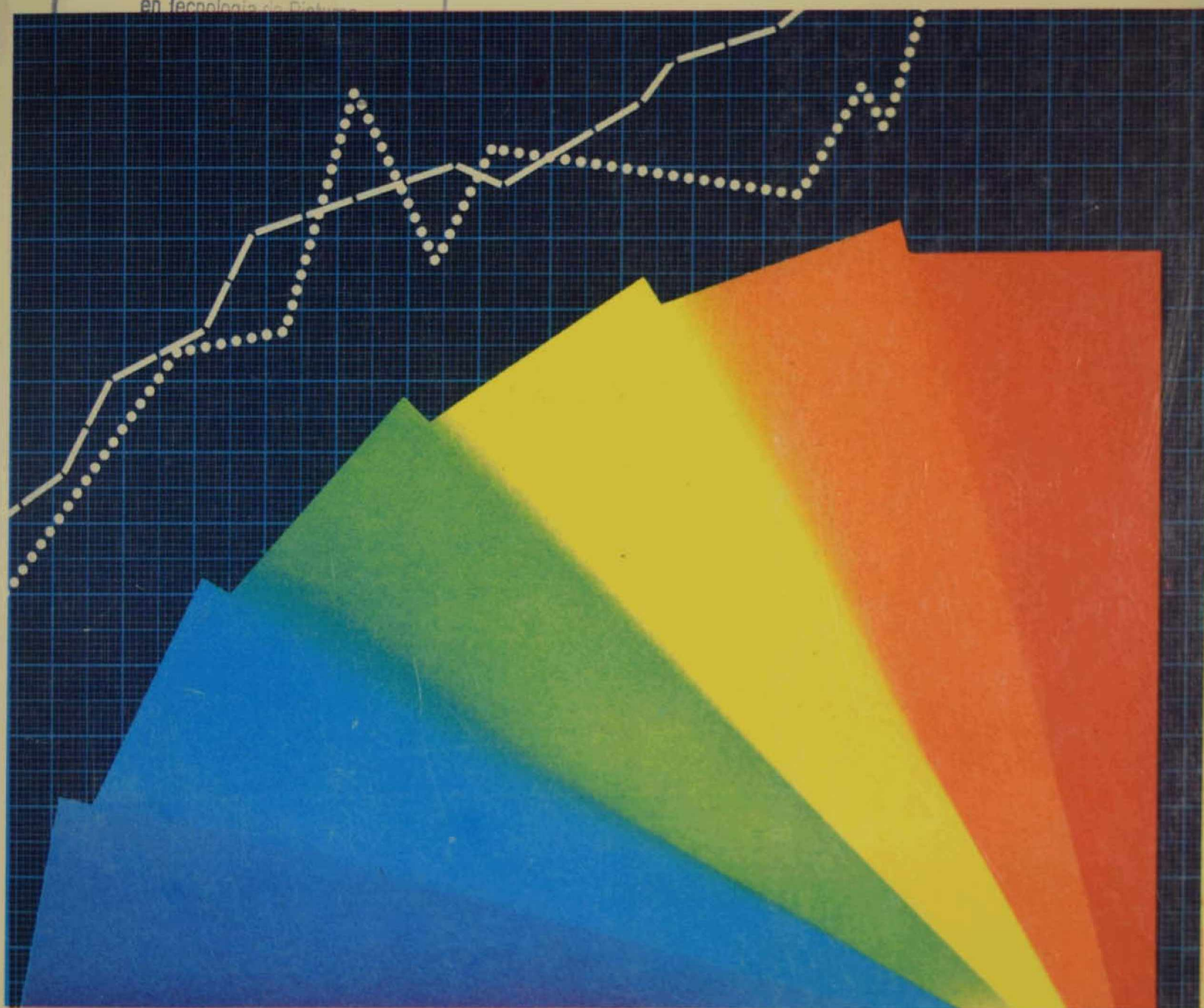


cidepint

CIDEPINT

Centro de Investigación y Desarrollo
en Tecnología de Pinturas

ISSN - 0325 - 4186



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

ANALES 1991

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

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

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

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

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

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

**Editor: CENTRO DE INVESTIGACION Y DESARROLLO EN
TECNOLOGIA DE PINTURAS
Dirección: 52 entre 121 y 122
1900 La Plata - Argentina.
Teléfonos: (021) 31141/44 y (021) 216214
Télex: CESLA 31-216 AR
Fax: 54-21-250471**

CIDEPINT-Anales es indizado periódicamente en:

**Aquatic Sciences and Fisheries Abstracts (México).
Centre de Documentation CNRS (Francia).
Chemical Abstracts (EE.UU.).
Referativnyi Zhurnal (Rusia).
World Surface Coatings Abstracts (Gran Bretaña).**

Diagramación: Srta. Mónica Iris Baldo

DIRECTOR

Dr. Vicente J.D. Rascio

RESPONSABLES DE AREAS

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

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

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

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

Dr. Reynaldo C. Castells
Cromatografía

Lic. Raúl Pérez Duprat
Espectrofotometría

Tco. Quím. Rodolfo R. Iasi
Absorción atómica

Lic. Mirta E. Stupak
Incrustaciones Biológicas

Alejandro R. Di Sarli
Análisis electroquímico de pinturas
y revestimientos

COMENTARIOS DE LA DIRECCION DEL CIDEPINT

En el presente tomo de Anales, el vigésimocuarto de la serie iniciada en 1969, se incluyen algunos de los trabajos terminados en el CIDEPINT durante el año 1990. A pesar de las dificultades económicas existentes, que han afectado también al sistema científico (bajas remuneraciones, presupuestos escasos y falta de reequipamiento), la producción ha sido significativa. Además de los incluidos en este volumen, han sido publicados once trabajos en revistas de la especialidad de difusión internacional (Revista Iberoamericana de Corrosión y Protección, American Paint and Coatings Journal, Progress in Organic Coatings, Journal of the Oil and Colour Chemists' Association, European Coatings Journal, Pitture e Vernici, Corrosion Prevention and Control, Analytica Chimica Acta, Journal of Chromatography and Industrial and Engineering Chemistry Research. Otros dos fueron incluidos en los Proceedings del 11th International Congress on Metallic Corrosion y uno en La Revista, de la CIC.

Se trata de una importante tarea de investigación y desarrollo en corrosión y protección, que ha tenido el apoyo de la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires y del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas.

Las investigaciones citadas están encuadradas en los cuatro proyectos que se mencionan a continuación:

a) Protección anticorrosiva en medios de alta agresividad, que involucra las siguientes acciones: estudio reológico de pinturas anticorrosivas a base de caucho clorado, pinturas a base de cinc-silicato de etilo, imprimaciones a base de fosfatos, respuesta de potencial de un electrodo metálico sometido a diferentes tratamientos, estudio de equilibrios de complejación empleando electrodos metálicos polarizados, medidas de impedancia y su aplicación a pinturas, compatibilidad de pinturas y protección catódica y pinturas anticorrosivas no contaminantes.

b) Pinturas antiincrustantes de larga vida útil: pinturas antiincrustantes vinílicas tipo alto espesor, pinturas antiincrustantes a base de resinosos alcalinos, estudios reológicos para evaluar el comportamiento de películas de pinturas tixotrópicas, estudio preliminar sobre pinturas antiincrustantes no tóxicas, pinturas a base de ligantes poliméricos organoestánicos y estudios sobre organismos del "fouling".

c) Desarrollo de recubrimientos protectores de alta eficiencia libres de disolventes derivados del petróleo. Comprende estudios sobre recubrimientos protectores y decorativos de base acuosa (pinturas emulsionadas), pinturas en polvo (métodos de preparación y sistemas de aplicación) y desarrollo de métodos y procedimientos destinados a la evaluación de pinturas y recubrimientos.

d) Investigación de mecanismos de selectividad en cromatografía, secado de películas y desarrollos analíticos: comportamiento de compuestos organoestánicos como fases estacionarias en cromatografía gaseosa, asociaciones moleculares en solución, estudio de fases estacionarias constituidas por polímeros de m-carborano + siloxano, interacciones sobre

la interfase gas/sólido (modificación de soportes cromatográficos), evaluación de propiedades termodinámicas a partir de volúmenes de retención medidos en un rango amplio de temperaturas y estudio de velocidades de evaporación de solventes.

Las tareas en ejecución involucran once investigadores de la CIC y del CONICET, catorce profesionales y trece técnicos, y es complementada por los sectores Documentación Científica, Computación y Secretaría.

Además de lo expuesto, el CIDEPINT ha efectuado una importante transferencia de tecnología y conocimientos, en forma de investigaciones sobre determinados temas específicos, así como también asesoramientos, peritajes, preparación de especificaciones, dictado de cursos, etc. Se ha logrado una buena interacción con el sector productivo; en 1990 recurrieron al Centro 134 empresas privadas (productores, aplicadores y usuarios), 8 organismos de la Provincia de Buenos Aires y otros 7 nacionales, universidades y empresas del Estado.

Se participó en congresos y reuniones científicas en el país y en el exterior. Se presentaron 10 comunicaciones en las V Jornadas Nacionales de Corrosión y Protección que, organizadas por la Asociación Argentina de Corrosión, se desarrollaron en la ciudad de Santa Fe entre el 29 y el 31 de octubre de 1990; otros dos trabajos se presentaron en el Congreso Latinoamericano de Química, en la Capital Federal. A nivel internacional, se remitieron trabajos a The Electrochemical Meeting (Montreal-Quebec, Canadá) y al 11th International Congress on Metallic Corrosion (Florencia, Italia).

Además, el CIDEPINT interviene en los siguientes proyectos: Programa Latinoamericano de Lucha contra la Corrosión de la OEA, Estudios sobre Protección e Incrustaciones Biológicas con Italia y en el Mapa Iberoamericano de Corrosión con España y otros países latinoamericanos. Se ha entrado en tratativas para efectivizar un proyecto conjunto con la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Antioquia, Colombia.

El Centro acaba de editar la Memoria de Actividades correspondiente a 1990, en la que se indica en forma pormenorizada la actividad desarrollada en el período.



Dr. Vicente J.D. Rascio
Director del CIDEPINT

INDICE

- pág. 1** INFLUENCIA DE LA COMPOSICION DEL LIGANTE SOBRE EL COMPORTAMIENTO DE PINTURAS ANTINCORUSTANTES AUTOPULIMENTABLES (Influence of binder composition on the behaviour of self-polishing antifouling paints)
J.C. Benítez
C.A. Giúdice
- pág. 17** ELABORACION DE PINTURAS (Paints manufacture)
J.C. Benítez
- pág. 51** POSSIBILITIES AND CONSEQUENCES OF USING DIFFERENT CONCENTRATION SCALES IN THE STUDY OF SOLUTION THERMODYNAMICS BY GAS-LIQUID CHROMATOGRAPHY (Posibilidades y consecuencias del uso de diferentes escalas en el estudio termodinámico de soluciones por cromatografía gas-líquido)
R.C. Castells
- pág. 65** THERMODYNAMICS OF HYDROCARBON MIXTURES USING GAS-LIQUID CHROMATOGRAPHY: N-HEXANE, N-HEPTANE, BENZENE AND TOLUENE AT INFINITE DILUTION IN N-HEXADECANE, N-OCTADECANE AND N-EICOSANE (Estudio termodinámico de mezclas de hidrocarburos usando cromatografía gas-líquido: hexano normal, heptano normal, benceno y tolueno a dilución infinita en hexadecano normal, octadecano normal y eicosano normal)
R.C. Castells
E.L. Arancibia
A.M. Nardillo
C. Castells
- pág. 77** VELOCIDAD DE EVAPORACION DE LA FASE LIQUIDA DURANTE EL PROCESO DE SECADO DE LIGANTES OLEORRESINOSOS EMULSIONADOS (Evaporation velocity of the liquid phase during the drying process of emulsion oleoresinous binders)
J.J. Caprari
O. Slutzky
P.L. Pessi
- pág. 87** EVALUACION DE PROPIEDADES DE PIEZAS DE ALUMINIO ANODIZADO MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUIMICA (AC impedance evaluation of electronic

properties of aluminium oxide films)

S. Real
J. Vilche
C. Gervasi

- Pág. 97** ESTUDIO DE LAS CARACTERISTICAS DE PINTURAS RICAS EN CINC APLICANDO TECNICAS ELECTROQUIMICAS (Protective properties of zinc-rich paints studied with electrochemical techniques)
R.A. Armas
C. Gervasi
A. Di Sarli
- pág. 107** DESARROLLO DE UN SISTEMA PARA EL TRATAMIENTO MATEMATICO DE DATOS DE IMPEDANCIA (Development of a system for mathematical treatment of impedance data)
V. Ambrosi
A. Di Sarli
- pág. 159** ANTICORROSIVE PROTECTION BY ZINC-ETHYL SILICATE PAINTS. A REVIEW (Protección anticorrosiva por medio de pinturas de cinc-silicato de etilo. Revisión)
R. Romagnoli
V.F. Vetere

APENDICE

- pág. I** LISTADO DE TRABAJOS SOBRE CORROSION, PROPIEDADES Y TECNOLOGIA DE PINTURAS REALIZADOS EN LEMIT Y CIDEPINT, 1948-90 (List of papers on corrosion, paint properties and paint technology carried out in LEMIT and CIDEPINT, 1948-90)
M.I. López Blanco
V.M. Ambrosi
- pág. LIX** GUIA DEL USUARIO DEL SISTEMA DE BUSQUEDA BIBLIOGRAFICA (User's guide for a bibliographical search system)
V.M. Ambrosi
- pág. XCI** INDUSTRIA DE LA PINTURA Y AFINES (Paint and related products industry)
V. Rascio
J.J. Caprari

INFLUENCIA DE LA COMPOSICION DEL LIGANTE SOBRE EL COMPORTAMIENTO DE PINTURAS ANTIINCRUSTANTES AUTOPULIMENTABLES ("SELF-POLISHING")

J.C. Benítez* y C.A. Giúdice**

SUMMARY

This paper discusses some properties of self-polishing antifouling paints manufactured on laboratory scale connected with binder composition.

Firstly, tributyltin methacrylate was elaborated from tributyltin oxide and methacrylic acid according to Montermoso method; then copolymers were prepared selecting four tributyltin methacrylate/methyl methacrylate ratios (1/1, 1/2, 1/3 and 1/4 M). Six different acrylic copolymers contents were chosen for the antifouling paint binders.

Mechanical tests were made to determine flexibility, adhesion and abrasion resistance of the different films of experimental antifouling paints. With the aim to establish the biocidal behaviour of the samples, raft trials were performed for 25 months immersion period.

INTRODUCCION

La fijación de organismos incrustantes en la carena de barcos conduce a un aumento significativo de la rugosidad superficial y además al deterioro de la cubierta protectora provocando finalmente la corrosión del sustrato metálico. Esta fijación de "fouling" modifica las características hidrodinámicas de la embarcación y conduce además a una disminución de la velocidad, a un incremento del consumo de combustible, etc.

En etapas previas, a fin de obtener productos antiincrustantes aptos para períodos de protección prolongados, se emplearon ligantes de tipo matriz soluble dispersando en los mismos pigmentos tanto orgánicos como inorgánicos [1-6].

Con el mismo objetivo, también se han desarrollado pinturas antiincrustantes autopulimentables ("self-polishing") basadas en un ligante macromolecular tóxico [7-8]. La combinación adecuada de este tipo de ligante y una pigmentación con mediano contenido de óxido cuproso permitió la obtención de pinturas antiincrustantes que mostraron eficiente bioactividad durante 2 años en balsa experimental [9].

Por el particular mecanismo de funcionamiento de estas pinturas (combinan la hidrólisis del biocida químicamente ligado al copolímero y su

* Miembro de la Carrera del Investigador Científico de la CIC.

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

posterior reemplazo por grupos hidroxilo y carboxilo, lo que facilita la erosión de la película por el flujo del agua de mar) es necesario conocer en qué medida su composición afecta las propiedades de la película y su rendimiento antiincrustante. Por tal motivo, en el presente trabajo se estudia la influencia que ejercen diferentes variables involucradas en la constitución del ligante sobre algunas propiedades de la película.

SINTESIS Y CARACTERIZACION DE LOS COPOLIMEROS

En una primera etapa se elaboró el metacrilato de tributil estaño (TBTM) a partir de óxido de tributil estaño (TBTO) y ácido metacrílico (MAA) según el método de Montermoso [10]. Luego este monómero fue copolimerizado en solución de tolueno con el metacrilato de metilo (MMA) a 80°C y en ausencia de oxígeno, el que fue eliminado por arrastre con nitrógeno puro.

Durante el proceso de copolimerización fueron extraídas pequeñas porciones de la mezcla a través de un septum a intervalos predeterminados para su caracterización [11].

Se realizaron mediciones de viscosidad intrínseca de disoluciones del copolímero en tolueno a 25°C, determinaciones de temperaturas de transición de vidrio (T_g) mediante calorimetría diferencial de barrido y análisis químico de los contenidos de estaño en el copolímero.

Las características fundamentales de las materias primas involucradas en la elaboración de los copolímeros y de los productos intermedios se informaron en un trabajo previo [9].

VARIABLES CONSIDERADAS EN LA FORMULACION DE LAS PINTURAS ANTINCORUSTANTES

La composición de las muestras experimentales y el contenido de estaño real se indican en las Tablas I y II, respectivamente. Se consideraron las siguientes variables:

Composición del copolímero

Los copolímeros elaborados tienen un contenido decreciente de TBTM; las relaciones molares de TBTM/MMA seleccionadas fueron 1/1, 1/2, 1/3 y 1/4 (copolímeros A, B, C y D respectivamente).

Relación de plastificación

Los copolímeros citados fueron plastificados incorporando en todos los casos parafina clorada 42 por ciento. Se ensayaron dos relaciones copolímero acrílico/plastificante: 60/40 en peso en las pinturas n° 1, 3 y 5 y 70/30 en peso en las muestras n° 2, 4 y 6.

TABLA I
COMPOSICION DE LAS PINTURAS (% EN PESO)

	Pinturas					
	1	2	3	4	5	6
Oxido cuproso rojo	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
Oxido de cinc	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Carbonato de calcio natural	28,7	28,7	21,8	21,8	14,3	14,3
Copolímero acrílico	10,2	11,9	12,0	14,0	15,0	17,5
Parafina clorada 42 %	6,8	5,1	8,0	6,0	10,0	7,5
Agente estabilizante	1,4	1,0	1,6	1,2	2,0	1,5
Aditivo reológico	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
Disolventes	24,5	24,9	28,2	28,6	30,3	30,8
Concentración de pigmento en volumen (PVC)	45,2	45,2	36,8	37,0	26,7	26,8

TABLA II

CONTENIDO DE ESTAÑO REAL EN LA PINTURA (g/100 g)

	Pinturas					
	1	2	3	4	5	6
Copolímero A (relación TBTM/MMA 1/1 M)	2,31	2,70	2,72	3,18	3,40	3,97
Copolímero B (relación TBTM/MMA 1/2 M)	1,93	2,25	2,27	2,65	2,83	3,31
Copolímero C (relación TBTM/MMA 1/3 M)	1,63	1,90	1,92	2,24	2,40	2,80
Copolímero D (relación TBTM/MMA 1/4 M)	1,49	1,73	1,75	2,04	2,19	2,55

Contenido de copolímero plastificado

Se seleccionaron tres contenidos diferentes de copolímero acrílico/plastificante (en peso): 17,0 % en las pinturas 1 y 2; 20,0 % en las muestras 3 y 4 y 25,0 % en aquellas identificadas como 5 y 6.

PARTE EXPERIMENTAL

Preparación de las muestras

En primer lugar se elaboraron los vehículos, solubilizando el copolímero acrílico en la mezcla solvente e incorporando luego el plastificante y el agente estabilizante (aceite de soja epoxidado).

La dispersión de los pigmentos se realizó en un molino de bolas con jarras de porcelana de 3,3 litros de capacidad total, en las condiciones operativas anteriormente descriptas [12].

El óxido de cinc y la tiza se dispersaron durante 20 horas; el óxido cuproso incorporado posteriormente, sólo durante tres horas [13].

El aditivo reológico seleccionado (gel de "castor oil") fue agregado empleando un equipo de alta velocidad de rotación, realizando la operación a 40-45°C. Dicho gel fue preparado previamente activando el aditivo en tolueno (15 % en peso) mediante la aplicación de un esfuerzo de corte, trabajando a 40-45°C hasta alcanzar una estructura coloidal estable.

Ensayos mecánicos sobre la película seca

Se realizaron ensayos mecánicos por triplicado con el objeto de determinar las características de flexibilidad, adhesión y resistencia a la abrasión de la película de las diferentes muestras de pintura elaboradas (Tabla III).

Flexibilidad. Se prepararon películas de 30-40 μm de espesor, aplicando las pinturas sobre paneles de hojalata de 0,8 mm. Luego de 24 horas de secado, en ambiente acondicionado a $20 \pm 2^\circ\text{C}$, se procedió a doblar dichos paneles sobre mandril cónico (ASTM D-522-41).

Adhesión. Se emplearon chapas de acero SAE 1010 de 2,0 mm de espesor, arenadas a A Sa 2 $\frac{1}{2}$ (Especificación SIS 05 59 00/67) con una rugosidad máxima (Rm) de 40 μm . Previo a la aplicación de las pinturas antiincrustantes, las probetas fueron protegidas con una pintura de alta resistencia (similar a la empleada en el ensayo en balsa experimental), obteniéndose un espesor de 20-25 μm de película seca. Luego de 24 horas de secado, se aplicaron con pincel las muestras elaboradas, alcanzándose un espesor de 50-60 μm . La adhesión se determinó con un Elcometer Modelo 106, luego de 24 horas de secado a una temperatura de $20 \pm 2^\circ\text{C}$.

