinturas. Tomo II. Ed. Blume, Madrid, España, 1973.
- (<sup>33</sup>) Harris, S.- The technology of Powder Coatings. Portcullis Press Ltd., 1st. ed., Londres, 1976.
- (<sup>34</sup>) Pludek, V.R.- Design and Corrosion Control. McMillan Press Ltd. pág. 203, 1977.
- (<sup>35</sup>) Deere, Derek H.- Corrosion in the marine environment. J. Wiley & Sons, 1974.
- (<sup>36</sup>) Fed. of Soc. for Paint Technology.- J. of Coatings Technology, 49 (521), 29 A-31 A, 1968.

Nota.- Algunas de las figuras y tablas incluidas en el texto han sido tomadas de la literatura explícitamente indicada en cada caso.

## VELOCIDAD DE DISOLUCION DE LIGANTES DE 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, del Comité International Permanent pour la Recherche sur la Préservation des Matériaux en Milieu Marin y del Comité Argentino de Ingeniería de los Recursos Oceánicos



---

## SUMMARY\*

---

Leaching rate of soluble antifouling paints can be controlled by regulating toxicant type and content in the composition, its particle size distribution and also matrix dissolution rate.

In this paper, matrix dissolution rate was determined in artificial sea water in three different stages, corresponding the first to pure rosin WW film, the second to just manufactured binders and the third to the same binders extracted from antifouling paints (after toxicant and extender dispersion).

The following formulation variables were studied: plasticizer type (chlorinated paraffin, mixtures of coal tar and tung oil, oleic acid and a phenolic varnish), rosin/plasticizer ratio (2/1, 3/1, 4/1 and 5/1 by weight) and type and content of pigments (cuprous oxide, zinc oxide and calcium carbonate).

Different elaboration variables were also considered: composition of the dispersive medium (with or without the presence of rosin and plasticizer) and dispersion time for cuprous oxide (3 or 12 hours).

The films obtained showed initially a high dissolution rate, which is reduced gradually to attain the steady state. Immersion time to reach this final dissolution rate was of about 5 days for pure rosin WW film, while for just manufactured binders it increases according with the type and content of plasticizer, except in the case of binders elaborated with oleic acid, in which immersion time decreases.

Final dissolution rate was slower in binders removed from paints compared with those just elaborated. Besides, samples with high cuprous oxide contents showed a longer non steady period.

Referring to the increase of pigment dispersion time it extended still more the period to attain the final dissolution rate.

Binders based on rosin plasticized with chlorinated paraffin, mixtures of coal tar and tung oil or a phenolic varnish, showed a considerable decrease on the final dissolution rate compared with that showed by the pure resin. On the other hand, oleic acid leads to an increase of the steady state dissolution rate.

Considering the elaboration technology, when pigments were dispersed in the presence of rosin and plasticizer a great reduction of the dissolution rate was observed, for the two levels of toxicants and for the two dispersion times considered.

An alternative for the preparation method was pigment dispersion in the absence of rosin and plasticizer, which were introduced as a solution at the end of dispersion. In this case dissolution rate of binders was similar to those obtained with just manufactured binders.

Using this method it is possible to determine previously the adequate leaching rate of the paint, for a determined matrix dissolution rate, cuprous oxide content and particle size distribution.

---

\* Giúdice, C. A., del Amo, B. y Rascio, V.- Dissolution rate of antifouling paints binders. CIDEPINT ANALES, 233-249, 1983.

---

## INTRODUCCION

---

La corrosión de las estructuras metálicas sumergidas en agua de mar y las incrustaciones biológicas que se depositan sobre las mismas, obligan a encarar periódicamente la limpieza y el mantenimiento de cascos de embarcaciones, apoyos de estructuras fuera de costa, boyas, etc.

Es un hecho ampliamente conocido la influencia que ejerce la incrustación de organismos sobre las condiciones operativas de las embarcaciones, alterando la continuidad del revestimiento protector y deteriorando la superficie metálica por corrosión.

La necesidad de resolver este problema de la manera más efectiva posible impulsa las investigaciones para obtener productos de mayor vida útil, compatibles con las consideraciones económicas que se deben tener en cuenta por la magnitud de las superficies a proteger.