Resistencia a la abrasión. Se utilizaron también chapas SAE 1010 de 2,0 mm de espesor, arenadas en forma similar a las empleadas en el ensayo de adhesión.

Las muestras se aplicaron con pincel directamente sobre el sustrato

TABLA III

**RESULTADOS DE LOS ENSAYOS MECANICOS DE LAS PINTURAS
ANTIINCRUSTANTES AUTOPULIMENTABLES**

	Pinturas					
	1	2	3	4	5	6
MUESTRAS CON COPOLIMERO A (relación TBTM/MMA 1/1 M)						
Flexibilidad, mandril cónico, %	25,8	25,0	29,2	28,8	32,0	32,0
Adhesión, resistencia a la tracción, kg.cm ⁻²	7	7	8	8	8	8
Resistencia a la abrasión, pérdida de peso, mg	149,8	148,2	125,4	122,3	----	----
MUESTRAS CON COPOLIMERO B (relación TBTM/MMA 1/2 M)						
Flexibilidad, mandril cónico, %	22,5	24,8	26,4	26,1	32,0	32,0
Adhesión, resistencia a la tracción, kg.cm ⁻²	8	8	10	10	11	11
Resistencia a la abrasión, pérdida de peso, mg	119,2	118,8	82,1	80,2	122,1	120,5
MUESTRAS CON COPOLIMERO C (relación TBTM/MMA 1/3 M)						
Flexibilidad, mandril cónico, %	21,6	21,4	25,5	25,4	32,0	32,0
Adhesión, resistencia a la tracción, kg.cm ⁻²	9	9	12	12	14	14
Resistencia a la abrasión, pérdida de peso, mg	110,2	109,0	58,8	56,6	113,5	113,3
MUESTRAS CON COPOLIMERO D (relación TBTM/MMA 1/4 M)						
Flexibilidad, mandril cónico, %	19,0	18,9	23,9	23,7	32,0	32,0
Adhesión, resistencia a la tracción, kg.cm ⁻²	10	10	14	14	16	16
Resistencia a la abrasión, pérdida de peso, mg	108,8	107,3	51,6	49,3	98,5	98,5

metálico, alcanzando 50-60 μm de espesor de película seca. Luego de 24 horas de secado en ambiente de laboratorio ($20 \pm 2^\circ\text{C}$), se determinó la resistencia a la abrasión mediante el empleo de un Taber Abraser (ASTM D-1044-78, 500 vueltas, 500 g de carga y CS 10 como abrasivo).

Ensayo en balsa experimental

A fin de establecer el comportamiento tóxico de las pinturas se llevó a cabo un ensayo de inmersión durante 25 meses en el medio natural. Para ello se empleó la balsa experimental fondeada en Puerto Belgrano ($38^\circ 54' \text{S}$; $62^\circ 06' \text{W}$), zona de la cual se conocen las condiciones biológicas e hidrológicas [14,15].

Las distintas muestras de pintura fueron aplicadas sobre paneles de acero de bajo tenor de carbono, arenados y protegidos mediante un esquema anticorrosivo de comprobada eficacia [13].

Luego de 24 horas de secado se aplicaron con pincel dos capas de las pinturas antiincrustantes experimentales. La tarea fue realizada por un operario entrenado lográndose espesores de 75-80 μm de película seca por capa; se dejó transcurrir 24 horas entre cada aplicación y 48 horas antes de la inmersión en agua de mar.

La eficiencia de las pinturas se determinó mediante inspecciones realizadas a los 8, 17 y 25 meses de inmersión. Como control no tóxico se emplearon paneles de acrílico, sumergidos a la misma profundidad que los pintados.

RESULTADOS Y DISCUSION

Ensayos mecánicos

Flexibilidad. Los valores obtenidos en los ensayos de elongación oscilaron entre 18,9 y 32,0 por ciento, lo que indica un comportamiento satisfactorio para este tipo de pinturas.

Resulta importante destacar que las muestras 5 y 6, formuladas con alto contenido de copolímero, exhibieron excelente flexibilidad, con registros superiores a 32,0 por ciento, sin aparición de cuarteado (Tabla III).

Los resultados del ensayo indicaron también valores comparables de flexibilidad en las películas de las pinturas formuladas con ambas relaciones de plastificación.

Adhesión. De los resultados obtenidos se deduce que la adhesión, medida a través de un ensayo de tracción de la película, tiene estrecha relación con la composición del copolímero. Los valores oscilaron entre 7 y 8 kg.cm^{-2} para las pinturas elaboradas con el copolímero A, entre 8 y 14 kg.cm^{-2} para aquellas con copolímeros B y C y entre 10 y 16 kg.cm^{-2} para las que incluyeron el copolímero D, lo que indica respectivamente una aceptable, buena y muy buena adhesión.

Resistencia a la abrasión. El ensayo de las muestras con copolímero A y alto contenido de TBTM (pinturas 5 y 6) no pudo realizarse dado que las

TABLA IV
ESCALA DE FIJACION

Fijación	Eficiencia (%)	Número de organismos *
0, sin fijación	100	0 **
0-1, muy poco	90	1-5 ***
1, poco	80	6-10 ***
1-2, muy escaso	70	11-15
2, escaso	60	16-20
2-3, regular	50	21-25
3, común	40	26-35
3-4, muy común	30	36-50
4, abundante	20	51-75
4-5, muy abundante	10	76-100
5, completamente incrustado	0	100

* Valor expresado para un área de 504 cm²; corresponde al promedio numérico de organismos fijados en ambas caras de un panel de 20 x 30 cm. Se descartan en todos los casos los bordes del panel (1 cm).

** Sólo bacterias y diatomeas con muy poco desarrollo.

*** Se incluyen Balanus sp. y serpúlidos.

películas obtenidas no secaron completamente (resultaron algo pegajosas). En cambio las restantes muestras con dicho copolímero (pinturas 1 a 4) mostraron valores satisfactorios de resistencia a la abrasión.

Mejores resultados respecto de los anteriores se obtuvieron con las muestras elaboradas a base del copolímero B. Este comportamiento se repitió en el caso de las pinturas elaboradas con el copolímero C y luego en aquellas con el copolímero D, observándose que con el incremento del contenido de MMA en el copolímero la resistencia a la abrasión de las muestras aumentó.

También se constató una similar resistencia a la abrasión de las películas de las pinturas elaboradas con las dos relaciones resina/plastificante consideradas.

Ensayos de inmersión

El ensayo de inmersión de las pinturas antiincrustantes erosionables se llevó a cabo, como ya se indicó, en la balsa experimental fondeada en la Base Naval Puerto Belgrano. Se trata de una zona de clima templado, en la que el ritmo de crecimiento de las diferentes especies animales y vegetales se acentúa en primavera y verano, con una extensión de aproximadamente 5 meses de duración.

La evaluación de la fijación de las incrustaciones biológicas, que permite juzgar el grado de bioactividad o eficiencia antiincrustante de cada pintura, se efectuó empleando la escala de la Tabla IV [16-18]. En ella, el valor 0 corresponde al panel sin fijación y 5 a aquél totalmente incrustado. Se fijó como límite máximo aceptable el valor 1 (poco), lo que corresponde a un 80 % de eficiencia de la pintura antiincrustante.

En la observación realizada a los **8 meses de inmersión** (un período de "fouling" intenso), las pinturas experimentales mostraron muy buena bioactividad registrándose en todos los casos fijación 0 (Tabla V). Esto indica que, independientemente del tipo y contenido de copolímero empleado, el tóxico organoestánnico químicamente ligado al polímero tuvo una rápida separación mediante un proceso de hidrólisis [19, 20] y los pigmentos inorgánicos fueron correctamente lixiviados, ejerciendo en conjunto una efectiva acción antiincrustante.

En la observación llevada a cabo luego de **17 meses de inmersión** (lapso que incluyó dos períodos de una intensa actividad biológica), casi todas las pinturas presentaron fijación inferior o igual a 1, con excepción de las n° 5 y 6 (formuladas con el copolímero A, relación TBTM/MMA 1/1 M), que presentaron fijación 1-2; estas últimas mostraron además en esta inspección claros indicios de agotamiento, fundamentalmente en las zonas de elevada exigencia hidrodinámica de flujo (bordes de los paneles), lo que se atribuyó al mayor contenido de estaño (Tabla II), que confirmó elevada solubilidad a la película [21].

Luego de **25 meses de inmersión**, período durante el cual los paneles testigos mostraron abundante colonización (Fig. 1), las muestras 1, 2 y 3, elaboradas con el copolímero A presentaron adecuada bioactividad (fijación 0-1, 0 y 0-1, respectivamente), mientras que las pinturas 4, 5 y 6 excedieron el valor 1 (fijación 1-2, 4-5 y 5, respectivamente). La Fig. 2 muestra el

TABLA V
FIJACION DE "FOULING" EN EL ENSAYO EN BALSA

	Pinturas					
	1	2	3	4	5	6
MUESTRAS CON COPOLIMERO A (relación TBTM/MMA 1/1 M)						
8 meses de inmersión	0	0	0	0	0	0
17 meses de inmersión	0	0	0	0	1-2	1-2
25 meses de inmersión	0-1	0	0-1	1-2	4-5	5
MUESTRAS CON COPOLIMERO B (relación TBTM/MMA 1/2 M)						
8 meses de inmersión	0	0	0	0	0	0
17 meses de inmersión	0-1	0-1	0-1	0-1	1	1
25 meses de inmersión	1	0-1	0-1	1	2-3	3
MUESTRAS CON COPOLIMERO C (relación TBTM/MMA 1/3 M)						
8 meses de inmersión	0	0	0	0	0	0
17 meses de inmersión	1	1	1	0-1	0-1	0
25 meses de inmersión	2	1-2	1-2	1	1	0-1
MUESTRAS CON COPOLIMERO D (relación TBTM/MMA 1/4 M)						
8 meses de inmersión	0	0	0	0	0	0
17 meses de inmersión	1	1	1	0-1	0-1	0-1
25 meses de inmersión	3	2-3	2	1-2	1-2	1

aspecto del panel correspondiente a la pintura 2 (formulada con el copolímero A) luego de 25 meses de ensayo.

Debe destacarse el funcionamiento antiincrustante de las pinturas 1 a 4 basadas en el copolímero B (relación TBTM/MMA 1/2 M), que presentaron fijación 1 ó 0-1, mientras que las muestras 5 y 6, que incluyeron el mismo copolímero, excedieron el límite fijado como admisible (fijación 2-3 y 3, respectivamente).

Por su parte, las pinturas 1, 2 y 3 formuladas con el copolímero C (relación TBTM/MMA 1/3 M) mostraron una bioactividad no satisfactoria luego de 25 meses (2, 1-2 y 1-2, respectivamente) mientras que las pinturas 4, 5 y 6 cumplieron con el requerimiento del ensayo (fijación 1, 1 y 0-1, respectivamente). El inadecuado comportamiento biocida de las muestras citadas en primer término estaría fundamentado en que las mismas fueron formuladas con bajo contenido de copolímero acrílico de lenta solubilización, lo que habría impedido que en la interfase película de pintura/agua de mar se alcanzara la concentración de tóxico suficiente como para controlar la fijación de organismos incrustantes.

El citado comportamiento fue aún más acentuado en las muestras basadas en el copolímero D (relación TBTM/MMA 1/4 M), ya que sólo la pintura 6, que contiene 2,55 por ciento en peso de estaño real en la pintura tuvo fijación 1 (Fig. 3) mientras que las restantes excedieron dicho valor.

Como consecuencia de lo expuesto se deduce que, luego de 25 meses de inmersión, las pinturas que incluyen los menores contenidos de copolímero rico en TBTM (relaciones TBTM/MMA 1/1 y 1/2 M) tuvieron mayor bioactividad que aquéllas con alto contenido de copolímero. En cambio las muestras con copolímeros pobres en TBTM (relaciones TBTM/MMA 1/3 y 1/4 M) requirieron para los ensayos de larga duración altos contenidos de copolímero en el ligante.

CONCLUSIONES

1. Se logró obtener pinturas antiincrustantes autopulimentables ("self-polishing") con adecuado poder biocida comprobado en una exposición en balsa de 25 meses en un medio de alta agresividad de organismos incrustantes. El estado de algunas de las pinturas al cabo de dicho lapso permite inferir un mayor tiempo de protección antifouling.

2. Los resultados experimentales pusieron en evidencia que las variables **composición del copolímero** (expresada por la relación entre los monómeros TBTM y MMA) y **contenido de copolímero** deben ser consideradas cuidadosamente en la formulación de este tipo de pinturas, debido fundamentalmente a su significativa influencia sobre la bioactividad.

3. La variable **relación de plastificación**, en los dos valores considerados, no incidió sobre la bioactividad de las muestras en ninguno de los períodos de inmersión considerados ni tampoco sobre el comportamiento de la película en los ensayos de laboratorio realizados.

4. Las formulaciones estudiadas presentaron un tiempo de secado breve pero compatible con los requerimientos de la aplicación, proporcionaron

películas con satisfactorio grado de nivelación y, finalmente, mostraron adecuada estabilidad en el envase durante 6 meses a temperatura de laboratorio (no se observó en ningún caso separación de componentes ni gelificación).

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CIC), al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), y al Departamento de Talleres Generales y Laboratorio de la Base Naval Puerto Belgrano, por el apoyo prestado para la realización de este trabajo.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Giúdice, C.A., Benítez, J.C., del Amo, B., Rascio, V.- **J. Chem. Tech. & Biotech.**, **38** (4), 265 (1987).
- [2] Benítez, J.C., Giúdice, C.A., Rascio, V.- **J. Chem. Tech. & Biotech.**, **35A** (80), 387 (1985).
- [3] de la Court, F.H.- **Progress in Org. Coat.**, **1**, 375 (1973).
- [4] Christie, A.O.- **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, **60** (9), 348 (1977).
- [5] Banfield, T.A.- **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, **63** (3), 93 (1980).
- [6] Gitlitz, M.H.- **J. Coat. Technol.**, **53** (678), 46 (1981).
- [7] Montemarano, J.A., Dickman, E.J.- **J. Paint Tech.**, **47** (600), 47 (1975).
- [8] Dickman, E.J., Montemarano, J.A., Fischer, E.C.- **Naval Eng. J.**, **85** (12), 33 (1973).
- [9] Benítez, J.C., Giúdice, C.A., Rascio, V.- **CIDEPINT-Anales**, 241 (1989); *European Coatings Journal*, aceptado para su publicación.
- [10] Montermoso, J.C., Andrews, T.M., Marinelli, L.P.- **J. Polym. Sci**, **32** (125), 523 (1958).
- [11] Ibbitson, D., Johnson, A.F., Morley, N.J., Penman, A.K.- **Proceedings of the ACS. Div. of Pol. Mat. Sci. & Eng.** Chicago, USA, **53**, 860 (1985).
- [12] Giúdice, C.A., Benítez, J.C., Rascio, V., Presta, M.- **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, **63** (4), 153 (1980).
- [13] Giúdice, C.A., Benítez, J.C., Rascio, V.- **Rev. Iberoam. de Corrosión y Prot.**, Número Extraordinario, **14**, 290 (1983).
- [14] Bastida, R. et al.- **Corrosión y Protección**, **8** (8-9), 11 (1977).
- [15] Bastida, R., Lichtschein, V.- **Corrosión y Protección**, **10** (3-4), 7 (1979).
- [16] Fletcher, R.L.- **Bulletin de Liaison du COIPM**, N° 8, 5 (1980).
- [17] Bastida, R.- **Proc. 3rd Int. Congress on Marine Corrosion and Fouling**, Gaithersburg, Maryland, 2 (1972).
- [18] del Amo, B. Giúdice, C.A. Sindoni, O.- **Progress in Org. Coat.**, **17**, 287

- (1989).
- [19] Atherton, D., Verborgt, J., Winkeler, M.- **J. Coat. Tech.**, 51 (657), 88 (1979).
 - [20] Warnez, M.- **Proceedings of 13th AFTPV**, La Baule, France, 313, (1979).
 - [21] Ghanem, N.A., Messiha, N.N., Ikladios, N.E., Shaaban, A.F.-**Europ. Pol. J.**, 15, 823 (1979).

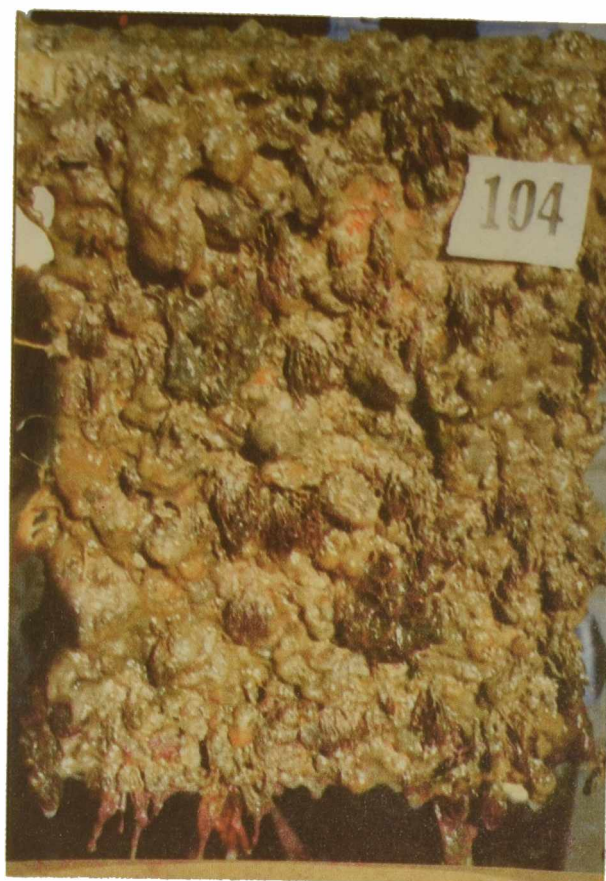


Fig. 1.- Aspecto que presenta el panel testigo (sin protección antiincrustante) luego de 25 meses de inmersión.



Fig. 2.- Panel correspondiente a la pintura 2 (elaborada con el copolímero A), fijación 0 (100 % de eficiencia) luego de 25 meses.



Fig. 3.- Panel correspondiente a la pintura 6 (elaborada con el copolímero D), fijación 1 (80 % de eficiencia) luego de 25 meses.

ELABORACION DE PINTURAS

Juan C. Benítez*

SUMMARY

Up to now, paints elaboration represents a matter of increasing technical complexity and a speciality of future importance. This technical note is a review of the principal processes involved and the state of art on this subject.

Being pigment dispersion an important aspect of the production process, dispersion phenomena is detailed, describing the ability of a binder to wet out agglomerates, to spread out over the particles surfaces and to effect a lasting particle separation. Although the treatment is somewhat superficial, includes some basic concepts in regard to the proper conditions for the mill base to be charged to a milling equipment.

Several methods concerned in the grinding action (those that accomplish the break-up of pigment agglomerates by a true smasher type, smearer type or hybrid one) and the equipments employed in production line, pilot plant or laboratory are detailed.

The different stages of paint manufacture pointing out the objective of attain an adequate economy/production yield ratio are also described.

INTRODUCCION [1-4]

¿Cuándo tuvo su origen el arte de la elaboración de pinturas? Hace muchos años, tanto como la historia arqueológica del hombre. Y se usa la expresión arte, porque fue justamente el artista el encargado de elegir las materias primas y desarrollar los métodos que hicieron posible la preparación de una pintura.

Esa necesidad de expresión puede observarse aún hoy, en los dibujos existentes en las cavernas que habitaba el hombre primitivo. Para tal fin se empleaban pigmentos férricos naturales (óxidos de hierro rojo y amarillo), yeso y negro de humo y huesos.

Los sumerios babilonios (4000-3000 a.C.) utilizaban materiales bituminosos tanto con fines decorativos como de protección.

El primer avance en el desarrollo de la tecnología de las pinturas lo constituye el empleo de una amplia variedad de aglutinantes de los pigmen-

* Miembro de la Carrera del Investigador de la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CIC).

tos, tales como goma arábica, cola, huesos, gelatina, cera de abejas, pez, goma laca, grasas de animales, savia de árboles y aceites secantes, consiguiendo de esta forma la permanencia en el tiempo de sus obras, concepto difícilmente realizable con los dibujos originales basados únicamente en los pigmentos antes mencionados.

Una idea verdadera del desarrollo del conocimiento del color aparece en algunos frescos existentes en las cercanías del mar Egeo, anteriores al año 1500 a.C.

La primera especificación escrita que llega hasta nuestros días, aparece en la Biblia (Historia de Noah) donde Noé recibe indicaciones para impermeabilizar su Arca "pintándola interior y exteriormente con alquitrán". De esta forma se pone de manifiesto el reconocimiento del hombre al valor decorativo y protector de la pintura desde la más remota antigüedad.

Una mayor madurez en el arte de la formulación de colores se observa en el período 200 a.C. - 600 d.C., en los frescos que se preservan en las cavernas secas de Ajanta, en las proximidades de Bombay, India.

Pero es en el tiempo de Botticelli, en el siglo XV, que el arte de la pintura se acerca a la perfección, manifestación artística que no pudo ser superada posteriormente, desde el punto de vista de la utilización del color.

En la época de la Colonia, en América se consideraba un signo de lujo y distinción la vivienda pintada, debido a la reducida producción existente. Las primeras fábricas de pinturas y barnices que funcionaron como tales, datan del siglo XIX. Anteriormente los pintores compraban sus materias primas en la botica, mezclaban pigmentos y aglutinantes, empleando rústicos molinos de piedra que brindaban un grado de finura de molienda grosero.

En los albores del siglo XX las fábricas comienzan a incorporar profesionales químicos tratando de mejorar sus cualidades, iniciándose una constante superación tecnológica, tanto en la cantidad como en la variedad de los productos vendidos.

No obstante, hasta fines de la década del 30, antes de la iniciación de la 2da. Guerra Mundial, las formulaciones habían tenido sólo cambios menores respecto de las antiguas recetas de pinturas de un siglo atrás. Aceites y barnices simples eran la base de la mayoría de las pinturas para diversos usos. Las lacas nitrocelulósicas fueron el principal desarrollo para el pintado de automotores, seguidas por los productos alquídicos y vinílicos.

La guerra, con su gran demanda de pinturas para uso militar, generó el rápido desarrollo y expansión de nuevos materiales poliméricos empleados como ligantes, y, paralelamente, un moderno equipamiento para su preparación y aplicación.

En la actualidad, próximos al siglo XXI, la industria de la pintura se basa fundamentalmente en la investigación y desarrollo de polímeros, pigmentos y aditivos aplicables a la protección y embellecimiento de gran variedad de objetos, estructuras, edificios, etc. Ocupa, por sus volúmenes de producción y montos de facturación, un lugar importante en la industria in-

ternacional de procesos.

PROCESO DE FABRICACION [5-7]

El diseño de una planta ha sido definido como la determinación y desarrollo de las relaciones físicas, equipos y operaciones conducentes a lograr un grado avanzado de economía y efectividad en la producción. Es decir, procura eliminar los puntos de congestión en el diagrama de flujo, suprimir las operaciones innecesarias y lograr la máxima eficiencia.

En el caso particular de una planta de pinturas debe estudiarse la "puesta a punto" del manejo de los materiales. El acopio de materias primas, el movimiento de los productos en proceso y el almacenado de los productos terminados requiere un esfuerzo físico que debe optimizarse.

Además, deberán tenerse en cuenta los siguientes objetivos: facilitar y coordinar los distintos procesos de manufactura, reducir al mínimo ruidos y vibraciones, proveer buena iluminación y ventilación, lograr máxima seguridad y condiciones agradables de trabajo para los operarios, funcionamiento con bajo costo de mantenimiento, atractiva estética interior y exterior, reducir la inversión de capital y lograr máxima producción con mínimo costo.

Básicamente la disposición de una planta puede ser de distribución horizontal, vertical o en diagonal, siendo esta última una combinación de las dos anteriores.

La construcción de una **planta de flujo horizontal** posee las siguientes ventajas: ilimitada iluminación de fuente natural, asentamiento de equipos pesados sobre fundaciones sólidas, flexibilidad dimensional para una eventual expansión, facilidad para la supervisión de los procesos y bajo costo de ingeniería. En este caso la carga de los molinos de bolas se realiza construyendo entresijos o mediante montacargas, tratando de evitar el empleo de escaleras con plataformas.

Cuando el espacio es limitado y con el propósito de obtener un máximo aprovechamiento del terreno la construcción debe proyectarse en varias plantas, es decir **distribución vertical**. La provisión debe hacerse elevando las materias primas a los pisos superiores (zona de almacenado) teniendo en cuenta las limitaciones en la carga de los pisos. Resulta ventajoso realizar mezclas en la parte superior, al tiempo que se cargan los molinos de bolas (fácil acceso a la boca), el proceso de molienda en la planta intermedia y la dilución en la parte inferior, empleando así la gravedad como sistema de transporte.

Existen plantas integradas que producen sus propios barnices y resinas, lo cual les permite tener una real independencia en la provisión de estos importantes productos; su fabricación así como el equipamiento necesario resulta compatible con la estructura general de una planta de pinturas.

DISPERSION DE UN PIGMENTO EN UN VEHICULO [8-20]

El objetivo principal de la operación de molienda es la incorporación de las partículas de pigmento a un vehículo líquido a fin de obtener una ade-

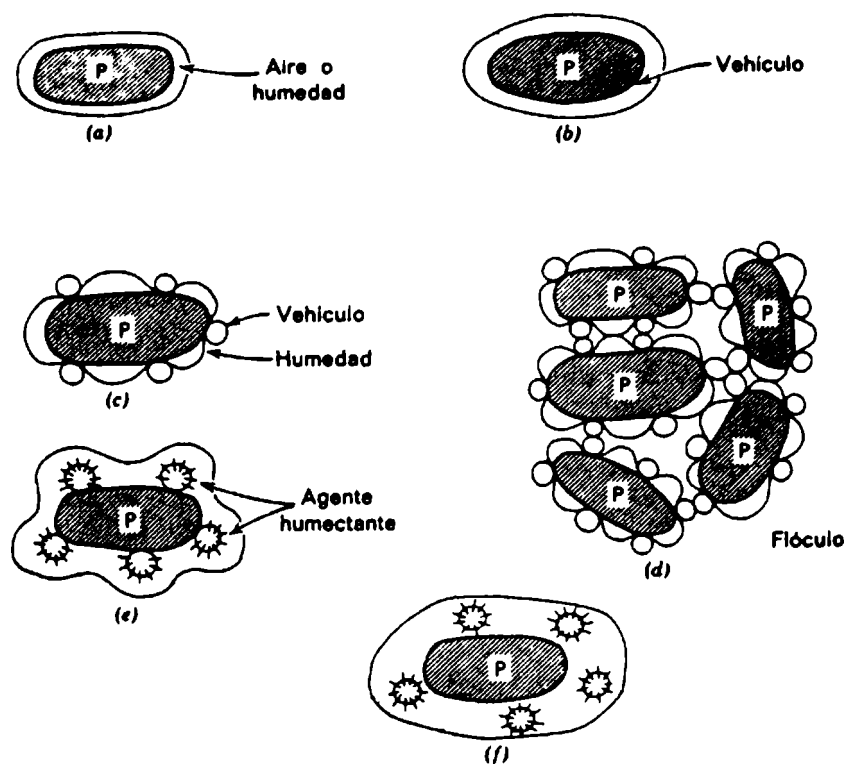


Figura 1.- Algunos aspectos de la humectación de las partículas de pigmento:

- (a) Partícula de pigmento con aire o humedad adherida sobre su superficie.**
- (b) Partícula humectada completamente por el vehículo.**
- (c) Partícula humectada parcialmente y reteniendo una cantidad de humedad o aire sobre su superficie.**
- (d) Flóculo formado por partículas (c).**
- (e) La adición de agentes humectantes permite una humectación completa por el vehículo a pesar de la presencia de humedad.**
- (f) La presencia de un agente humectante desplaza la humedad de la superficie del pigmento y la partícula se dispersa en el vehículo.**

cuada dispersión.

Los pigmentos tal como se los recibe en una planta de pinturas, pueden formar agregados, es decir que las partículas primarias o individuales se encuentran unidas entre sí por sus caras con una notable disminución del área superficial total; también pueden formar aglomerados, que poseen sus partículas unidas por bordes o aristas manteniendo sin variación el área superficial, empaquetamiento éste último más blando que el anterior.

Este comportamiento puede deberse, por ejemplo, a la unión de las partículas a través de los depósitos intersticiales remanentes de la evaporación del solvente de lavado de los pigmentos, al incipiente sinterizado de las partículas durante los métodos de preparación a alta temperatura o a la presión de las fuerzas de compactación que se desarrollan cuando se apilan las bolsas de pigmento. De todas maneras, el tamaño de partícula individual de los pigmentos comerciales es lo suficientemente fino como para permitir la producción de los distintos tipos de pintura.

Debe cuidarse de no confundir los términos mezclado y dispersión ya que no son sinónimos. Mezclado, significa la agitación del conjunto sólido-líquido resultando una mezcla que puede ser relativamente grosera. En cambio la dispersión implica la separación de las partículas en el líquido obteniéndose una distribución homogénea de partículas individuales cuya dimensión es relativamente pequeña.

Proceso de dispersión

La incorporación íntima de las partículas de pigmento en el vehículo de la pintura (operación de molienda o dispersión) puede ser visualizada en tres etapas.

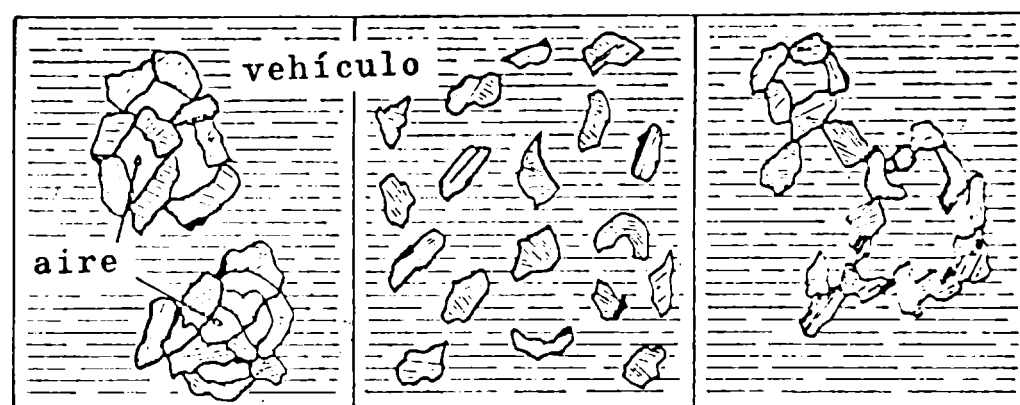
a) **Humectación.** Se refiere al desplazamiento de los gases (aire) u otro contaminante (agua) que permanecen adsorbidos sobre la superficie de las partículas de pigmento, seguido por la subsiguiente fijación del vehículo humectante sobre la superficie del pigmento (Fig. 1).

El desplazamiento del aire dentro de los intersticios de la masa de pigmento se facilita inicialmente incorporando el pigmento al vehículo líquido. Cuando ésto se cumple, el líquido avanza a través de los canales y espacios intersticiales de la masa de pigmento, mientras el aire desplazado retrocede y escapa por la parte superior.

b) **Molienda.** Involucra la rotura mecánica y la separación de los agregados en partículas individuales aisladas; de esta forma la cara interna de las partículas queda disponible para la humectación.

c) **Dispersión.** Es el movimiento de las partículas humectadas en el seno del vehículo líquido, efectuando la separación de las partículas en forma permanente. El propósito es rodear cada partícula con suficiente cantidad de vehículo de manera de prevenir un posterior contacto partícula-partícula. Cuando éstas tiendan a unirse nuevamente, desde unas pocas hasta cientos de partículas primarias, se produce una floculación (Fig. 2).

Los flóculos permanecen en estado dinámico y son parcialmente rotos



Aglomeración

Dispersión o
defloculación

Floculación

Figura 2

por movimientos de la molécula del disolvente por acción térmica o se forman simultáneamente otros nuevos. 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 bien dispersadas, muestran una cierta cantidad de flóculos.

Efectividad de la dispersión

La efectividad de la operación de dispersión está directamente relacionada con la posibilidad de que un vehículo dado humecte las partículas aglomeradas de pigmento, las desprenda de la superficie y finalmente las separe.

El éxito de esta operación está relacionado con la capacidad del equipo de molienda de trabajar en armonía con el vehículo. No es difícil que un pre-mezclado o empastado del pigmento en el vehículo resulte adecuado para un molino de bolas y poco apto para un molino de tres rodillos. Por ello la formulación deberá realizarse en función del equipo a emplear en el proceso de dispersión.

Las características de estabilidad del producto terminado están relacionadas con la dispersión lograda o con el empleo de aditivos tixotrópicos para modificar la viscosidad y suspensión de los pigmentos. Por esto, el resultado final puede variar muy significativamente (Fig. 3).

Patton representa gráficamente los grados de dispersión correspondientes a diferentes tipos de pigmento, indica las características de la película en función de los valores obtenidos en la cuña Hegman y finalmente el tipo de dispersión que corresponde a cada tamaño de partícula y el medio de detección (ojo humano, microscopio o microscopio electrónico) necesario

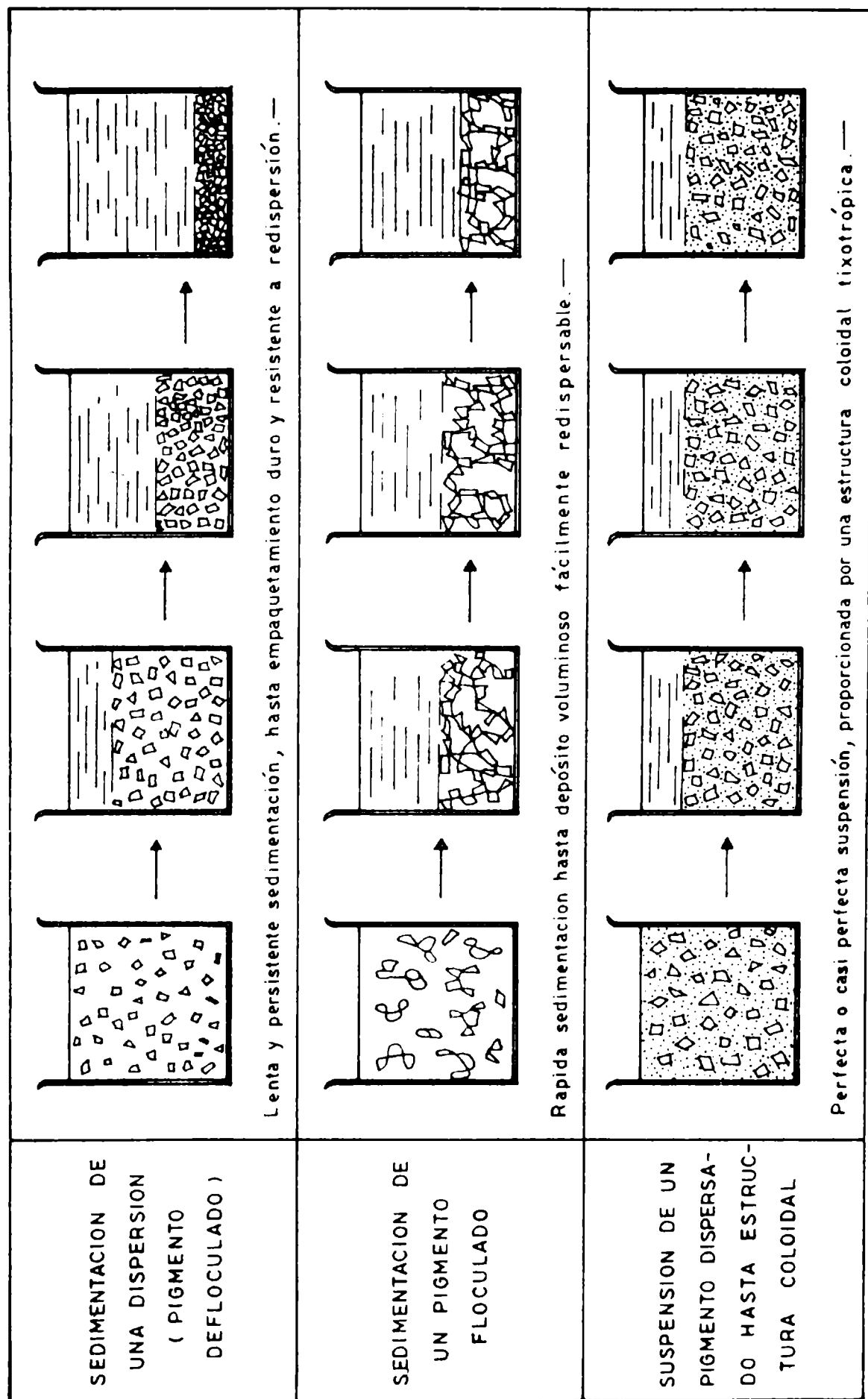


Figura 3

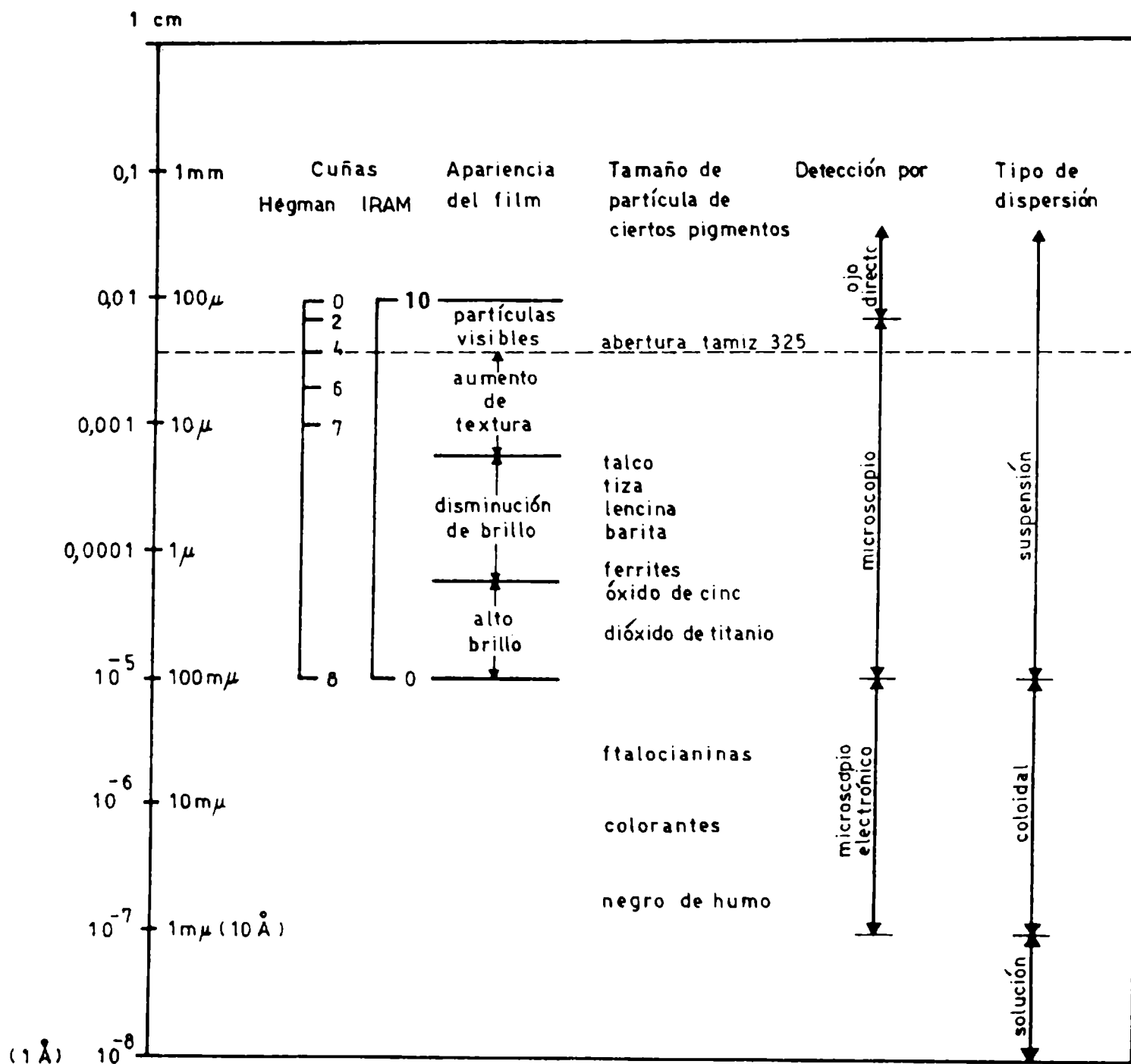


Figura 4
Grados de dispersión correspondientes a diferentes tipos de pigmento, según Patton

para apreciarla (Fig. 4).

Punto de humectación y de flujo

Esta técnica, desarrollada por Daniel, resulta un método adecuado para caracterizar dos etapas en la incorporación del pigmento a un vehículo. Se define como la cantidad de vehículo que se requiere para producir dos

consistencias críticas reproducibles.

En esta etapa de la dispersión de una masa de pigmento, una determinada cantidad de vehículo es entregada agitando vigorosamente con una espátula a fin de obtener una masa blanda coherente. Este punto coincide con el de "pasta blanda" de Gardner-Coleman (procedimiento "rub out" de absorción de aceite, norma ASTM D 1483-60). Para una mezcla de pigmentos dada, el punto de humectación para distintos vehículos puede variar considerablemente.

La segunda consistencia crítica, define una etapa posterior donde una cantidad suficiente de vehículo es incorporada para lograr determinadas condiciones de flujo.

Puede obtenerse una guía del tipo de dispersión que se ha producido considerando la diferencia entre ambos valores. Puede suponerse una correcta acción dispersiva si existe cercanía entre ambos puntos; por el contrario valores muy separados indicarán una pobre dispersión.

Impacto vs esfuerzo de corte

La **rotura de un aglomerado** puede realizarse en dos formas: por aplastamiento o impacto ("smashing") o por frotamiento ("smearing"), donde priva el esfuerzo de corte. El primero tiene dos alternativas, por martilleo (un aglomerado es tomado entre dos bolas que chocan) o por choque de proyectil (las partículas chocan violentamente contra una superficie sólida) (Fig. 5).

Con la información contenida en la Tabla I se puede ubicar el tipo de equipo de dispersión en una de las categorías citadas precedentemente o una mezcla de ellas.

A continuación se desarrollarán algunos conceptos básicos a tener en cuenta relacionados con las características de la carga para un equipo dado.

En general, existen tres diferencias concretas entre ambos tipos de acción de molienda:

a) Para sistemas tipo rotura por impacto la dirección óptima del movimiento es perpendicular al sustrato, mientras que por esfuerzo de corte es paralelo al mismo.

b) La viscosidad del pre-mezclado en el primer caso deberá ser mínima, mientras que en el otro deberá ser máxima.

c) Se requiere máxima velocidad de las partículas en el momento del impacto, en cambio en el sistema de rotura por esfuerzo de corte las velocidades son moderadas.

Observando en la práctica estos conceptos teóricos puede obtenerse una correcta dispersión de los pigmentos.