En el caso particular de las pinturas antiincrustantes, que constituyen la capa de terminación para la obra viva de las embarcaciones, es de fundamental importancia considerar las propiedades que presenta la resina formadora de película (habitualmente colofonia) y la acción que ejerce el plastificante incorporado sobre la velocidad de disolución de la misma. Esta influye significativamente sobre la capacidad de liberación de los tóxicos de la pintura y en consecuencia sobre su bioactividad, por lo que se hace necesario establecer cuáles son los valores más adecuados para la relación resina/plastificante (1, 2, 3, 4).

En una pintura antiincrustante de tipo vehículo soluble se disuelven tanto el tóxico como la matriz, lo que permite que queden expuestas a la acción del medio (agua de mar) nuevas partículas de tóxico que inicialmente se encontraban en el interior de la película. La velocidad de liberación del tóxico, que define la eficacia de una pintura antiincrustante puede ser controlada, en consecuencia, tanto por su contenido en la película como por la disolución de la matriz. Ambos factores influyen sobre la vida útil de la pintura. El contenido de tóxico puede ser variado entre límites muy amplios si se ajusta correctamente la velocidad de disolución de la matriz, de tal manera de tener siempre sobre el "film" la concentración adecuada de tóxico que impida la fijación del "fouling".

La velocidad de disolución de la matriz depende de su composición química pero también de las impurezas que se depositan sobre la superficie pintada (p. ej. el lodo bacteriano, los produc-

tos de reacción con el agua de mar, etc.), de la erosión mecánica que tiene lugar durante la navegación y, finalmente, de la posibilidad de difusión de los componentes solubles (5).

---

## VARIABLES ESTUDIADAS

---

En este trabajo se ha evaluado en primer término la velocidad de disolución de la resina colofonia en agua de mar y luego la correspondiente a los ligantes, inmediatamente después de elaborados, y a los extraídos de las pinturas luego de la dispersión de los pigmentos tóxicos y extendedores.

Se han considerado las siguientes variables:

### 1. DE FORMULACION

#### 1.1 Tipo de plastificante

Se seleccionaron los siguientes plastificantes:

- a) Parafina clorada. Se trata de un plastificante altamente inerte (no oxidante, no reactivo, resistente a ácidos, álcalis, sales, agentes atmosféricos, etc.); es insoluble en agua y en alcoholes de bajo peso molecular y es compatible con aceites secantes y resinas; es soluble en la mayor parte de los disolventes empleados en la elaboración de pinturas.
- b) Mezclas de coal tar-aceite de tung. El coal tar es un material resinoso obtenido en la destilación de la hulla. Desde el punto de vista químico se trata de una mezcla compleja de hidrocarburos, asociados con pequeñas cantidades de sulfuros orgánicos y compuestos nitrogenados. El color oscuro que presenta (prácticamente negro) se debe a la presencia de carbón coloidal formado por degradación térmica. Por su parte el aceite de tung, que es el otro componente de esta mezcla plastificante, es un aceite secante constituido fundamentalmente por glicéridos del ácido eleosteárico (73-88 %), ácido linoleico y ácido oleico.
- c) Acido oleico. Es un ácido graso que se encuentra en la mayoría de los aceites vegetales, en forma de glicérido, y particularmente en el aceite de oliva. Como posee una sola doble ligadura en su molécula no tiene características secantes.

- d) Barniz fenólico. Es un eficiente plastificante de la resina colofonia. Para su elaboración se requiere obtener previamente un standoil de lino de 60 poise, proceso que implica un tratamiento térmico a 300-305°C en corriente de gas inerte y con estricto control del punto final de la polimerización. A este standoil se le adiciona posteriormente una resina fenólica modificada, operación que debe efectuarse en condiciones de tiempo y temperatura perfectamente controladas.

Las características de los plastificantes utilizados se resumen en la Tabla I.

### *1.2 Relación resina colofonia/plastificante*

A fin de obtener ligantes de diferente velocidad de disolución en agua de mar se consideraron composiciones con contenido decreciente de plastificante (relaciones resina/plastificante 2/1, 3/1, 4/1 y 5/1 en peso). En el caso particular de los vehículos preparados con barniz fenólico, que se emplean como patrón de comparación y que han sido objeto de estudios exhaustivos con anterioridad, se utilizaron sólo dos relaciones (3/1 y 5/1).

La composición de los diferentes ligantes preparados se indica en la Tabla II. En la misma, las muestras 1 a 4 corresponden a parafina clorada, 5 a 12 a coal tar-aceite de tung en diferentes relaciones, 13 a 16 a ácido oleico y 17 y 18 al barniz fenólico.