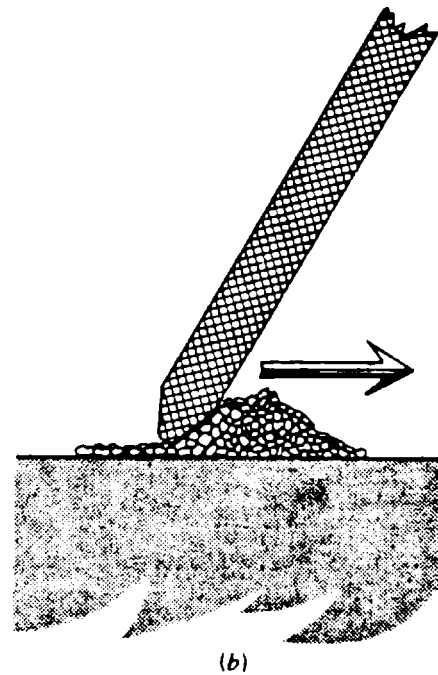
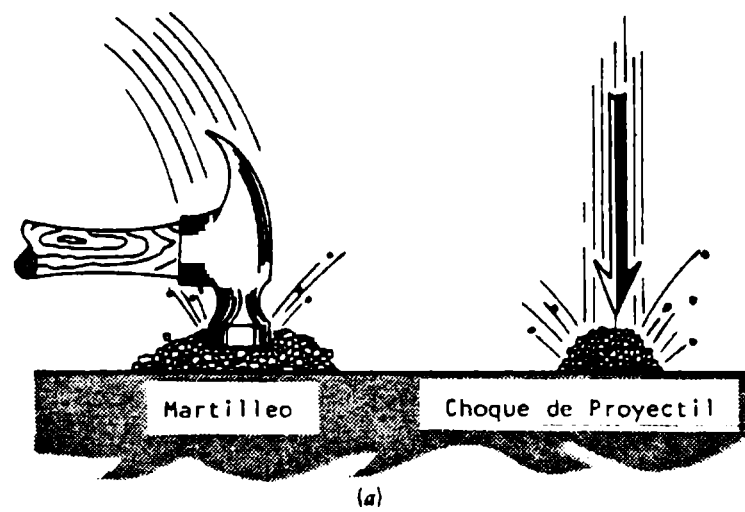


Figura 5.- Rotura de los aglomerados de pigmento.

- a) Tipo aplastamiento o impacto, tiene dos alternativas, por martilleo (el aglomerado es tomado entre dos bolas que colisionan) y por choque de proyectil (las partículas son lanzadas contra una superficie sólida).
- b) Tipo frotamiento; se requiere una pasta altamente viscosa para alcanzar un esfuerzo de corte efectivo.

TABLA I

Viscosidad	Tipo de equipo		
	Por impacto	Híbrido	Por esfuerzo de corte
Muy alta			Molino de 3 rodillos
Alta			Molino coloidal
Moderada		Equipo de alta velocidad de rotación	
		Molino de bolas	
Baja		Molino vibratorio	
		Molino de arena	
Muy baja	Molino de alta velocidad de impacto		

Nota.- Los equipos que realizan la rotura de los aglomerados por impacto obtienen mejor rendimiento si no encuentran resistencia viscosa (viscosidad a alta velocidad de corte); en cambio, los que operan por esfuerzo de corte requieren que ésta sea grande para ser efectivos.

EQUIPOS PARA DISPERSION [21-31]

Consideraciones generales

Se describen en este punto las distintas clases de equipos convencionales diseñados para llevar a cabo la dispersión. Por ejemplo, aquéllos correspondientes al tipo rotura por esfuerzo de corte (molino de tres rodillos, coloidal), los híbridos (molinos de bolas, de arena, de alta velocidad de agitación) y, finalmente, los de tipo por impacto (molino de alta velocidad de impacto).

Algunos de éstos, por su diseño mecánico, se emplean para la realización de operaciones discontinuas (tipo "batch") (molinos de bolas, equipos de alta velocidad de agitación); otros trabajan en sistemas continuos (molinos de tres rodillos, de arena, etc.).

Existen también aquéllos que requieren una mezcla de alimentación homogénea, y los que aceptan materias primas sin necesidad de pre-mezclado.

Se deberán tener en cuenta todos estos factores al seleccionar el equipo de dispersión adecuado para cada proceso.

Molino de tres rodillos

El tipo de molino de rodillos más empleado en la industria de las pinturas es el de tres cilindros.

Cada rodillo gira en dirección opuesta al contiguo y con velocidades de rotación diferentes (Fig. 6). En general para los tricilíndricos la relación entre ellos es de 3:1, es decir 35 rpm el rodillo de atrás o de alimentación, 115 rpm el rodillo central y 345 rpm el rodillo frontal o de descarga. Los rodillos se numeran de atrás hacia adelante porque el rodillo de atrás es el primero que se pone en contacto con la pasta.

La acción de dispersión exige la preparación previa de la pasta con alta viscosidad (pigmento y parte del vehículo); la misma se carga entre el primero y el segundo rodillo. Una cuchilla en forma de tolva se sitúa entre ambos para evitar que la pasta tienda a verterse hacia afuera.

El material se recircula entre los dos rodillos, durante el tiempo requerido y finalmente se lo descarga mediante un rascador aplicado al último rodillo.

Como consecuencia de las diferentes velocidades de los rodillos deberá existir una mayor separación entre el rodillo posterior y el central que entre éste y el frontal. Por lo tanto, la función principal de la zona activa entre los cilindros posterior y central es romper los grandes agregados de partículas de pigmento que pueden existir y distribuir una capa uniforme de pasta sobre la zona activa existente entre el cilindro central y el anterior. Aunque el rodillo frontal puede situarse tan próximo al central como

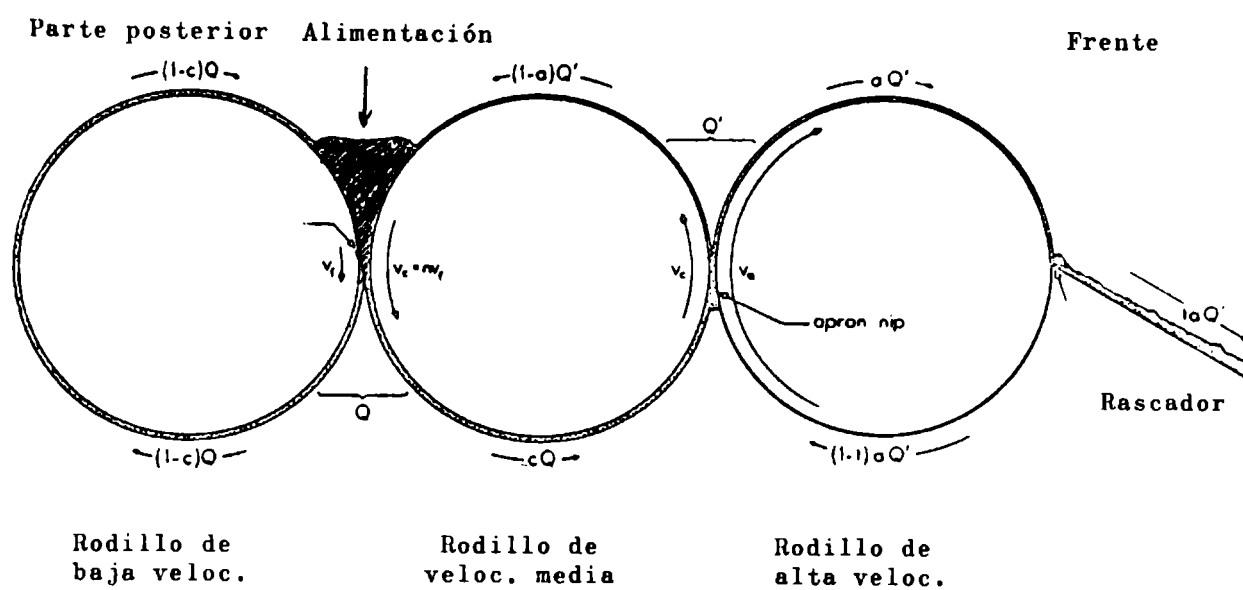


Figura 6.- Esquema de un molino de tres rodillos indicando la entrada, salida y forma de circulación de la pasta.

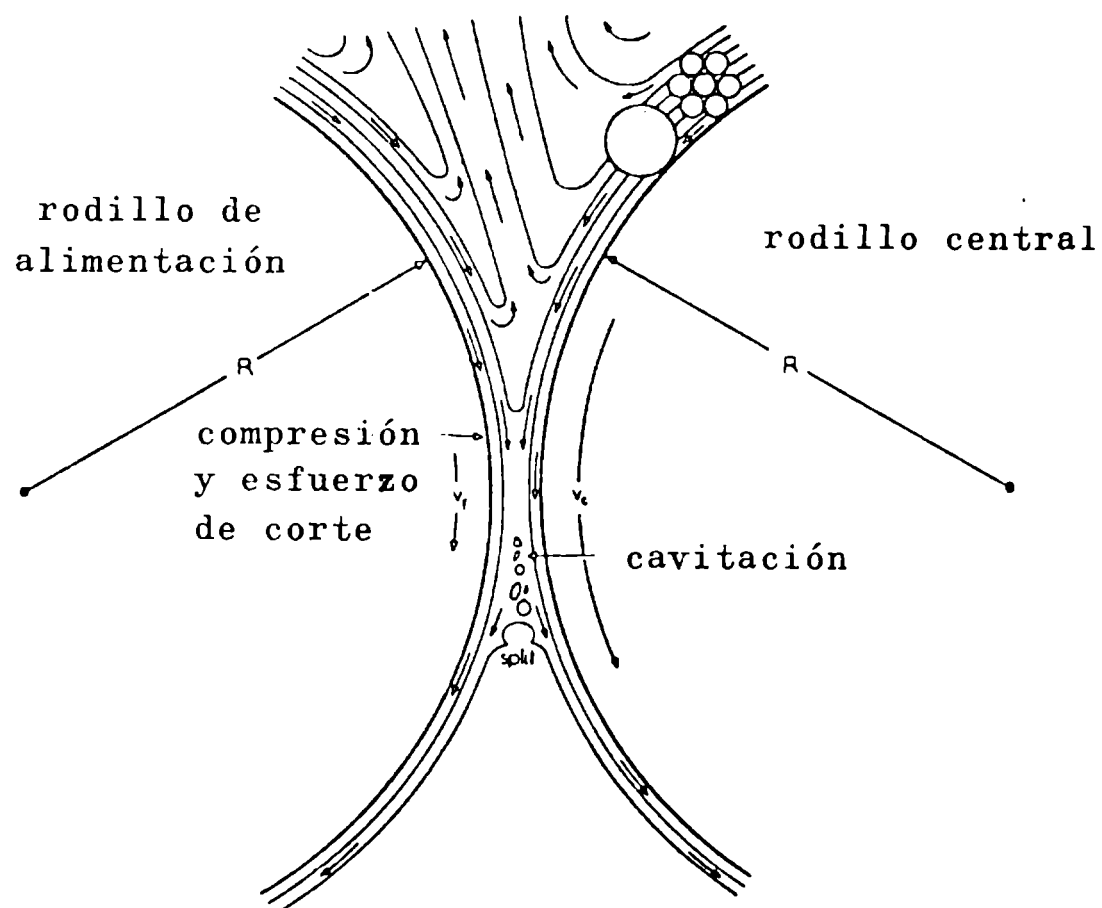


Figura 7.- Detalle del trabajo efectuado entre el primero y el segundo rodillo del molino

se requiera, se ha demostrado que el espacio existente entre ellos, incluso cuando se consideran en contacto, es relativamente superior al tamaño de partícula elemental de los pigmentos.

Los agregados son destruidos cuando pasan a través de la zona activa, pero la dispersión de las partículas elementales en el vehículo se consigue mediante el esfuerzo de corte que se desarrolla en esa zona (Fig. 7).

Para desarrollar esfuerzos de corte elevados, el vehículo deberá tener una viscosidad muy alta, razón por la cual se emplean aceites polimerizados o barnices. Los productos obtenidos deben ser adelgazados en una etapa posterior, mediante el agregado de disolventes.

La capacidad de dispersión de estos equipos depende de cuatro factores:

- a) Velocidad rotacional y diferencial de los rodillos.
- b) Distancia entre cilindros.
- c) Fluidéz y viscosidad plástica de la pasta.
- d) Dimensiones físicas del equipo (especialmente longitud de los cilindros).

Se pueden mencionar las siguientes desventajas de estos equipos: velocidad de producción relativamente baja, requieren mano de obra semi-especializada con una atención constante y se produce una elevada pérdida de volátiles por evaporación. Sin embargo, procesan pigmentos con tamaño de partícula grande y producen dispersiones extremadamente finas como consecuencia de los elevados esfuerzos de corte y presiones que se originan entre los rodillos. Por lo tanto resulta un equipo irreemplazable en la industria de las tintas para impresión y tintas litográficas, y en pinturas se los reserva para la dispersión de pigmentos muy duros y colorantes orgánicos (Fig. 8).

Molino coloidal

Aunque fue diseñado para la elaboración de dispersiones coloidales tipo emulsión (Inglaterra, 1920) es adecuado para proveer dispersiones de pigmentos en vehículos a base de aceites secantes, obteniéndose gran finura de molienda.

Tanto este equipo como su gemelo, el molino de piedras de alta velocidad, representan cabalmente a los equipos de dispersión tipo rotura por esfuerzo de corte y difieren entre si sólo en el ensamble rotor/estator (Fig. 9).

Existen dos tipos de molinos coloidales de acuerdo a la naturaleza de los materiales usados para fabricar el estator y el rotor.

El primero está constituido por una aleación de alto contenido de níquel (Invar), que posee el menor coeficiente de expansión por temperatura entre todos los metales industriales. Por ello el aumento de temperatura durante el proceso no afecta la luz entre ambos elementos. Las caras del estator/rotor son frenteadas para otorgarles un asiento perfecto. Si éstas se deterioran, el flujo laminar deseado se interrumpe por corrientes de Eddy,



Figura 8.- Molino de rodillos

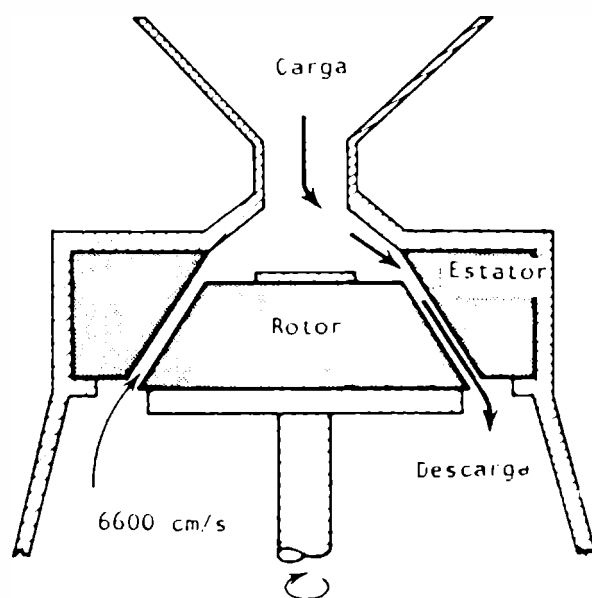


Figura 9.- Ensamble rotor/estator en un molino coloidal

modificando los resultados de la dispersión. En algunas oportunidades resulta conveniente proteger las superficies de trabajo mediante una gruesa capa de Stellite, por ser éste un material altamente resistente a la abrasión.

La segunda combinación rotor/estator consiste en piedras de Carborundum. Constan de dos muelas de piedra de alta dureza, la muela superior es fija (estator) y la inferior gira en un eje vertical a 3000-4000 rpm.

El material a moler fluye por gravedad desde una tolva en forma de cono montado en la parte superior del molino y cae sobre un pequeño impulsor de latón que distribuye la pasta en forma homogénea sobre la superficie de las muelas. La acción de molienda se efectúa mediante los esfuerzos cortantes que produce la muela giratoria/estator en la pasta que fluye.

Además este molino puede ser adaptado para trabajar en circuito cerrado empleando como accesorio un equipo de bombeo. Es posible también en caso de ser necesario, agregar una doble camisa para refrigeración.

La separación rotor/estator es ajustable, oscilando entre 25 y 3000 μm y nos dará sólo una idea aproximada del grado de molienda obtenido. Por ejemplo, una luz de 75 μm podrá producir dispersiones con un tamaño medio de partícula de 2-3 μm , dependiendo de la homogeneidad y consistencia de la pasta de los pigmentos y vehículo. Ampliando la luz rotor/estator puede obtenerse mayor rendimiento pero menor calidad de molienda.

Equipo de alta velocidad de rotación

Consiste esencialmente en un disco aletado o dentado de variado diseño, accionado por un eje rotatorio que gira a alta velocidad en el centro de un recipiente cilíndrico. La Fig. 10 ilustra la posición normal del eje en un tanque en relación con el diámetro del disco.

Cuando el equipo está en operación, por rotación del disco dentado se induce la circulación en el interior de la masa líquida. No debe haber desbordes ni salpicaduras y dentro del orificio del vórtice debe ser visible una porción del disco aunque algunos de estos equipos operan con la parte inferior del eje parcialmente cubierta. De esta forma una partícula ubicada en el borde exterior de la mezcla (parte superior) recorrerá un circuito en espiral hasta el fondo del vórtice antes de completar un giro alrededor del tanque. El cilindro no debe tener separadores o ángulos ciegos, siendo preferible un fondo plano y bordes redondeados.

La experiencia ha demostrado que la velocidad periférica del disco debe superar los 1200 $\text{m}.\text{min}^{-1}$ para obtener una satisfactoria dispersión. El disco se ubica generalmente en el centro aunque en algunos casos su desplazamiento lateral resulta beneficioso, por ejemplo durante la carga del pigmento.

Como ventajas y limitaciones puede indicarse que este equipo provee el medio más simple, rápido y económico para dispersar pigmentos en vehículos convencionales. Tiene la virtud de procesar todas las etapas de preparación de las pinturas, pre-mezclado, dispersión y dilución en un mismo recipiente. Es un buen mezclador y puede ser usado para preparar

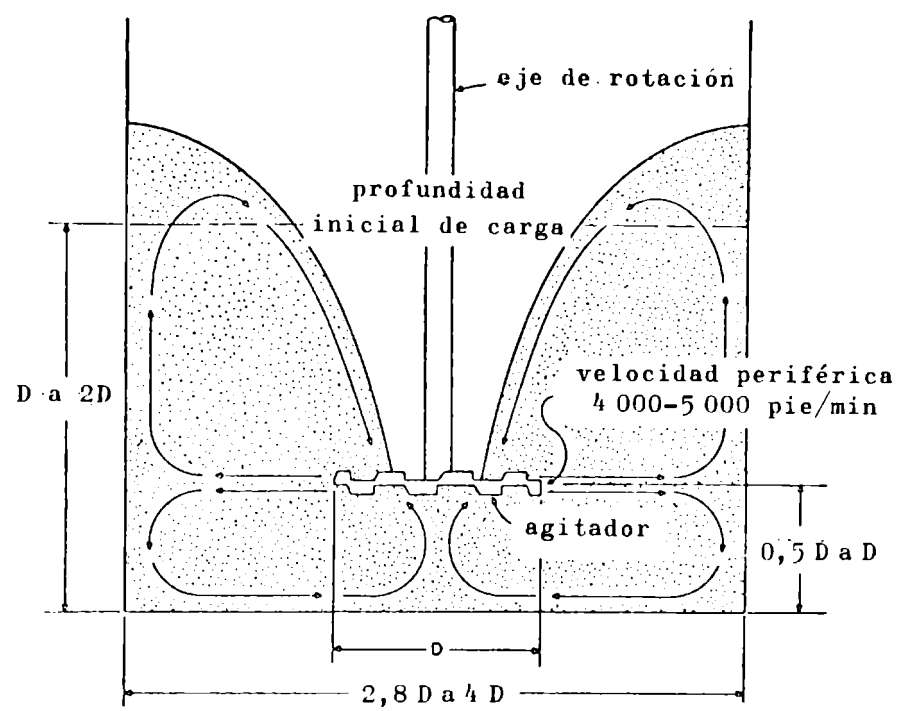


Figura 10.- Corte esquemático en un equipo de alta velocidad de agitación

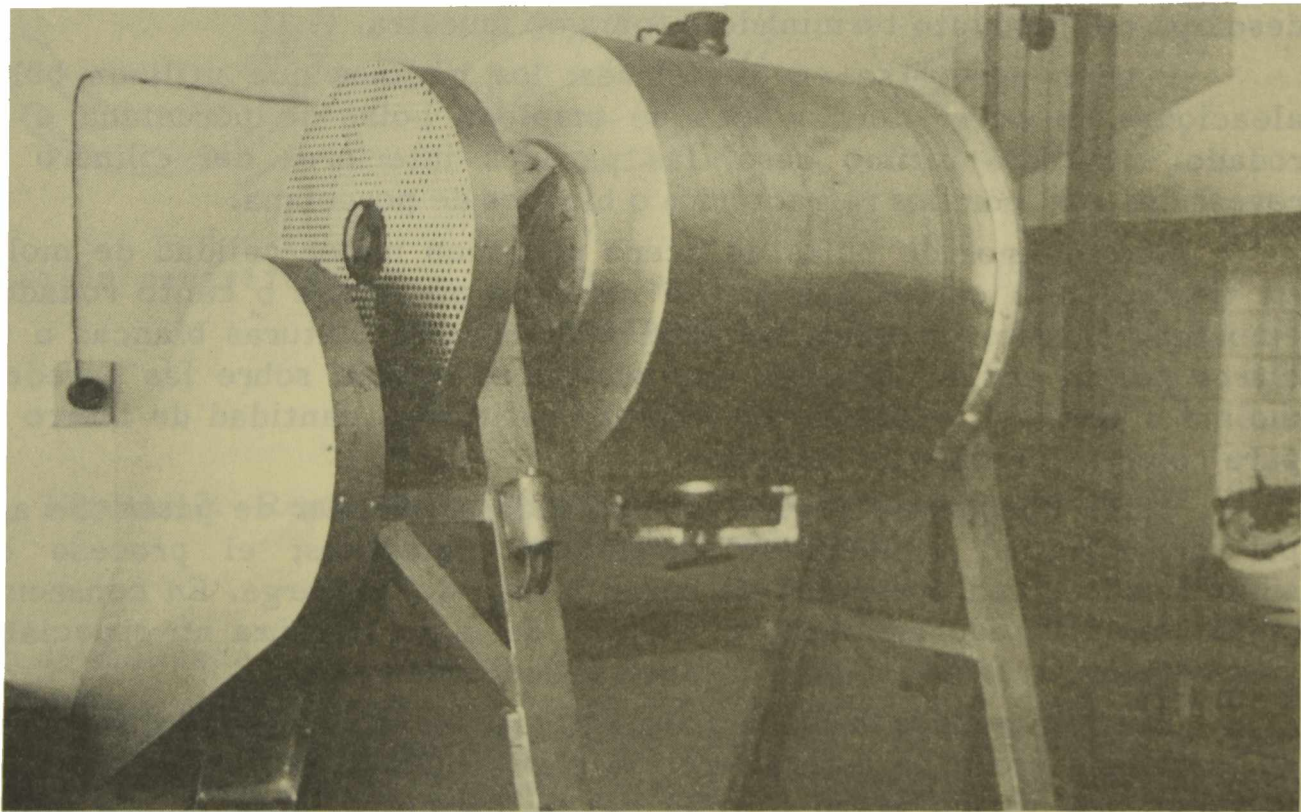


Figura 11.- Molino de bolas de 430 litros de capacidad total (planta piloto del CIDEPIINT)

pre-mezclados para cargar luego en molinos de arena, coloidales u otros o llevar a cabo operaciones de post-mezclado.

El equipo en conjunto no es demasiado costoso y requiere mínimo mantenimiento. Además es de sencillo manejo, por lo que un operario experimentado podrá seleccionar, arreglar y ajustar el disco y diagramar la secuencia de carga que permita mejorar sensiblemente la eficiencia dentro de las limitaciones físicas.

La mayor desventaja reside en la imposibilidad de dispersar aglomerados duros, restringiendo su uso a los pigmentos de fácil dispersión. También tiene dificultad en dispersar totalmente algunos aglomerados de pigmentos blancos y colorantes con tamaño de partícula inferior a 3 μm . En estos casos puede perderse hasta un 25 % del valor del pigmento (opacidad, poder colorante, etc.) por un proceso de dispersión incompleto.

En resumen es un equipo excelente, pero está diseñado sólo para pigmentos fácilmente dispersables.

Molino de bolas

Está constituido por recipientes cilíndricos de acero aleado especialmente duro montados sobre cojinetes y provistos de un motor, girando en un eje horizontal (Fig. 11).

Tienen una tapa con un cierre muy ajustado y válvulas para la descarga del producto terminado o toma de muestra.

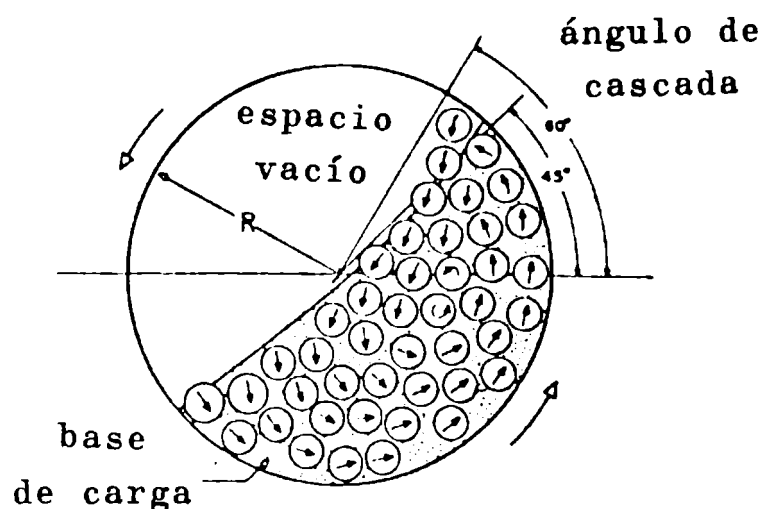
Pueden agruparse en dos clases: los molinos que utilizan bolas de aleaciones de acero duro y los que emplean bolas de porcelana o canto rodado. En este último caso, las paredes interiores del cilindro están revestidas con ladrillos refractarios o bloques de porcelana.

Los molinos de bolas de acero producen mejor calidad de molienda en tiempos más cortos que los de bolas de porcelana o canto rodado. Sin embargo, en estos molinos no pueden elaborarse pinturas blancas o tintes claros por la acción abrasiva que sus bolas ejercen sobre las paredes del molino o entre sí, poniendo en libertad suficiente cantidad de hierro como para colorear la masa de molienda.

Estos equipos no requieren mezclado preliminar de pasta. Se agrega por gravedad el vehículo y luego los pigmentos; el proceso queda simplificado a una operación de carga y otra de descarga. En consecuencia puede ser utilizado mediante el empleo de mano de obra no especializada y no requiere atención alguna durante su funcionamiento.

Existen molinos de bolas para emplear en escala de laboratorio, tanto de porcelana como de hierro, bronce, acero inoxidable y otros metales, en tamaños que varían entre 8 y 33 cm de diámetro, para planta piloto de aproximadamente 40 cm de diámetro y para planta de elaboración de pinturas de hasta 180 cm de diámetro.

Los factores principales que afectan la eficacia de los molinos de bolas son los siguientes: a) velocidad de rotación; b) volumen relativo de bolas y de carga; c) tamaño y densidad de las bolas y d) viscosidad de la



Acción de cascada en el interior de un molino de bolas

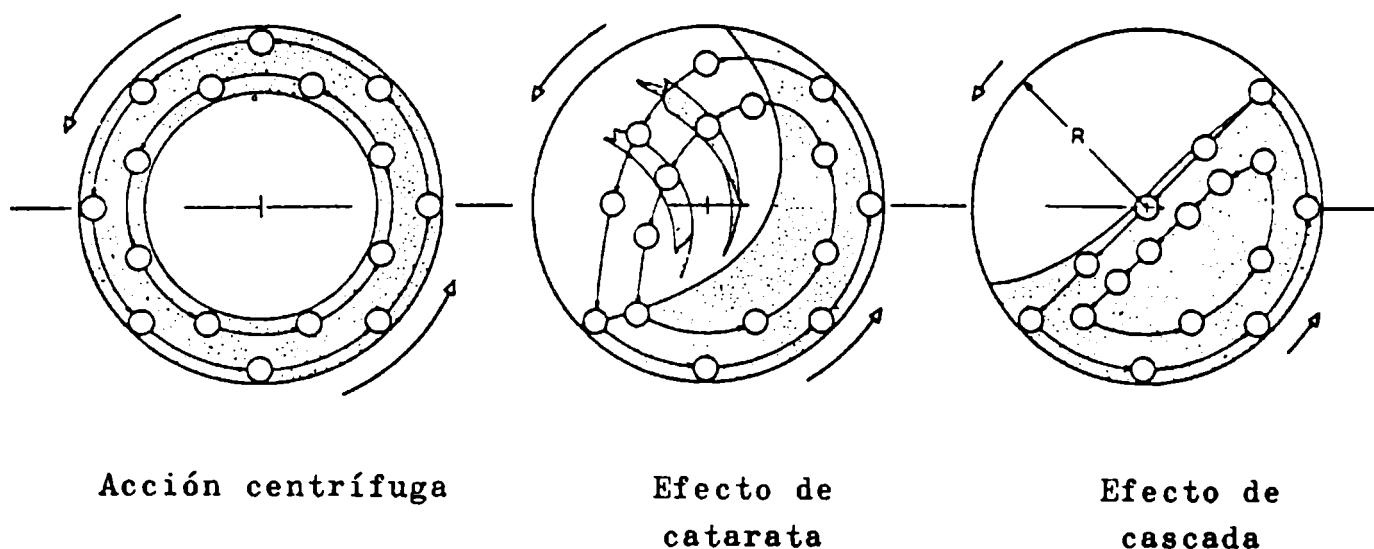


Figura 12.- Representación del funcionamiento de un molino de bolas en función de la velocidad

carga de molienda.

Durante el proceso las bolas ruedan, deslizan o caen (efecto de cascada) en el interior del recipiente (Fig. 12). La dispersión se logra fundamentalmente por efecto de cascada; las partículas de pigmento son sometidas a impacto y esfuerzo de corte entre las bolas. **Para que una molienda sea efectiva** se requiere un correcto ajuste de la velocidad de giro; se debe evitar que por excesiva velocidad las bolas queden adheridas al recipiente por la fuerza centrífuga generada, sin deslizar, o tener efecto de catarata, lo que disminuye la eficiencia del equipo. Por lo tanto, el número de revoluciones deberá ser tal que el ángulo de caída oscile entre

45 y 50° con respecto a la horizontal.

El **tiempo de molienda** se encuentra vinculado con el volumen de la carga de bolas así como el que ocupa la pasta de molienda. La máxima rapidez de molienda en un molino de bolas de porcelana se alcanza cuando el volumen aparente de las bolas es el que corresponde al 50 % del volumen total del recipiente. La mayor acción dispersante coincide con la mayor distancia del recorrido de las bolas que corresponde a una carga aparente igual a la mitad del recipiente y la carga óptima es la que ocupa íntegramente los espacios intersticiales que dejan las bolas más una pequeña cantidad en exceso que permita cubrir totalmente la superficie libre de las bolas. De esta forma quedará una capa de amortiguamiento que evitará el impacto directo entre las bolas en el fondo de la cascada y su consiguiente desgaste. Resulta inadecuado cargar cantidades excesivas de pasta de molienda ya que se ha comprobado que un exceso de carga de 15 % duplica el tiempo necesario para alcanzar un grado de molienda determinado.

Es factible predecir el volumen real de bolas (V_b) y de espacios intersticiales (V_i) respecto del volumen aparente de carga, que resulta de emplear bolas de tamaño único o mezcla de dos tamaños diferentes (relación 1/1 en peso). No obstante es frecuente elegir una relación V_b/V_i igual a 60/40, es decir $V_b = 30\%$ y $V_i = 20\%$ respecto del volumen total del recipiente.

Como se ha indicado, la mezcla de bolas y pasta debe elevarse en el interior del molino cuando éste gira hasta alcanzar una posición conocida como ángulo de rotura, deslizarse por sí misma y moverse hacia el centro del molino en una cascada que fluye con facilidad. Los agregados de partículas de pigmento son triturados por los esfuerzos de corte generados durante el rodamiento (efecto de cascada) y por el impacto del choque entre bolas. Naturalmente, estas fuerzas serán mayores si las bolas tienen mayor peso y por lo tanto resulta beneficioso emplear materiales de la máxima densidad posible. Las bolas de porcelana de densidad $2,4 \text{ g.cm}^{-3}$ son las más usadas; **sin embargo** es posible emplear las de alúmina, de densidad $3,4 \text{ g.cm}^{-3}$ que son más duras y resistentes a la abrasión aunque más costosas que las anteriores.

Otro factor importante en la operación de molienda, es la **viscosidad de la mezcla pigmento-vehículo**. Si la viscosidad es demasiado alta, la carga completa se mueve como una masa única en la que no existen movimientos independientes de las bolas. En cambio si es excesivamente diluida, se reduce sensiblemente la acción dispersiva al disminuir el esfuerzo de corte entre bolas y partículas durante su rodamiento.

La viscosidad correcta puede establecerse en forma grosera mediante el ruido que genera el molino durante su funcionamiento. La intensidad del sonido puede oscilar entre la ausencia total de ruido si la viscosidad de la mezcla es excesivamente alta (empastado) y un fuerte golpeteo cuando es muy diluida. Un operario experimentado puede determinar en esta forma las condiciones óptimas de funcionamiento.

Las ventajas que ofrece este equipo radican en que reúne todo el proceso de dispersión en una sola operación (se cargan todos los componentes), no hay pérdida de los disolventes por evaporación ya que se

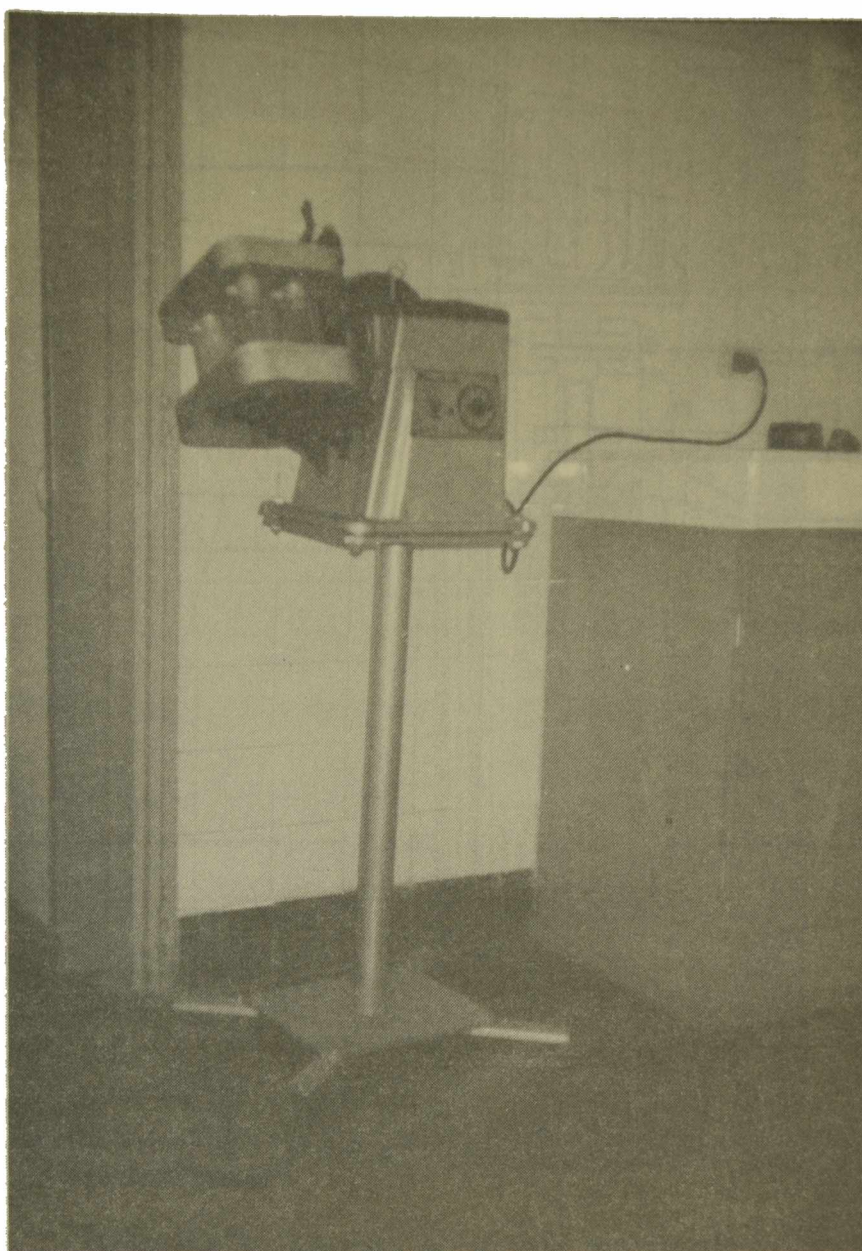


Figura 13.- Molino vibratorio de laboratorio

trabaja en un sistema cerrado, disminuyendo así los riesgos operativos y las posibilidades de contaminación; la tarea de supervisión y mano de obra es muy sencilla como asimismo el mantenimiento. Finalmente debe establecerse que son aplicables a casi todos los tipos de pintura, excepto las pastas y los productos de alta viscosidad.

Entre las desventajas se debe resaltar que los tiempos de procesamiento son altos (12-24 horas) y el escaso aprovechamiento de la capacidad del molino, que reduce su rendimiento.

Molino vibratorio de laboratorio (Quicke)

Consiste en cuatro recipientes en los que se colocan bolillas de acero o de vidrio de 0,5-2 mm de diámetro. El conjunto es sostenido por un brazo vibratorio que permite la agitación (Fig. 13).

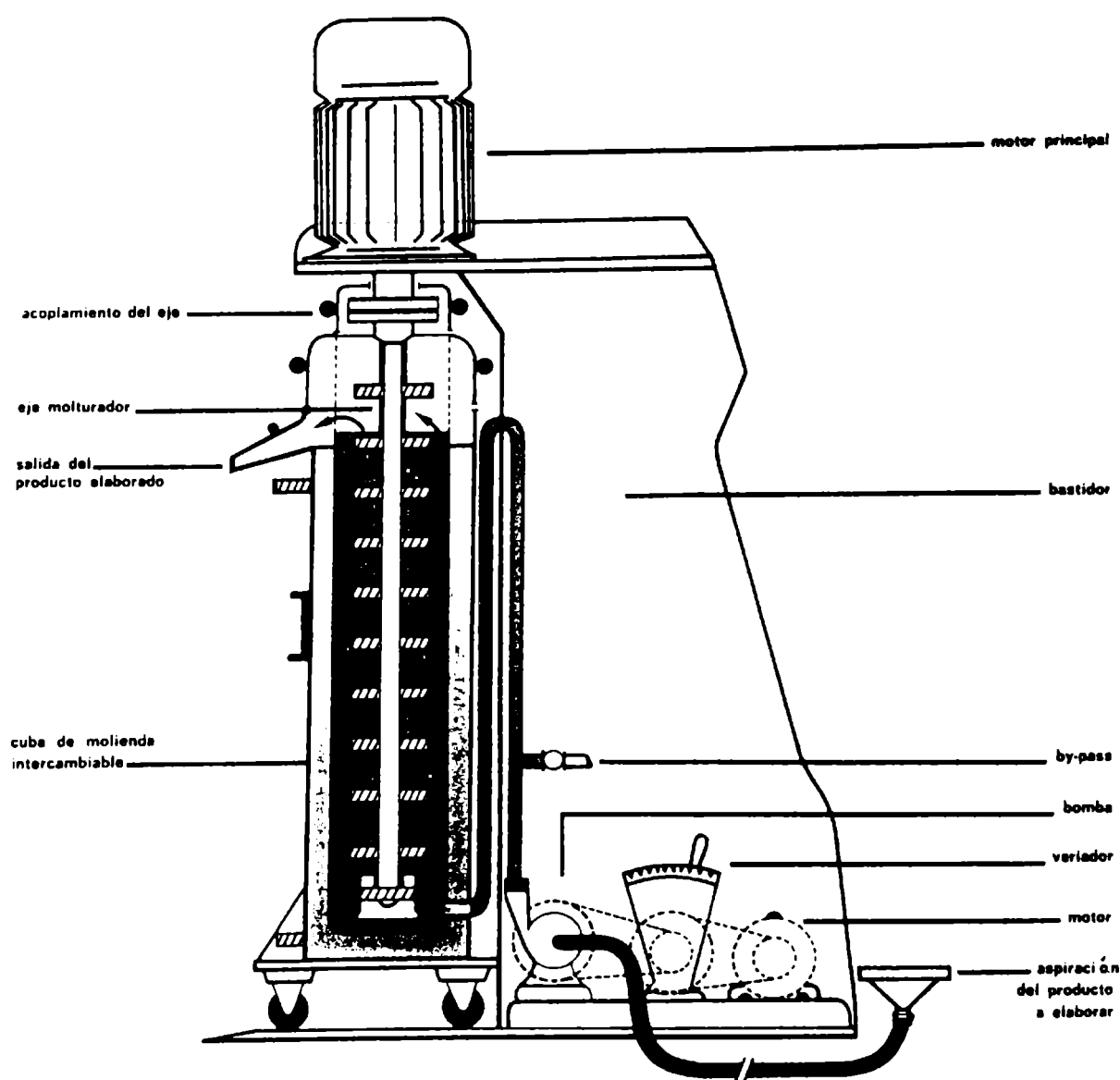


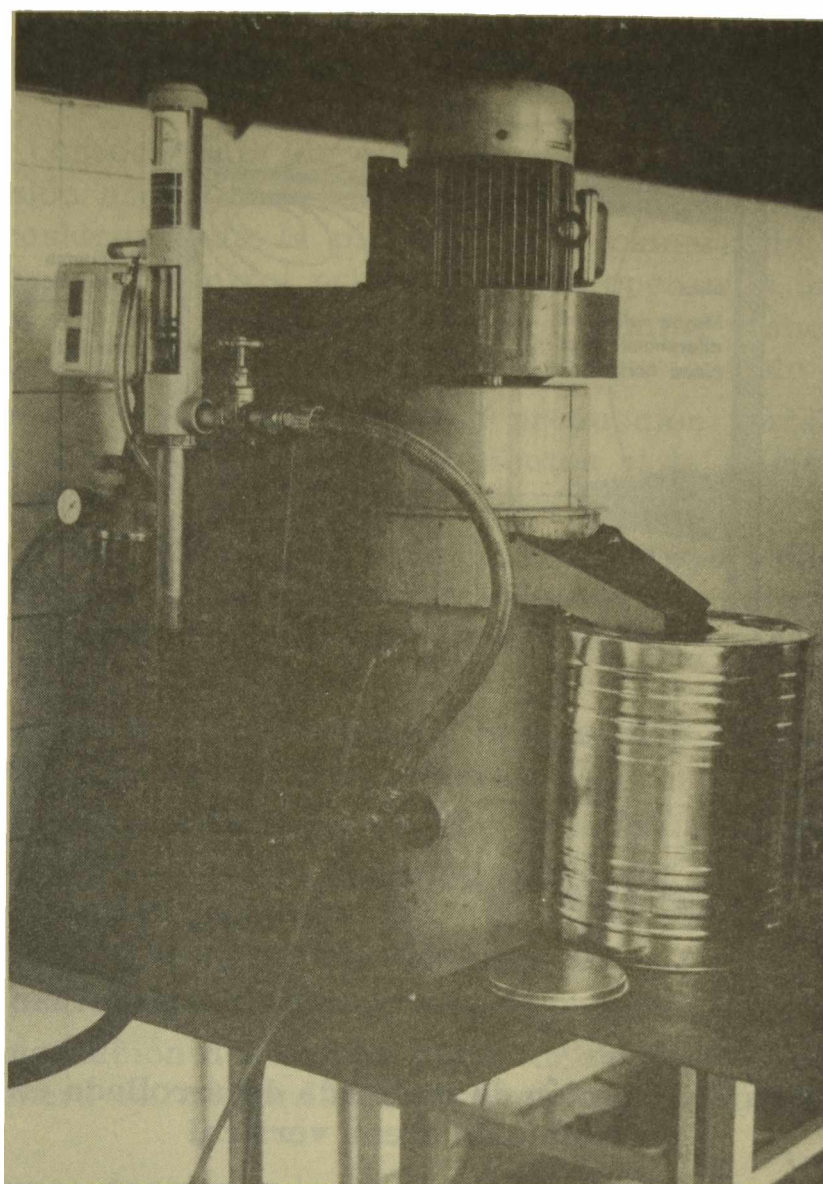
Figura 14.- Corte esquemático de un molino de arena vertical

Primero se carga el vehículo en los recipientes citados y luego los pigmentos, agitando fuertemente con una espátula a fin de destruir los agregados mayores de 0,5 mm. Luego se agregan las bolillas continuando la agitación hasta lograr completa uniformidad. Posteriormente el sistema cerrado es colocado en el molino y agitado.