### *1.3 Tipo y contenido de pigmento*

Como tóxico fundamental se empleó óxido cuproso rojo (<sup>6</sup>, <sup>7</sup>, <sup>8</sup>). La diagramación experimental contempló dos niveles de concentración: relación tóxico/ligante 0,92 y 0,37 en peso (32,5 y 13,0 por ciento sobre película seca, respectivamente).

Se utilizó óxido de cinc como tóxico de refuerzo, en la proporción de 10 por ciento con respecto al óxido cuproso en todas las formulaciones (3,2 y 1,3 por ciento sobre película seca para los dos contenidos de óxido cuproso empleados, respectivamente).

Como extendedor se usó carbonato de calcio (tiza) empleándose también dos niveles de concentración: relación extendedor/ligante 1,32 y 0,71, que corresponden a 46,2 y 24,8 por ciento sobre película seca. La utilización de mayor cantidad de inerte implica una reducción en la cantidad de óxido cuproso en la composición antiincrustante.

## 2. DE ELABORACION

### *2.1 Medio dispersante*

Los pigmentos divalentes reaccionan químicamente con el ácido

TABLA I  
CARACTERISTICAS DE LOS PLASTIFICANTES EMPLEADOS

Plastificante	Densidad g/ml, 20°C	Viscosidad Poise, 25°C	Indice de iodo g/100 g	Indice de acidez mg KOH/g
Parafina clorada 42 %.....	1,160	25,112	2	8
Coal tar.....	1,224	100.000	37	16
Aceite de tung.....	0,941	1,788	162	168
Acido oleico.....	0,875	0,282	90	199
Barniz fenólico.....	0,927	4,615	111	18

abiético de la resina colofonia, formando resinatos que modifican la velocidad de disolución del ligante.

El  $\text{Ca}^{2+}$  y el  $\text{Zn}^{2+}$  provenientes del extendedor y del tóxico de refuerzo, respectivamente, forman compuestos que son compatibles con los demás componentes de la matriz. Esta reacción implica consumo de ácido abiético y en consecuencia una ligera modificación en la velocidad final de disolución (9).

En cambio, el  $\text{Cu}^{2+}$  producido por la dismutación que sufre el óxido cuproso durante la dispersión (10), forma un resinato cúprico, de reducida velocidad de disolución; disminuye así el contenido de ácido abiético libre, se modifica la relación resina/plastificante de la formulación y queda afectada la velocidad de disolución del ligante.

Las pinturas experimentales se elaboraron empleando un molino de bolas, mediante el cual se dispersaron los pigmentos en presencia de la totalidad de los componentes del vehículo, con el objeto de establecer la influencia que ejercen dichas reacciones de neutralización sobre la velocidad de disolución.

Además, y con el fin de disminuir o evitar las citadas reacciones, se empleó una tecnología de elaboración para las mismas formulaciones que consistió en preparar en un molino de bolas un premezclado con algunos de los componentes de las pinturas (11), excluyéndose de esta operación tanto la resina colofonia como el plastificante, los que se incorporaron en solución recién una vez que se completó la dispersión de los pigmentos.

## 2.2 Tiempo de dispersión

El tiempo de dispersión es una variable que ejerce significativa influencia sobre la distribución de tamaño de partícula del tóxico y sobre el grado de avance de las reacciones de neutralización que tienen lugar entre los pigmentos alcalinos divalentes y los componentes ácidos del ligante.

Particularmente en lo relativo al tamaño medio de partícula del tóxico, un aumento del tiempo de dispersión conduce a una disminución del mismo, favoreciendo así el posterior proceso difusional y la solubilización del tóxico en agua de mar, por presentar mayor área específica (12).

Se seleccionaron dos tiempos de dispersión para el óxido cuproso: 3 y 12 horas. El carbonato de calcio y el óxido de cinc fueron dispersados previamente durante 24 horas.