La acción de molienda es consecuencia de las innumerables colisiones entre bolillas y partículas de pigmento en la masa líquida. Un adecuado funcionamiento ocurre cuando la mezcla ocupa un 40 % y las bolillas un 30 % del volumen del recipiente.

Se han realizado correlaciones experimentales entre estos molinos y los molinos de bolas, determinándose que la acción dispersiva alcanzada en un molino vibratorio durante 1 minuto de funcionamiento equivale a 1 hora de molienda en un molino de bolas comercial.

Es necesario ajustar correctamente la viscosidad para lograr buena dispersión. Con una adecuada consistencia, durante el funcionamiento es audible un leve sonido de las bolillas al chocar contra las paredes del



**Figura 15.- Molino de arena vertical
(planta piloto del CIDEPINT)**

recipiente.

Molinos de arena

Molino vertical

Consiste en un cilindro fijo colocado en posición vertical, encamisado para la circulación de fluido refrigerante o calefactor, de acuerdo con los requerimientos del producto (Fig. 14 y 15).

En su interior, un eje vertical que pasa a través de la tapa accionado por un motor ubicado en la parte superior, posee dos o más discos horizontales de acuerdo al modelo, cuyo diseño permite mantener en suspensión la carga de pintura y arena o las bolillas de distintos materiales.

Por medio de una bomba de caudal variable, la pasta de consistencia adecuada es aspirada del contenedor donde se ha realizado previamente el

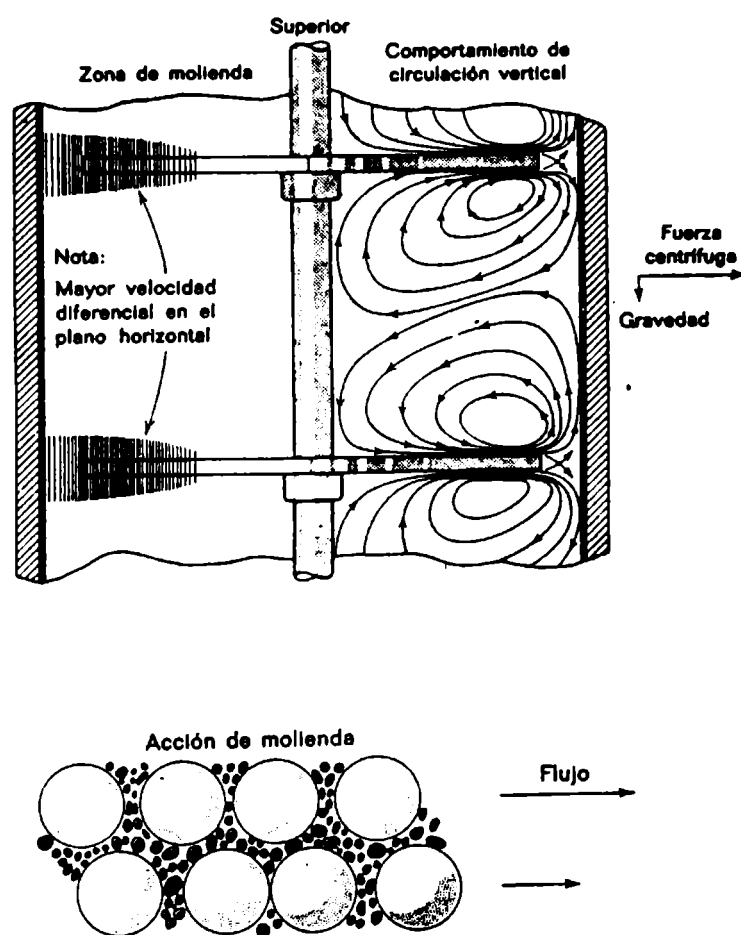


Figura 16.- Acción de molienda desarrollada en un molino de arena vertical

pre-mezclado y es enviada al interior de la cámara de molienda a través de un orificio ubicado en la parte inferior.

Durante su recorrido, la dispersión de los aglomerados de pigmento se realiza en las proximidades de la superficie de los discos de rotación, por la acción cortante producida por la gran diferencia de velocidad entre las distintas capas. Debe tenerse en cuenta que la velocidad periférica del borde exterior del disco molturador es de aproximadamente $1000 \text{ cm} \cdot \text{seg}^{-1}$ (la mitad de la considerada óptima para un equipo de alta velocidad de agitación) (Fig. 16).

Finalmente, la pintura que ha alcanzado la finura deseada pasa a través del filtro ubicado en la parte superior que impide la salida de las bolillas de molturación y es vertida en el interior de la lata para su almacenado.

Debe tenerse en cuenta el ajuste de la viscosidad del pre-mezclado, ya que si es demasiado alta o demasiado baja da lugar a dispersiones groseras, desgaste de los discos, derroche de energía y excesiva generación de calor. Es recomendable un pre-mezclado homogéneo, sin la presencia de aglomerados voluminosos, viscosidades entre 3 y 15 Poise a temperatura ambiente y temperaturas de proceso de $40\text{-}50^\circ\text{C}$.

Las **ventajas** que ofrece el empleo de este equipo son las siguientes:

a) Una inversión inicial de mediano costo, un bajo consumo de energía, requiere poco espacio para su instalación y tiene mínimo costo de mantenimiento.

b) Como consecuencia de su seguridad y sencillez de manejo no requiere supervisión especial; la válvula reguladora del flujo y por lo tanto del tiempo de residencia de la pintura en la cámara de molienda en el sistema continuo, es el control principal de la operación del molino y una vez que éste está en funcionamiento requiere mínima atención e incluso un mismo operario puede controlar varias unidades funcionando en paralelo.

c) Se pueden lograr volúmenes de producción variables en sistema continuo, alcanzándose superiores rendimientos si la alimentación de pre-mezclado es eficiente.

d) Resulta adecuado para producir la dispersión de pigmentos ultrafinos obteniéndose colores claros, productos con alto brillo y obtener máximo poder cubriente, mejorándose la suspensión de las partículas en el seno de la pintura.

e) Una vez que se ha determinado la velocidad de producción óptima, tiene buena reproducibilidad de resultados.

f) Se puede efectuar una rápida y sencilla limpieza del equipo haciendo circular por la cámara y cañerías una mezcla solvente adecuada. Los períodos de limpieza deben ser lo más cortos posible, a fin de reducir el desgaste excesivo de la cámara y de las bolillas.

Entre las **desventajas o limitaciones** se pueden citar las siguientes:

a) La alimentación del equipo debe ser un pre-mezclado homogéneo ya que en la cámara de molienda se produce esencialmente una operación de refinación.

b) En algunas ocasiones la suciedad acumulada en los filtros genera problemas.

c) No está diseñado para procesar aglomerados de pigmentos de gran tamaño.

d) Durante el proceso de producción, el cambio de colores oscuros a colores claros genera dificultades, optándose por el cambio de la cámara de molienda.

Molino horizontal

Probablemente el cambio más revolucionario en el diseño de los molinos de arena ha sido el de simplemente rotar la cámara de molienda 90° convirtiendo un sistema vertical en uno horizontal (Fig. 17 y 18).

Con este cambio se han obtenido ciertas ventajas de posición. Por ejemplo, en el caso en que la unidad se pare, la posición horizontal permite un sencillo restablecimiento de la marcha sin tener en cuenta el tipo de producto en proceso, su viscosidad o el tipo de bolillas empleadas.

La densidad de las bolillas tampoco es factor limitante; por esto el uso de bolillas de acero que podrían estar contraindicadas en un molino vertical a causa de su rápido asentamiento en el fondo, no son un problema en este caso, ya que las bolillas quedan distribuidas en forma homogénea

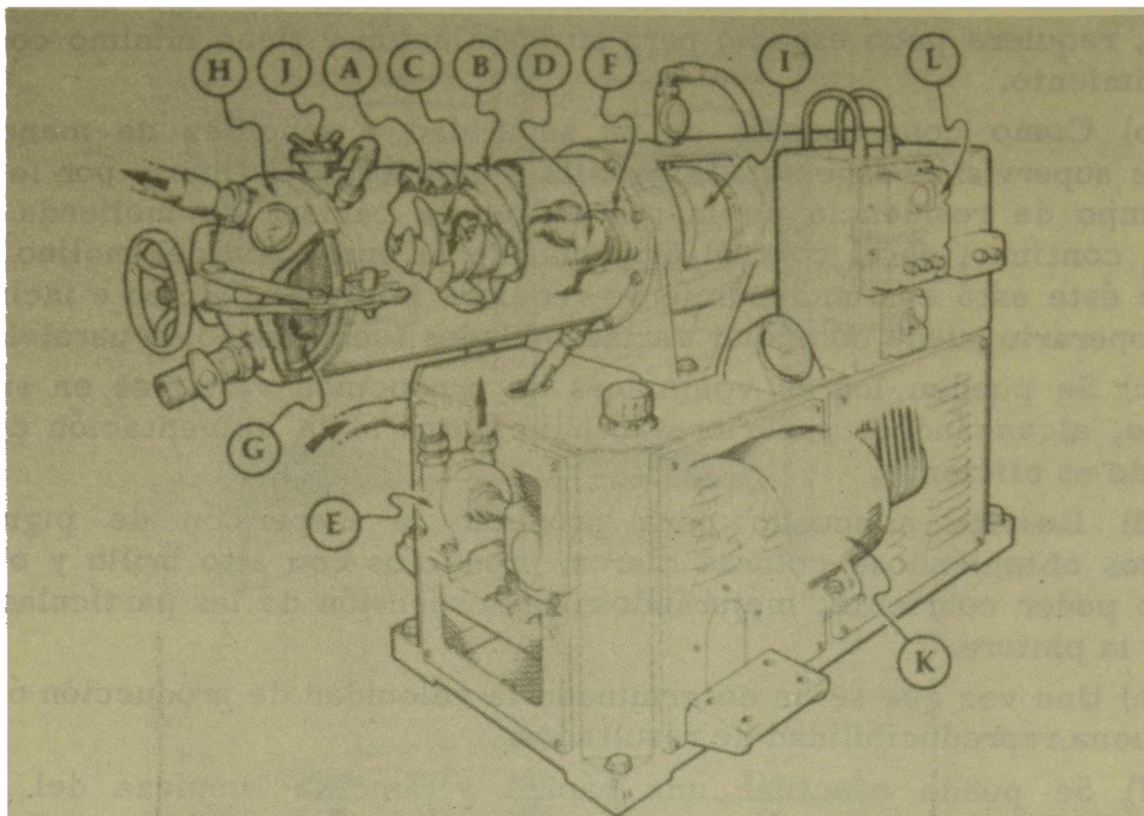


Figura 17.- Corte esquemático de un molino de arena horizontal:
 A) Cámara de molienda; B) Camisa espiralada; C) Agitadores;
 D) Eje central; E) Bomba; F) Mecanismo de alimentación;
 G) Filtro; H) Tapa frontal; I) Sello mecánico; J) Entrada
 de bolillas; K) Motor; L) Llave de contacto.

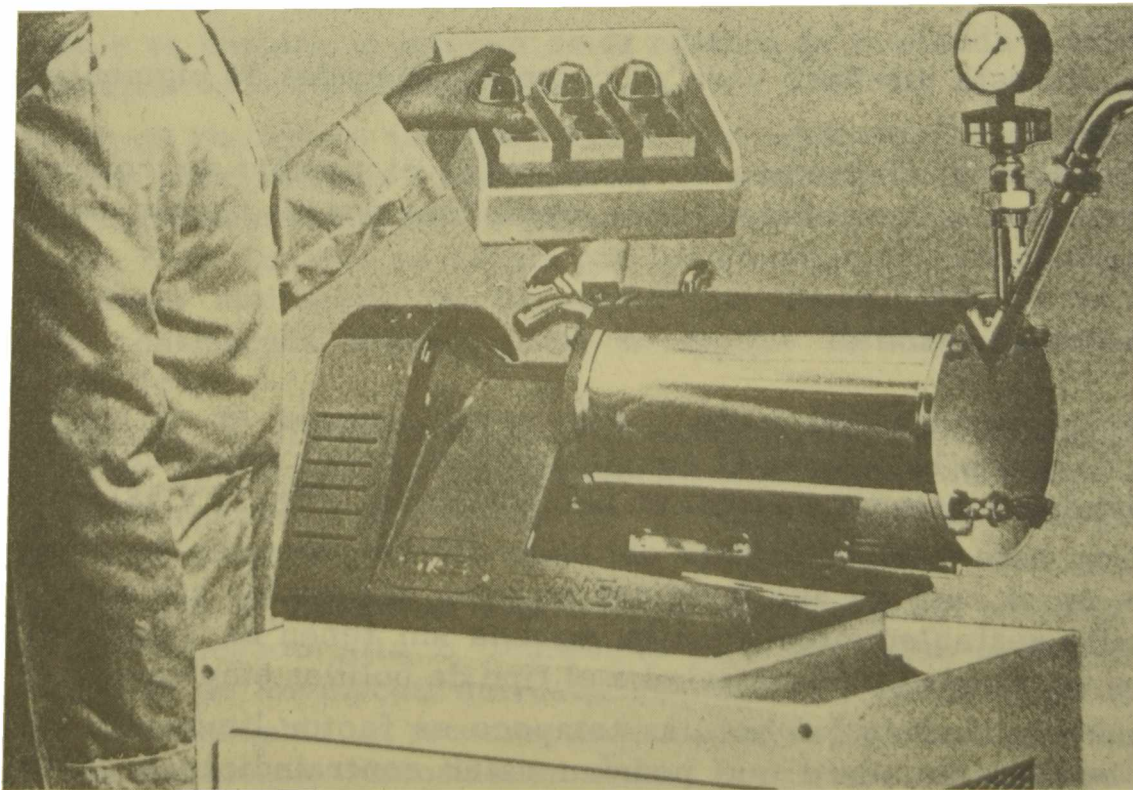


Figura 18.- Molino de arena horizontal de laboratorio

a lo largo de la unidad. Asimismo debe destacarse el aprovechamiento de la cámara de molienda ya que se carga hasta un 85 % de su capacidad con bolillas de vidrio, cerámica, acero, etc.

Otra ventaja es el sellado de la cámara ya que trabaja totalmente inundada con ligera presión interior (no existen entradas de aire ni pérdidas de volátiles) permitiendo un efectivo filtrado de los productos por medio de un tamiz frontal de fácil acceso y limpieza. Como en los otros equipos, el grado de dispersión alcanzado depende de la velocidad de flujo (tiempo de residencia de la pintura), de las bolillas seleccionadas (diámetro, densidad, etc.) y de la velocidad rotacional del eje (varía por cambio de poleas y alternativamente por motores de dos velocidades).

La alimentación del pre-mezclado se realiza en la parte trasera de la cámara, empleando una bomba cuyo caudal es regulable, de accionamiento eléctrico o neumático.

Por la gran fricción que se genera en el interior de la cámara, las cuchillas agitadoras y las paredes son revestidas con materiales resistentes al desgaste.

Finalmente, la alta velocidad periférica de las cuchillas transfiere la energía cinética necesaria a los elementos molturantes generando el choque y el esfuerzo de corte entre las partículas, obteniéndose de este modo dispersiones de gran fineza.

Molinos de alta velocidad de impacto

Estos equipos, también llamados molinos de dispersión cinética, son netamente del tipo rotura por impacto ya que dispersan los aglomerados de pigmentos principalmente por choque o aplastamiento (Fig. 19).

La mezcla pigmento-vehículo es aspirada por el giro del rotor a través del fondo y la tapa del cabezal del molino. Las partículas de pigmento adquieren una altísima velocidad lineal por medio de los conductos radiales del rotor y se estrellan contra los relativamente estrechos canales de salida del estator. Como consecuencia de estos impactos se produce el triturado de los agregados alcanzándose la deseada dispersión de los pigmentos. La velocidad periférica del rotor se mantiene en aproximadamente $4400 \text{ cm} \cdot \text{seg}^{-1}$ para la mayoría de los molinos, correspondiendo una velocidad de rotación de 5200 rpm para unidades de producción y 16000 rpm para los pequeños equipos de laboratorio.

Requieren una mezcla pigmento/vehículo con baja viscosidad, ya que los productos con alta consistencia generan una gran resistencia viscosa al pasar a través de los conductos del rotor, resultando una baja velocidad de salida y una reducción del volumen del impacto. Podría sugerirse entonces, agregar un exceso de solventes, pero esto generará posterior floculación. Por lo tanto, debe asegurarse suficiente cantidad de ligante (entre 15 y 25 % en peso) que impida este efecto negativo.

El proceso se realiza en una única etapa y por lo tanto no requiere el pre-mezclado previo.

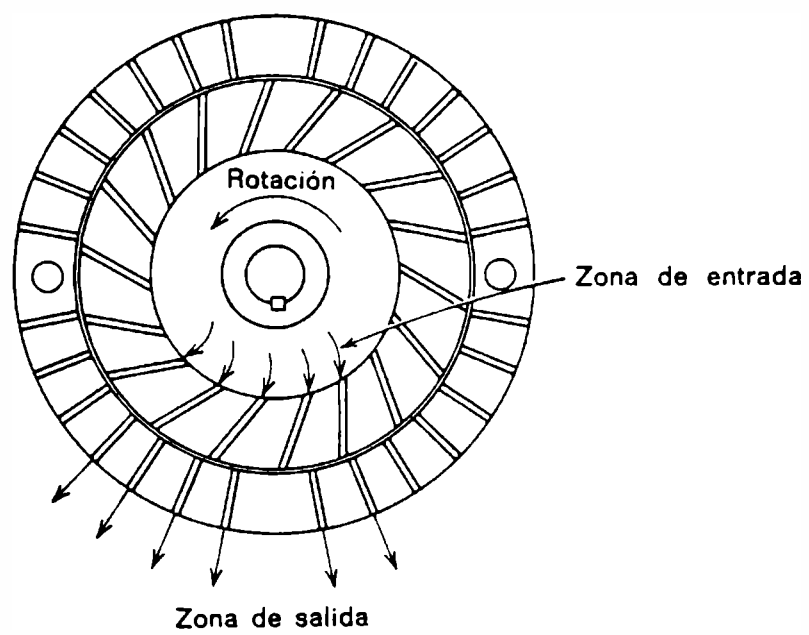


Figura 19.- Molino de alta velocidad de impacto

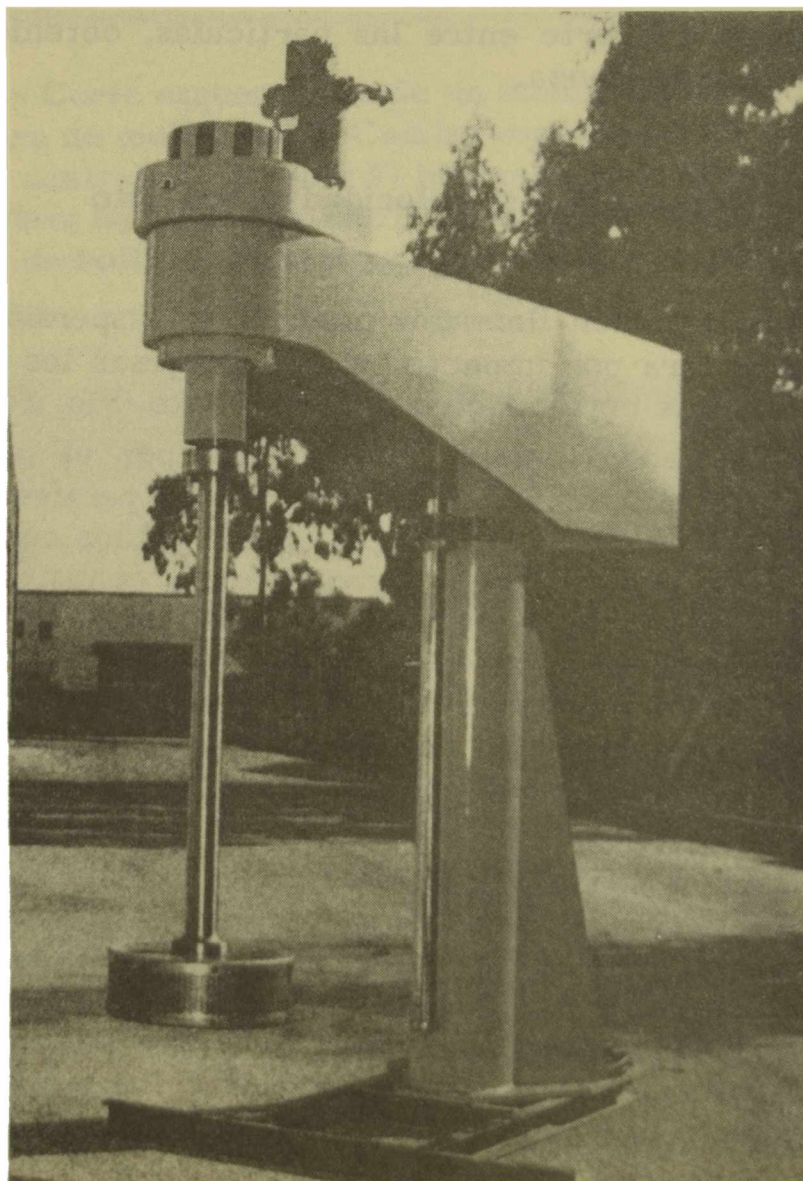


Figura 20.- Vista general de un molino Turbomill

Inicialmente, se vierte el vehículo (bajo contenido de sólidos) en el contenedor. Una vez que el rotor está en movimiento se incorpora la mezcla de pigmentos rápidamente. En todos los casos, es necesario que el cabezal del molino permanezca completamente cubierto por la pasta para asegurar el rápido procesamiento y evitar la incorporación de aire.