---

## ENSAYOS REALIZADOS

---

En las experiencias llevadas a cabo para determinar la ve-

TABLA 11  
 COMPOSICION DE LOS LIGANTES ESTUDIADOS (g/100 g)

Componentes	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Resina colofonia.....	66,8	74,8	80,0	83,4	66,8	74,8	80,0	83,4	66,8	74,8	80,0	83,4	66,8	74,8	80,0	83,4	74,8	83,4
Parafina clorada #2 &...	33,2	25,2	20,0	16,6	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Coal tar.....	--	--	--	--	16,6	12,6	10,0	8,3	24,9	18,9	15,0	12,4	--	--	--	--	--	--
Aceite de tung.....	--	--	--	--	16,6	12,6	10,0	8,3	8,3	6,3	5,0	4,2	--	--	--	--	--	--
Acido oleico.....	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	33,2	25,2	20,0	16,6	--	--
Barniz fenólico (sólidos)	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	25,2	16,6
Relación resina/plastificante, en peso.....	2/1	3/1	4/1	5/1	2/1	3/1	4/1	5/1	2/1	3/1	4/1	5/1	2/1	3/1	4/1	5/1	3/1	5/1

locidad de disolución de la resina colofonia y de los diferentes ligantes estudiados, se empleó agua de mar sintética, preparada de acuerdo con la Norma ASTM D-1141/1967.

Las muestras se aplicaron con exténdedor sobre un sustrato inerte de adecuada rugosidad, obteniéndose un espesor de película seca de aproximadamente 50  $\mu\text{m}$ . Posteriormente los paneles fueron colocados en un desecador, manteniéndolos hasta peso constante; logrado esto fueron sumergidos en el agua de mar sintética, en posición vertical, estando la solución termostatzada a 20°C.

Las determinaciones experimentales de la velocidad de disolución se realizaron en condición estática, por ser éste el requerimiento más crítico para el funcionamiento de una pintura antiincrustante (en estructuras en movimiento se incrementa sensiblemente la velocidad de disolución y en consecuencia la liberación de tóxico en la interfase película de pintura/agua de mar) (13).

Los ensayos se realizaron por duplicado, para cada período de inmersión, hasta alcanzar el estado estacionario.

Luego del mismo los paneles fueron extraídos de la solución, lavados con agua destilada y colocados en desecador hasta peso constante. Posteriormente se calculó, para cada intervalo, la masa disuelta por unidad de área. La diferencia entre dos valores consecutivos es la que corresponde al período de inmersión considerado. De esta manera se puede calcular la velocidad específica de disolución y definir cuándo la película alcanza el estado estacionario.

---

## DISCUSION DE RESULTADOS

---

En el estado estacionario, la velocidad de disolución de la película está determinada por la velocidad de formación de los mencionados resinatos alcalinos acumulados sobre la superficie, por la remoción por erosión que ejercen las partículas en suspensión en el medio y también por la solubilización de la matriz.

La disolución de los componentes solubles, incluyendo el tóxico, conduce a un incremento porcentual de las sustancias insolubles en el interior de la película. Esto significa que a medida que transcurre el tiempo de inmersión, la velocidad de disolución del ligante va disminuyendo.

El estudio de la pérdida de peso de paneles recubiertos con una película de resina colofonia (sin aditivos de ningún tipo), sumergidos en agua de mar sintética, permitió determinar que

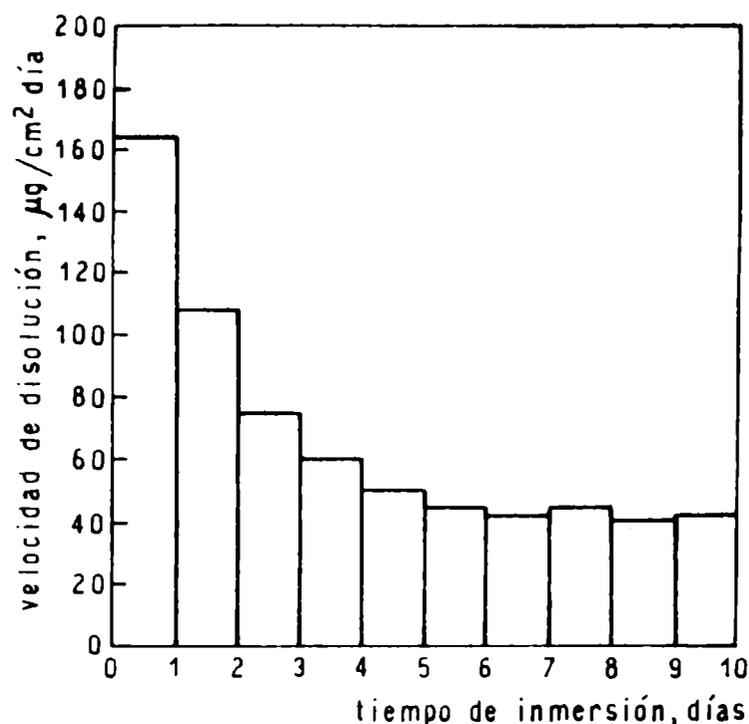


Fig. 1.- Velocidad de disolución de la resina colofonia en agua de mar sintética, en función del tiempo de inmersión

la velocidad de disolución observada en los primeros días de inmersión (figura 1) disminuye gradualmente hasta alcanzar luego del quinto día un valor prácticamente constante (estado estacionario). Durante ese período se formaron sobre la superficie del "film" los resinatos alcalinos ya mencionados.

Las experiencias realizadas con los ligantes cuya composición se indica en la Tabla II permitieron establecer que el estado estacionario se alcanza más rápidamente en aquellos casos en que la concentración de resina colofonia es mayor. Así por ejemplo en la muestra 4, con 16,6 por ciento de parafina clorada, se alcanzó dicho estado luego de aproximadamente 14 días de inmersión, mientras que en los que contienen 33,2 por ciento del citado plastificante, como ocurre en la muestra 1, el estado estacionario se logró luego de 22 días.

Además, para cada tipo de plastificante empleado, los ligantes preparados requieren diferente tiempo de inmersión para alcanzar el mencionado estado estacionario. En el caso de la muestra 16, con 16,6 por ciento de ácido oleico, dicho período fue de 4 días, marcadamente diferente al que corresponde al ligante con igual concentración de parafina clorada (muestra 4, 14 días de inmersión).

La velocidad final de disolución se alcanzó más lentamente en los mismos ligantes, luego de preparadas las pintu-

ras y extraídos de las mismas. Además, en el caso de las muestras con mayor contenido de óxido cuproso en su composición, se observó que el lapso para alcanzar el estado estacionario fue mayor que en productos de la misma composición pero correspondientes a pinturas con contenido menor de óxido cuproso.

En lo referente a la influencia del tiempo de dispersión de los pigmentos durante la preparación de las pinturas, el aumento del mismo incrementa el lapso de inmersión para alcanzar la velocidad final de disolución. Así por ejemplo, en el ligante 4, recién elaborado, el período inicial de 14 días se extendió a 24 y 33 días respectivamente para los ligantes extraídos de muestras correspondientes a 3 y 12 horas de dispersión del óxido cuproso.

Los ligantes a base de resina colofonia plastificada con parafina clorada, con barniz fenólico o con mezclas de coal-tar-aceite de tung, en todas las proporciones estudiadas, presentaron una velocidad final de disolución considerablemente menor que la de los ligantes con ácido oleico (figura 2) y también con respecto a la de la resina colofonia pura. En la misma figura se observa que existe una relación directa entre velocidad de disolución y contenido de resina colofonia en el ligante.

En el caso particular ya citado de los ligantes plastificados con ácido oleico, el reemplazo de la resina colofonia por este plastificante conduce a un incremento de la velocidad estacionaria de disolución. Este hecho pone de manifiesto que el ácido oleico se disuelve en agua de mar más rápidamente que la resina colofonia pura, y la velocidad de disolución es inversamente proporcional al contenido de resina colofonia.

Si los diversos plastificantes actuaran sólo como diluyentes, la velocidad de disolución del ligante debería presentar una dependencia lineal con el contenido de resina colofonia en el mismo. Sin embargo, las fuerzas intermoleculares actuantes modifican dicha linealidad y los resultados experimentales permiten concluir que además del contenido de plastificante, la naturaleza del mismo influye también sobre la velocidad de disolución.

En lo referente a las dos tecnologías empleadas para la elaboración de las pinturas antiincrustantes que se han citado anteriormente, corresponde resaltar que en aquélla en la que la dispersión de los pigmentos (carbonato de calcio, óxido de cinc y óxido cuproso) se realizó en presencia de la resina colofonia y del plastificante, se registró una significativa modificación de la velocidad de disolución del ligante tanto para los dos niveles de óxido cuproso como para los dos tiempos de dispersión seleccionados. En las figuras 3 y 4 se observan las curvas correspondientes a los valores de velocidad de disolución en fun-