La operación concluye en menos de 25 minutos y dado que la eficiencia del proceso disminuye con el tiempo, se obtendrá poca ganancia prolongándolo mas allá de este límite.

Estos equipos tienen la ventaja de procesar en tiempos relativamente breves, grandes volúmenes de pintura empleando una sola unidad en la preparación total (pre-mezclado, dispersión, dilución) pero su aplicación está limitada generalmente a los pigmentos fácilmente dispersables ya que las fuerzas generadas por impacto resultan inadecuadas para el tratamiento de pigmentos duros.

En particular, se detalla por la originalidad de su diseño, una combinación entre un molino de arena y un molino de alta velocidad de impacto, denominado Turbomill. Mientras en los molinos citados anteriormente la pasta se coloca en el molino, en éste es el cabezal de molienda el que se introduce en el recipiente que contiene la pasta a dispersar.

Este molino tiene un formato similar, sólo en apariencia, a un equipo de alta velocidad de agitación (Fig. 20 y 21). El cabezal está constituido por una cesta cilíndrica de acero inoxidable ranurada en diferente sentido (abajo y arriba, radialmente, paredes laterales, horizontalmente), solidario con el eje de rotación el que en su interior está relleno con 80-90 % de pequeñas esferas de vidrio.

Cuando dicha canasta comienza a girar, las esferas son sometidas a un régimen de intensa turbulencia, por un disco de acero especialmente diseñado, que permanece estático en el interior de la cesta, rígidamente ligado a un eje fijo coaxial con el árbol principal de rotación.

El eje del estator es trabado en la extremidad superior, fuera del árbol de rotación.

La fuerza centrífuga originada por el movimiento de rotación de la cesta asegura la circulación de la pasta en su interior (es aspirada coaxialmente y propulsada luego radialmente); la gran turbulencia de las esferas realiza la dispersión del producto.

Entre sus ventajas puede mencionarse que la dispersión se lleva a cabo en un recipiente cerrado con camisa para su refrigeración, que evita la evaporación de los disolventes. La operación de limpieza resulta sencilla y requiere mínimo consumo de disolvente; la mano de obra empleada se reduce a la operación de carga y descarga y no requiere personal especializado.

Equipos de laboratorio

Generalmente, los fabricantes de equipos para la elaboración de

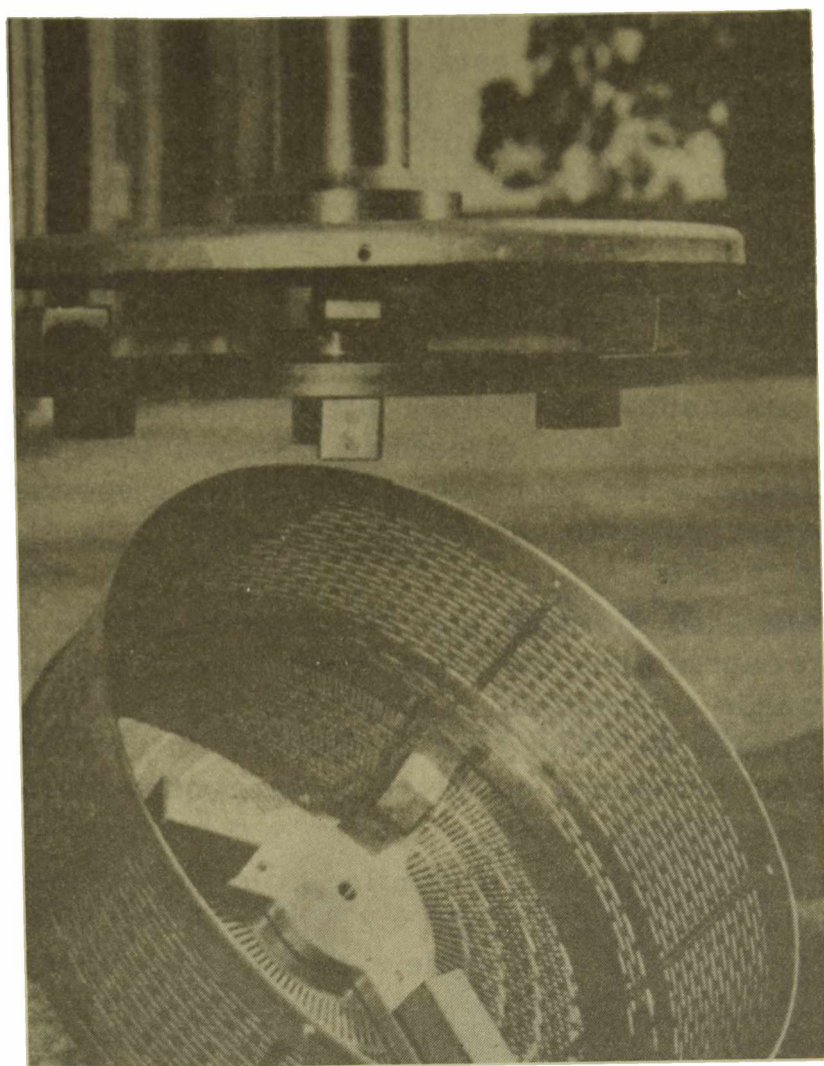


Figura 21.- Detalle del cabezal y estator (Turbomill)

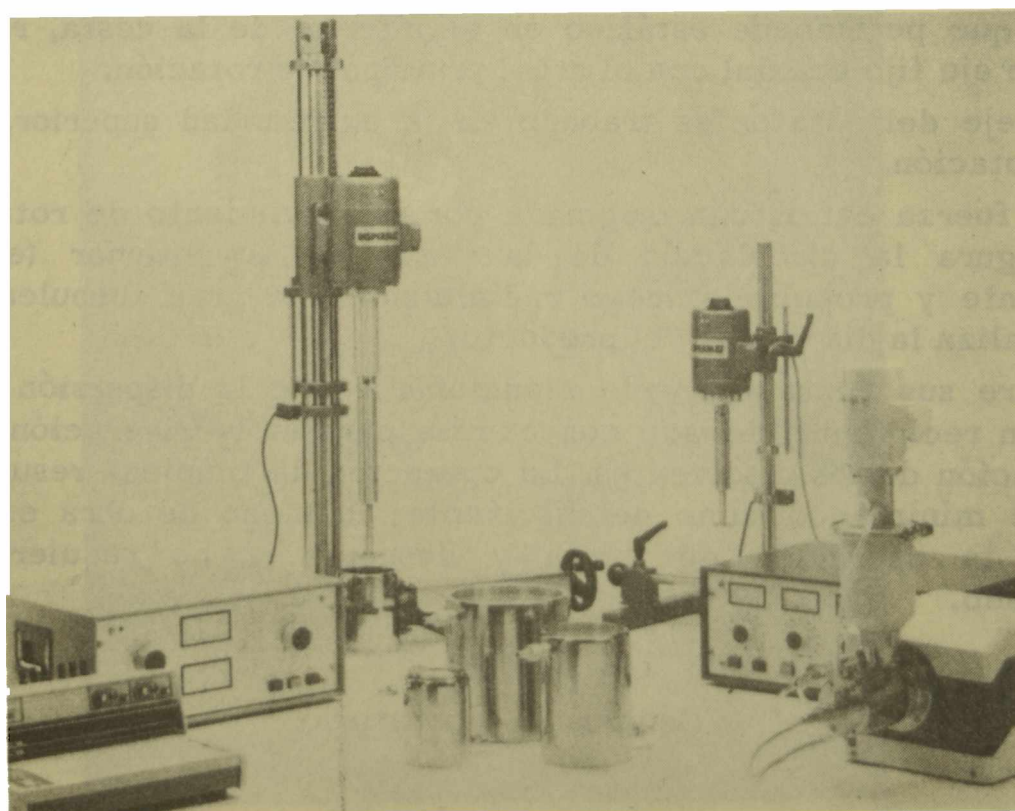


Figura 22.- Equipos de dispersión para laboratorio de pinturas

pinturas en planta de producción y planta piloto, ofrecen una amplia gama de modelos para cuyo accionamiento se emplean motores con potencias que oscilan entre 2,5 y 150 HP.

A fin de reproducir esas condiciones de preparación en pequeña escala, están previstas unidades de menor tamaño, de 0,5-2,0 HP, para su empleo en laboratorio.

En la Fig. 22 puede observarse un conjunto de equipos de alta velocidad de agitación con recipientes encamisados, de diferente capacidad, para la producción de pinturas en forma discontinua, que procesan desde unos pocos mililitros hasta varios litros por tachada y también un molino de arena horizontal con sistema de mezclado y bombeo que permite operar en procesos continuos pequeños volúmenes de pastas y pinturas tixotrópicas.

El sistema de mezclado consiste en un eje motriz-disco dentado, con velocidad variable y altura regulable; esto depende de la cantidad y viscosidad del producto a procesar.

Las materias primas o pastas se vierten en el contenedor y pueden ser recirculadas a través de la cámara de molienda, hasta lograr la fineza deseada. Al final del período de dispersión el sistema de aire comprimido expulsa el material residual de la cámara simplificando la operación de limpieza.

El control de las velocidades de flujo y agitación puede fijarse en forma independiente y precisa.

De esta forma, determinando los parámetros de procesamiento, estos equipos de laboratorio pueden ajustar con exactitud las características de los productos terminados alcanzándose óptima reproducibilidad de resultados.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece a la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas el apoyo económico brindado para la realización de este trabajo.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Historia de Noah.- Biblia, Génesis Cap. VI Secc. 2-14.
- [2] Parker, D.H.- **Tecnología de los Recubrimientos de Superficies.** Ediciones Urmo, Bilbao, España (1970).
- [3] Patton, T.C.- **Paint Rheology and Pigment Dispersion.** Pigment Handbook, Vol III, J. Wiley & Sons, New York (1973).
- [4] Payne, J.- **Organic Coatings Technology.** J. Wiley & Sons, London (1954).
- [5] Bidlack, V.C., Fasig, E.W. Editors.- **Paint and Varnish Production**

- Manual.** J. Wiley & Sons, New York (1951).
- [6] Brown, G.G. et al.- **Operaciones Básicas de la Ingeniería Química.** M. Marín & Cía. Barcelona (1955).
 - [7] von Fisher, W., Bobalek, E.G., Editors.- **Organic Protective Coatings.** Reinhold, New York (1953).
 - [8] Asbeck, W.K.- Dispersion and agglomeration effects on coating performance. **J. Coat. Technology**, **49** (653), 59-70 (1977).
 - [9] Carr, W.- Assessment of pigment dispersion. **Progress in Organic Coatings**, **4** (3), 161-188 (1976).
 - [10] Crawl, V.T.- The interaction of the pigment with the media. **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, **46** (3), 169-206 (1963).
 - [11] Champetier, G., Rabaté, H.- **Physique des Peintures, Vernis et Pigments.** Dunod, Paris (1962).
 - [12] Daniel, F.K. et al.- Economic and technical parameters of pigment dispersions. **J. Coat. Technol.**, **49** (631), 74-77 (1977).
 - [13] Hornby, M.R., Murley, R.D.- The measurement of pigment dispersion in paints and paints films. **Progress in Organic Coatings**, **3** (3), 261-279 (1975).
 - [14] Moillet, J.L., Plant, D.A.- The surface treatment of pigments. **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, **52** (4), 289-308 (1969).
 - [15] Myers, R.R., Long J.S. - **Treatise on Coatings.** M. Dekker, New York (1969).
 - [16] Patterson, D. Editor.- **Pigments.** Elsevier, London (1967).
 - [17] Rassing, J.- Predicting paint/pigment interactions. **European Coatings J.**, **3**, 186-198 (1989).
 - [18] Sato, T.- Assesment of dispersion. **J. Coat. Technol.**, **51** (657), 79-85 (1979).
 - [19] Simpson, L.A.- Factors controlling gloss of paint films. **Progress in Organic Coatings**, **6** (1), 1-30 (1978).
 - [20] Zeller, R.C.- Assesment of pigment dispersion by a colorimetric technique. **J. Coat Technol.**, **50** (638), 62-64 (1978).
 - [21] Carr, W.- Factors which affect the efficiency of ball milling. **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, **55** (8), 663-694 (1972).
 - [22] Carr, W.- Sand grinding versus ball milling in relation to pigment particle size. **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, **53** (10), 884-907 (1970).
 - [23] Carr, W., Kelly, A.- Factors which affect the efficiency of sand grinding. **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, **62** (6), 183-198 (1979).
 - [24] Crawl, V.T.- Theory and practice of dispersion. **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, **55** (5), 388-420 (1972).
 - [25] Giúdice, C.A., Benítez, J.C., Rascio, V., Presta, M.A.- Study of variables which affect dispersion of antifouling paints in ball mills. **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, **63** (4), 153-162 (1980).
 - [26] Martens, C.R.- **Technology of Paints, Varnishes and Lacquers.** Reinhold, New York (1968).
 - [27] Morgans, W.M.- **Outlines of paint technology**, Vol. 1, Materials. 2°

Ed. Charles Griffin and Co, Gran Bretaña (1982).

- [28] Patton, T.C.- **Paint Flow and Pigment Dispersion**. J. Wiley & Sons, New York (1979).
- [29] Rascio, V., Bruzzoni, W.O., Bastida, R. y Rozados, E.- **Manual de Protección de Superficies Metálicas**. Serie III, Manuales Científicos N° 1, LEMIT (1976).
- [30] Schröder, J.- Considerations on the energetics of pigment dispersions containing solvents and binders. **Progress in Organic Coatings**, 12 (4), 339-367 (1984).
- [31] Stieg, F.B.- High speed dispersions problems and titanium pigment. **J. Paint Technol.**, 47 (603), 43-49 (1975).

POSSIBILITY AND CONSEQUENCES OF USING DIFFERENT CONCENTRATION SCALES IN THE STUDY OF SOLUTION THERMODYNAMICS BY GAS-LIQUID CHROMATOGRAPHY

Reynaldo C. Castells *

SUMMARY

Several concentration scales may be used to express the solute concentration, both in the condensed and in the vapour phase. Each choice of concentration units gives rise to a set of thermodynamic properties: distribution coefficient, activity coefficient, free energy, enthalpy and entropy of solution. The definitions and relationships between the different forms of activity coefficient are first reviewed. The standard states to which the thermodynamic properties obtainable from chromatographic data are referred are then unambiguously identified. Finally, some consequences on the correlation of the retention behaviour of members of homologous series are discussed.

INTRODUCTION

Different concentration scales have been used in chromatographic theory. Trivial as it may seem, a change in the concentration scale leads to a change in the standard state. Now that gas chromatography (GC) is a well established technique for the study of solution thermodynamics^{1,2}, it is very important to understand fully the meaning of the thermodynamic properties obtained through different treatments of experimental data and their interrelationships.

The partition coefficient:

$$K = c_1/c_1^G \quad (1)$$

defined by the quotient between the solute molar concentrations in the liquid, c_1 , and the vapour phase, c_1^G , has been almost exclusively employed to describe the solute partitioning; other forms of distribution parameter, such as Henry's law constants, are very uncommon in the chromatographic literature. The infinite dilution rational activity coefficient, γ_1^∞ , based on the mole fraction concentration scale and Raoult's law standard state, was introduced early in the development of GC³⁻⁵ to compare liquid phase selectivities. The partial molar and partial molar excess thermodynamic properties of solution for many years were calculated by measuring the temperature

* Facultad de Ciencias Exactas (UNLP) y Miembro de la Carrera del Investigador del CONICET; Responsable del Area Cromatografía del CIDEPINT.

dependence of K , of some form of retention volume or of γ_1^∞ , without paying too much attention to the standard states to which these properties were referred. Meyer⁶ demonstrated that, in accordance with the treatments of experimental chromatographic data current at that time, two sets of thermodynamic properties could be defined, based on totally different standard states for both phases. However, probably because his demonstration rested more on conceptual arguments than on formal thermodynamic equations, the importance of Meyer's paper has not been fully recognized.

When GC thermodynamic studies were extended to polymer solutions, the inadequacy of the rational activity coefficient was soon perceived. The stationary phase molecular weight, M_2 , needed to calculate γ_1^∞ is difficult to determine with adequate accuracy in the case of polymeric liquids, and difficult to specify for poly-disperse polymers. Furthermore, $\ln \gamma_1^\infty \rightarrow -\infty$ when $M_2 \rightarrow \infty$ within a family of structurally identical polymers, indicating that γ_1^∞ is not a meaningful gauge of the interactions of the solute with its surroundings. To overcome this difficulty, Patterson *et al.*⁷ suggested using the infinite dilution weight fraction activity coefficient, Ω_1^∞ , while Fritz and Kováts⁸ and Martire⁹ proposed the usage of a molal-based activity coefficient, η_1^∞ . Both $\ln \Omega_1^\infty$ and $\ln \eta_1^\infty$ tend to a finite value as the polymer molecular weight increases, remaining almost constant for homologous solvents having molecular weights over 10^4 .

Partial molar excess thermodynamic properties are defined from these activity coefficients. Vapour solubility data, on the other hand, may also be expressed by using partial pressures in conjunction with molar fractions, weight fractions or molalities, instead of molar concentrations. Each of these forms of distribution coefficient gives rise to a set of partial molar thermodynamic properties of solution. The object of the present paper is to characterize unambiguously the standard states to which these properties are referred, and to obtain expressions that relate properties belonging to the different sets; for that purpose, the relationships between concentration scales and between activity coefficients need to be briefly discussed. The last section deals with some consequences on the correlation of the retention behaviour of homologous series.

Concentration scales

The solute concentration in the stationary phase is expressed in terms of the molar fraction, x_1 , weight fraction, w_1 , molality, m_1 and molarity, c_1 . The relationships between these concentration scales in a binary mixture, and their limits under conditions where $x_1 \rightarrow 0$, are:

$$w_1/x_1 = w_1 + (1 - w_1)(M_1/M_2) \rightarrow M_1/M_2 \quad (2w)$$

$$m_1/x_1 = 1000/M_2(1 - x_1) \rightarrow 1000/M_2 \quad (2m)$$

$$c_1/x_1 = v^{-1} = [x_1 \bar{v}_1 + (1 - x_1) \bar{v}_2]^{-1} \rightarrow v_2^{-1} \quad (2c)$$

where v is the solution molar volume, $\bar{v}_i$ represents the partial molar volume of component i and v_2 is the molar volume of the pure stationary phase. The solute concentration in the gas phase is expressed either in terms of its partial pressure, p_1 , or its molarity, c_1^G .

Activity coefficients

In accordance with the chosen concentration scale, the solute chemical potential in the condensed phase, ${}_L\mu_1$, may be expressed by one of the following equations:

$${}_L\mu_1 = {}_L\mu_1^x + RT \ln \gamma_1 x_1 \quad (3x)$$

$$= {}_L\mu_1^w + RT \ln \Omega_1 w_1 \quad (3w)$$

$$= {}_L\mu_1^m + RT \ln \eta_1 m_1 \quad (3m)$$

$$= {}_L\mu_1^c + RT \ln \Gamma_1 c_1 \quad (3c)$$

where Γ_1 is the molar concentration activity coefficient, and ${}_L\mu_1^x$, ${}_L\mu_1^w$, ${}_L\mu_1^m$ and ${}_L\mu_1^c$ represent the solute chemical potential in the standard state, *i.e.*, the state with unitary solute activity and at the solution temperature, corresponding to the various concentration scales.