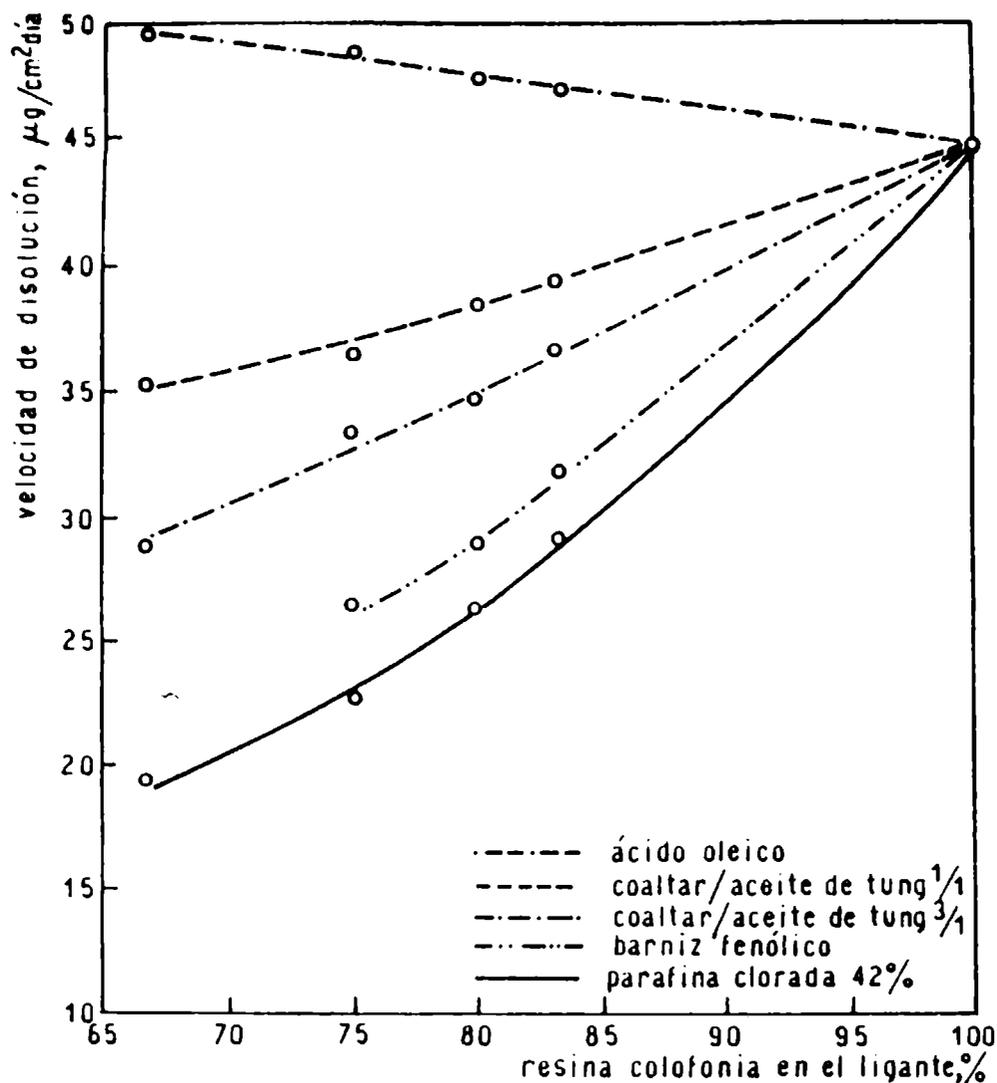


Fig. 2.- Velocidad específica de disolución de los diferentes ligantes, en función del contenido de resina colofonia

ción del contenido de resina colofonia del ligante, para diferente contenido de óxido cuproso y tiempos de dispersión de los pigmentos (27 y 36 horas).

La reacción con los pigmentos divalentes, que ocurre cuando la colofonia está en presencia de los mismos, conduce a la formación de resinatos; éstos son los responsables de la modificación de la velocidad de disolución. En el caso particular del óxido cuproso, como puede observarse en las figuras 3 y 4, el aumento de su contenido de 13,0 a 32,5 por ciento hace más significativa la reducción de la velocidad de disolución.

El aumento del tiempo de dispersión se traduce en un mayor grado de avance de las reacciones de neutralización y co-

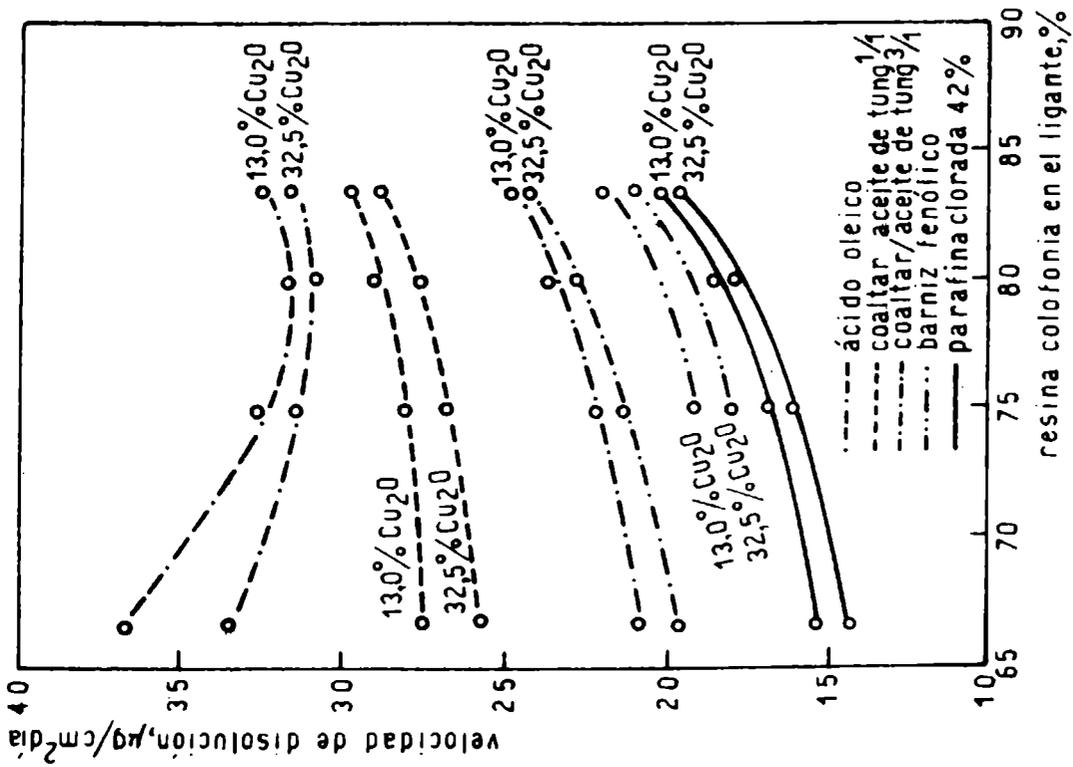


Fig. 3.- Velocidad específica de disolución de los pigmentos ensayados (27 h de dispersión de los pigmentos)

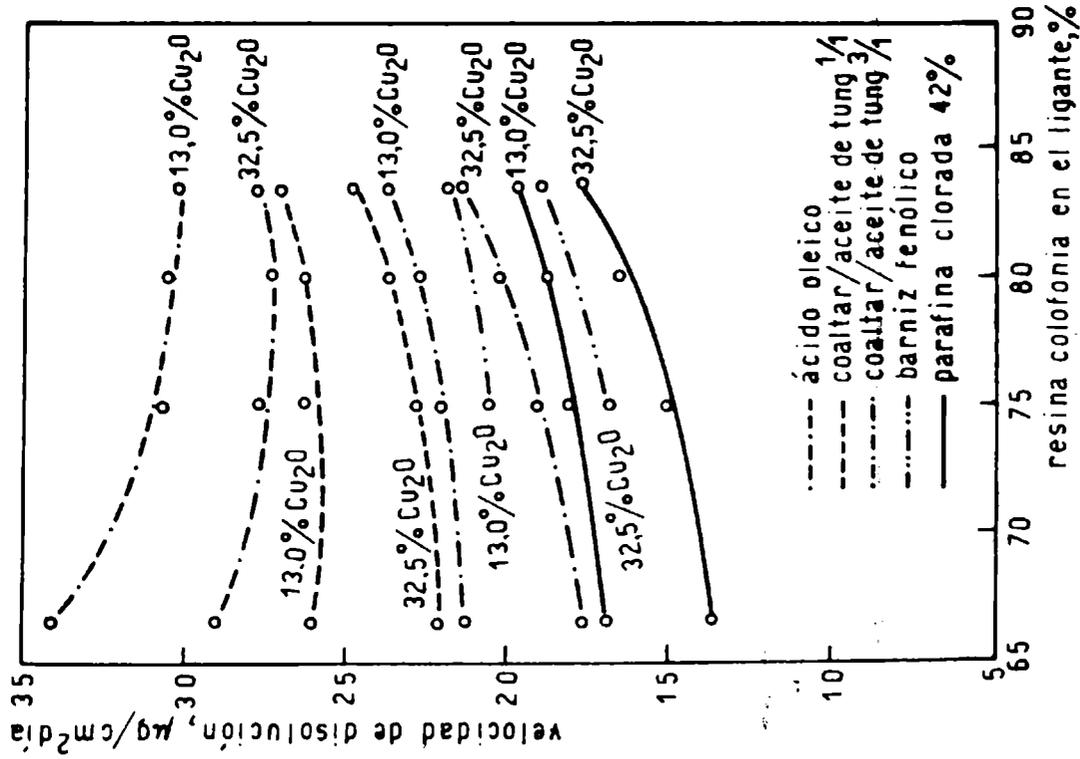


Fig. 4.- Velocidad específica de disolución de los pigmentos ensayados (36 h de dispersión de los pigmentos)

mo consecuencia de ello hay una evidente disminución de la velocidad de disolución.

La velocidad de disolución de los diferentes ligantes antes de la preparación de las pinturas antiincrustantes, como así también la de aquéllos extraídos de las mismas, presentan una tendencia a alcanzar la velocidad final de disolución exhibida por la resina colofonia pura ( $45 \mu\text{g}/\text{cm}^2.\text{día}$ ) a medida que se incrementa el contenido de la misma en el ligante (mayor relación resina/plastificante).

Los resultados experimentales obtenidos ponen de manifiesto que el tiempo de dispersión de los pigmentos es una variable de suma importancia en la elaboración de pinturas antiincrustantes. Para el método de preparación empleado, la formulación de ligantes de determinada velocidad de disolución en agua de mar se debe realizar seleccionando el tipo y contenido de pigmento y el tiempo de dispersión.

Empleando el método de elaboración en el cual la dispersión de los pigmentos se efectúa en ausencia de la resina colofonia y del plastificante, se obtienen ligantes que tanto antes como después de la preparación de las pinturas poseen velocidad de disolución similar. Este método permite al formulador definir previamente la velocidad de disolución de la matriz, el contenido de óxido cuproso y la distribución de tamaño de partícula (tiempo de dispersión) más conveniente y obtener así un determinado "leaching rate".

---

#### REFERENCIAS

---

- (<sup>1</sup>) Rascio, V., Giúdice, C. A., Benítez, J. C. y Presta, M.- J. Oil Col. Chem. Assoc., 61 (10), 383, 1978.
- (<sup>2</sup>) Rascio, V., Giúdice, C. A., Benítez, J. C. y Presta, M.- J. Oil Col. Chem. Assoc., 62 (8), 282, 1979.
- (<sup>3</sup>) Rascio, V., Giúdice, C. A., Benítez, J. C. y Presta, M.- Rev. Iberoam. de Corrosión y Protección, 11 (2), 23, 1980.
- (<sup>4</sup>) Rascio, V., Giúdice, C. A., Benítez, J. C. y Presta, M.- Proc. V Int. Congress on Marine Corrosion and Fouling, Barcelona, España, II, 321, 1980.
- (<sup>5</sup>) Partington, A. y Dunn, P. F.- Paint Technology, 26 (6), 14, 1962.

- (<sup>6</sup>) Marson, F.- J. Appl. Chem. Biotechnol., 24, 515, 1974.
- (<sup>7</sup>) De la Court, F. H. y De Vries, H. J.- J. Oil Col. Chem. Assoc., 56 (8), 388, 1975.
- (<sup>8</sup>) Rascio, V., Caprari, J. J., Chiesa, M. e Ingeniero, R.- J.Oil Col. Chem. Assoc., 60 (5), 161, 1977.
- (<sup>9</sup>) Giúdice, C. A., del Amo, B., Rascio, V. y Sánchez, R.- J.Coat. Technol., 55 (697), 23, 1983.
- (<sup>10</sup>) Giúdice, C. A., del Amo, B. y Benítez, J. C.- J. Oil Col. Chem. Assoc., 64 (1), 12, 1981.
- (<sup>11</sup>) Giúdice, C. A., Benítez, J. C., Rascio, V. y Presta, M.- J.Oil Col. Chem. Assoc., 63 (4), 153, 1980.
- (<sup>12</sup>) Giúdice, C. A., Benítez, J. C. y Rascio, V.- CIDEPINT-Anales, 1, 1983.
- (<sup>13</sup>) Van Londen, A. M.- J. Oil Col. Chem. Assoc., 52 (2), 141, 1969.

Este ejemplar se terminó  
de imprimir el día 22 de  
octubre de 1983