When the pure substance is chosen as the standard state for both components of the mixture (symmetrical or Raoult's law convention, identified by an exponent R), two direct consequences emerge from eqns. 3x–3c:

$${}_L\mu_1^{xR} = {}_L\mu_1^{wR} = {}_L\mu_1^{mR} = {}_L\mu_1^{cR} = {}_L\mu_1^0 \quad (4)$$

where ${}_L\mu_1^0$ is the chemical potential of the pure solute at the solution temperature, and:

$$\gamma_1^R x_1 = \Omega_1^R w_1 = \eta_1^R m_1 = \Gamma_1^R c_1 \quad (5)$$

This convention is commonly applied in conjunction with molar and weight fractions; in these cases both the activities and the activity coefficients tend to one as the system approaches the standard state. Its usage with molalities^{8,9} is not as common; as $m_1 = \infty$ at the standard state, $\eta_1^R = 0$ in this state, in order to attain unit activity. The application of Raoult's law convention with molarities is also infrequent; in this case $c_1 \rightarrow (1/\nu_1)$, and consequently $\Gamma_1^R \rightarrow \nu_1$ when the system approaches the standard state. Under infinite dilution conditions for the solute, combining eqns. 5 and 2 it is possible to write:

$$\gamma_1^\infty = \Omega_1^\infty (M_1/M_2) = \eta_1^\infty (1000/M_2) = \Gamma_1^\infty (1/\nu_2) \quad (6)$$

where the exponent R has been omitted in the activity coefficient symbols.

In the unsymmetrical (or Henry's law) convention the activity coefficients are defined by reference to a solution dilute enough as to behave in accord with Henry's law; the following limits are specified for the solute in such a solution:

$$\gamma_1^H \rightarrow 1 \text{ when } x_1 \rightarrow 0 \quad (7x) \quad \Omega_1^H \rightarrow 1 \text{ when } w_1 \rightarrow 0 \quad (7w)$$

$$\eta_1^H \rightarrow 1 \text{ when } m_1 \rightarrow 0 \quad (7m) \quad \Gamma_1^H \rightarrow 1 \text{ when } c_1 \rightarrow 0 \quad (7c)$$

where the exponent H identifies the applied convention. The solute standard states

resulting when these limits are introduced in eqns. 3x–3c are purely hypothetical:

$$\left. \begin{array}{l} {}_L\mu_1^{xH}: \\ {}_L\mu_1^{wH}: \\ {}_L\mu_1^{mH}: \\ {}_L\mu_1^{cH}: \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{the solute chemical} \\ \text{potential in an hypo-} \\ \text{thetical solution} \\ \text{with} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} x_1 = 1 \text{ (8x)} \\ w_1 = 1 \text{ (8w)} \\ m_1 = 1 \text{ (8m)} \\ c_1 = 1 \text{ (8c)} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{and with behaviour} \\ \text{characteristic of} \\ \text{the infinitely} \\ \text{dilute solution} \end{array}$$

For the fugacity of the solute vapours, $\hat{f}_1$, in equilibrium with a very dilute solution (identified by an asterisk) it is possible to write:

$$\hat{f}_1^* = H_x x_1^* = H_w w_1^* = H_m m_1^* = H_c c_1^* \quad (9)$$

or

$$\hat{f}_1^* = \gamma_1^\infty x_1^* f_1^0 = \Omega_1^\infty w_1^* f_1^0 = \eta_1^\infty m_1^* f_1^0 = \Gamma_1^\infty c_1^* f_1^0 \quad (10)$$

where H_x , H_w , H_m and H_c are the Henry's coefficients on the different concentration scales, and f_1^0 is the fugacity of the vapours in equilibrium with pure solute at the solution temperature. From eqns. 9 and 10 we obtain:

$$H_x = \gamma_1^\infty f_1^0 \quad (11x)$$

$$H_w = \Omega_1^\infty f_1^0 \quad (11w)$$

$$H_m = \eta_1^\infty f_1^0 \quad (11m)$$

$$H_c = \Gamma_1^\infty f_1^0 \quad (11c)$$

Some confusion may arise in the identification of these standard states. Thus $x_1 = 1$ is obviously equivalent to $w_1 = 1$, and this could induce one to think that both standard states are also equivalent. However, while the state corresponding to ${}_L\mu_1^{xH}$ is obtained by extrapolating on a plot of $\hat{f}_1$ vs. x_1 the behaviour at infinite dilution (straight line of slope H_x) to the point where $x_1 = 1$, the state corresponding to ${}_L\mu_1^{wH}$ is obtained by an analogous mechanism but on a plot of $\hat{f}_1$ vs. w_1 (straight line of slope H_w).

In order to help to distinguish the different standard states, solute fugacities have been plotted in Figs. 1–4 against the four discussed concentration scales, for the system *n*-hexane (1) + *n*-dotriacontane (2) at 73°C. The data were taken from Van der Waals and Hermans¹⁰. Raoult's and Henry's standard states are indicated in the figures by a circle and the symbols RSS and HSS, respectively. The behaviours predicted from both laws have been plotted in each figure, besides the curve through the experimental points. As Raoult's law is defined in terms of molar fractions, the ideal behaviour is not represented by straight lines in the other three concentration scales (with the exception of $\hat{f}_1$ vs. w_1 in the fortuitous case in which $M_1 = M_2$).

For a very dilute solution:

$${}_L\mu_1^0 + RT \ln \gamma_1^\infty x_1^* = {}_L\mu_1^{xH} + RT \ln x_1^* \quad (12x)$$

and one can write analogous expressions in w_1 , m_1 and c_1 . From them we obtain:

$${}_L\mu_1^{xH} - {}_L\mu_1^0 = RT \ln \gamma_1^\infty \quad (13x)$$

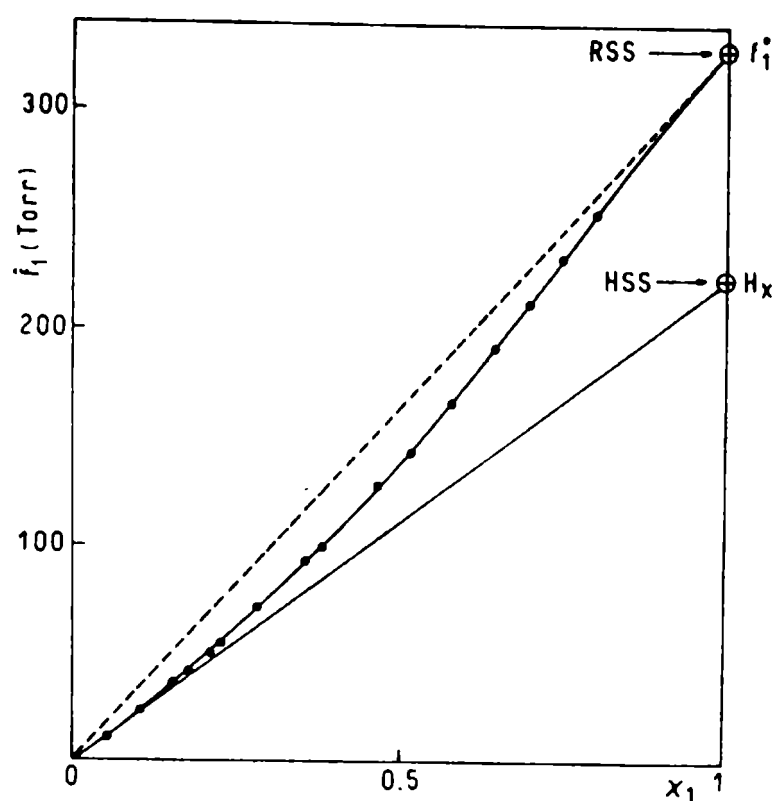


Fig. 1. Plot of fugacity against molar fraction for the system *n*-heptane (1) + *n*-dotriacontane (2), at 73°C, calculated from data in ref. 10. The dashed and the solid straight lines represent Raoul's and Henry's law behaviour, respectively. Further details in the text.

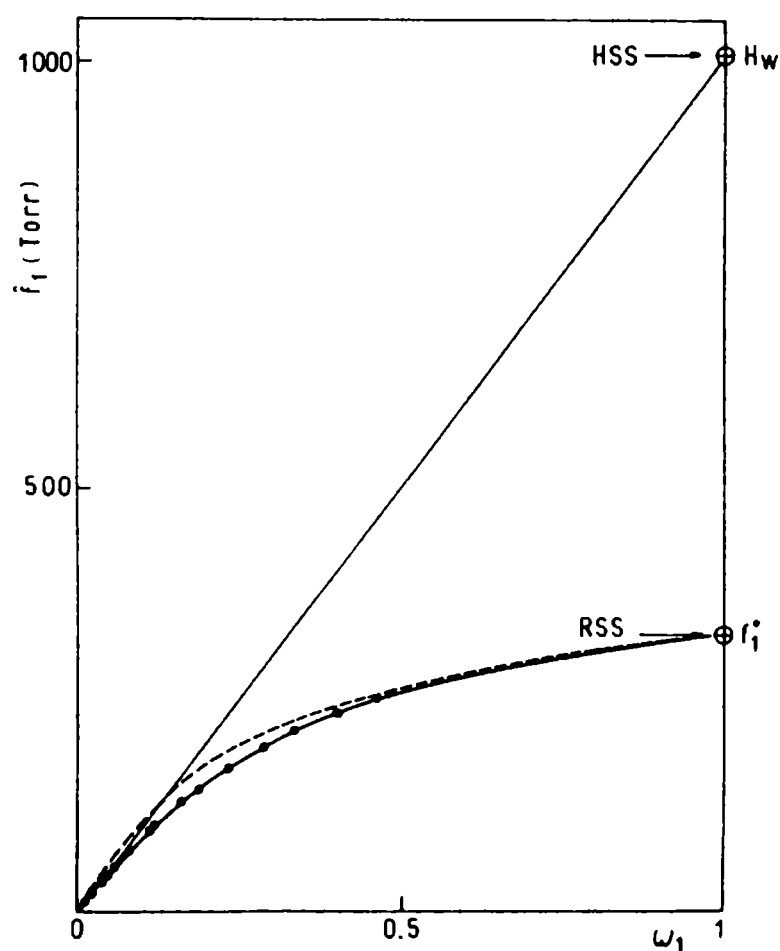


Fig. 2. As in Fig. 1, but expressing concentrations in weight fractions. The solid straight line represents Henry's law behaviour; the dashed curve corresponds to Raoul's law.

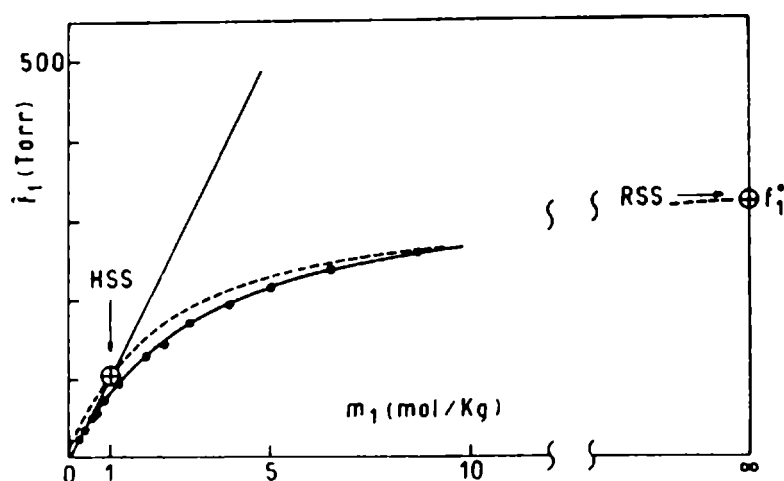


Fig. 3. As in Fig. 1, but expressing concentrations as molalities. The solid straight line represents Henry's law behaviour; the dashed curve corresponds to Raoult's law.

$${}_L\mu_1^{wH} - {}_L\mu_1^0 = RT \ln \Omega_1^\infty \quad (13w)$$

$${}_L\mu_1^{mH} - {}_L\mu_1^0 = RT \ln \eta_1^\infty \quad (13m)$$

$${}_L\mu_1^{cH} - {}_L\mu_1^0 = RT \ln \Gamma_1^\infty \quad (13c)$$

which remove any doubt about the standard states associated with the infinite dilution partial molar excess potentials on each of the four concentration scales.

For a given solution, without restrictions about the concentration range:

$$\begin{aligned} {}_L\mu_1^{xH} + RT \ln \gamma_1^H x_1 &= {}_L\mu_1^{wH} + RT \ln \Omega_1^H w_1 \\ &= {}_L\mu_1^{mH} + RT \ln \eta_1^H m_1 = {}_L\mu_1^{cH} + RT \ln \Gamma_1^H c_1 \end{aligned} \quad (14)$$

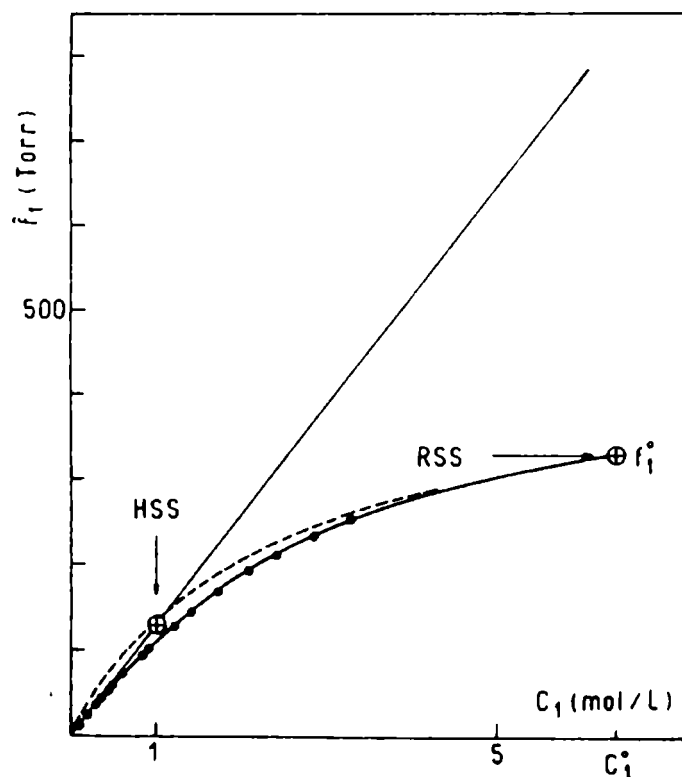


Fig. 4. As in Fig. 1, but expressing concentrations as molarities. The solid straight line represents Henry's law behaviour; the dashed curve corresponds to Raoult's law.

and by combining eqn. 14 with eqns. 13x-13c:

$$\gamma_1^H \gamma_1^\infty x_1 = \Omega_1^H \Omega_1^\infty w_1 = \eta_1^H \eta_1^\infty m_1 = \Gamma_1^H \Gamma_1^\infty c_1 \quad (15)$$

When eqn. 6 is introduced in eqn. 15, we obtain:

$$\gamma_1^H x_1 = \Omega_1^H w_1 (M_2/M_1) = \eta_1^H m_1 (M_2/1000) = \Gamma_1^H c_1 v_2 \quad (16)$$

which, within Henry's law convention, is analogous to eqn. 5 for Raoul's law convention.

RETENTION VOLUME AND VAPOUR-LIQUID EQUILIBRIUM

The solute chemical potential in the vapour phase is given by:

$${}_G\mu_1 = {}_G\mu_1^0 + RT \ln f_1 \quad (17)$$

where $\hat{f}_1$ is as defined earlier and ${}_G\mu_1^0$ is the chemical potential of component 1 in the state of unit fugacity (vapours of pure 1 behaving as an ideal gas at the solution temperature and $p = 1$ atm).

Molarity as the expression of solution concentration

Under vapour-liquid equilibrium conditions, from eqns. 3c and 17 we can write:

$${}_L\mu_1^c - {}_G\mu_1^0 = -RT \ln (\Gamma_1 c_1 / \hat{f}_1) = -RT \ln K \quad (18)$$

where the bold face identifies a thermodynamic equilibrium constant; K , therefore, will depend only on the temperature and on the choice of standard state. The solute fugacity is given by:

$$\hat{f}_1 = \hat{\psi}_1 p_1 = \hat{\psi}_1 c_1^G RT \quad (19)$$

where $\hat{\psi}_1$ represents the solute fugacity coefficient. Then, using eqn. 1, we obtain:

$$K = (\Gamma_1 / \hat{\psi}_1) (K/RT) \quad (20)$$

The unsymmetrical convention is a convenient choice for the condensed phase, as under the high dilution conditions of a chromatographic experiment, $\Gamma_1^H = 1$. Furthermore, if ideal behaviour is assumed for the vapour phase, $\hat{\psi}_1 = 1$ and eqn. 20 may be written:

$$K^H = K^\infty / RT \quad (21)$$

where K^∞ represents the chromatographic, *i.e.*, infinite dilution, partition coefficient, related to the specific retention volume, V_g , by the wellknown equation:

$$V_g = 273 K^\infty / T \rho_2 \quad (22)$$

where ρ_2 is the density of the stationary phase. Symbolizing with ${}_G\mu_1^\dagger$ the chemical potential of the vapours of pure component 1 in an ideal vapour phase at unit molar concentration, *i.e.*, at $p/RT = 1$, we have:

$${}_G\mu_1 - {}_G\mu_1^\dagger = RT \ln (1/RT) \quad (23)$$

By combining eqns. 18-23, the standard partial molar free energy of solution may be written as:

$$\Delta G_K^0 \equiv {}_L\mu_1^{cH} - {}_G\mu_1^\dagger = -RT \ln K^\infty = -RT \ln (V_g T \rho_2 / 273) \quad (24)$$

The standard partial molar enthalpy and entropy of solution are obtained by studying the effect of temperature on the retention volume

$$\Delta H_K^0 = RT^2 (d \ln K^\infty / dT) = RT^2 (d \ln V_g / dT) + RT(1 - \alpha_2 T) \quad (25)$$

$$\Delta S_K^0 = (\Delta H_K^0 - \Delta G_K^0) / T \quad (26)$$

where $\alpha_2 = (1/v_2) (\partial v_2 / \partial T)$, the thermal expansion coefficient of the stationary phase.

Molar fraction as the expression of solution concentration

In this particular case, from eqns. 3x and 17, under equilibrium conditions:

$${}_L\mu_1 - {}_G\mu_1^0 = -RT \ln (\gamma_1 x_1 / f_1) = -RT \ln K_x \quad (27x)$$

At infinite dilution, $K_x = \gamma_1 / H_x$ and, if Henry's law reference state is adopted for the activity coefficients, eqn. 27x may be written as:

$$\Delta G_x^0 \equiv {}_L\mu_1^{xH} - {}_G\mu_1^0 = -RT \ln K_x^H = RT \ln H_x \quad (28x)$$

By successive application of eqns. 1, 19, 9, 2c and 22 it is possible to deduce the following relationship between H_x and V_g

$$H_x = 273 R \hat{\psi}_1 / M_2 V_g \quad (29x)$$

and assuming ideal behaviour for the vapour phase:

$$\Delta G_x^0 = -RT \ln (M_2 V_g / 273 R) \quad (30x)$$

From eqns. 28x and 30x, the standard partial molar enthalpy of solution is given by

$$\Delta H_x^0 = -RT^2 (d \ln H_x / dT) = RT^2 (d \ln V_g / dT) \quad (31x)$$

while the standard partial molar entropy of solution is obtained by combination of eqns. 30x and 31x. Meyer⁶ identified this set of properties by the suffix k ; as he points, his partition coefficient, k , represents the inverse of the Henry's law constant, H_x . In order to simplify the notation, so avoiding confusion with the next section, I have omitted k .

Weight fraction or molality as expressions of solution concentration

In these cases, by combining eqn. 17 with eqn. 3w or 3m, respectively, we get:

$${}_L\mu_1^w - {}_G\mu_1^0 = -RT \ln (\Omega_1 w_1 / f_1) = -RT \ln K_w \quad (27w)$$

$${}_L\mu_1^m - {}_G\mu_1^0 = -RT \ln (\eta_1 m_1 / f_1) = -RT \ln K_m \quad (27m)$$

At infinite dilution, and adopting Henry's law reference state for the condensed phase, two different standard partial molar free energies of solution may be defined:

$$\Delta G_w^0 \equiv {}_L\mu_1^{wH} - {}_G\mu_1^0 = -RT \ln K_w^H = RT \ln H_w \quad (28w)$$

$$\Delta G_m^0 \equiv {}_L\mu_1^{mH} - {}_G\mu_1^0 = -RT \ln K_m^H = RT \ln H_m \quad (28m)$$

By combining eqn. 29x with eqns. 11 and 6, we get:

$$H_w = 273 R \hat{\psi}_1 / M_1 V_g \quad (29w)$$

$$H_m = 273 R \hat{\psi}_1 / 1000 V_g \quad (29m)$$

Therefore, under the assumption of an ideal vapour phase

$$\Delta G_w^0 = -RT \ln (M_1 V_g / 273 R) \quad (30w)$$

$$\Delta G_m^0 = -RT \ln (1000 V_g / 273 R) \quad (30m)$$

and the corresponding partial molar enthalpies are given by:

$$\Delta H_w^0 = -RT^2 (d \ln H_w / dT) = RT^2 (d \ln V_g / dT) \quad (31w)$$

$$\Delta H_m^0 = -RT^2 (d \ln H_m / dT) = RT^2 (d \ln V_g / dT) \quad (31m)$$

It should be noted that $\Delta H_x^0 = \Delta H_w^0 = \Delta H_m^0$; this is not surprising, since the three processes involve the same vapour phase standard state, and the measured interactions in the condensed phase are those corresponding to isolated solute molecules, surrounded only by solvent molecules. From eqns. 25 and 31:

$$\Delta H_K^0 = \Delta H_x^0 + RT - \alpha_2 RT^2 \quad (32)$$

where the RT term is a consequence of the adoption of different vapour phase standard states, and $-\alpha_2 RT^2$ accounts for the changes in molarity resulting from thermal expansion. Standard partial molar entropies are calculated from eqns. 30 and 31.

CONSEQUENCES ON THE CORRELATION OF RETENTION BEHAVIOUR OF HOMOLOGOUS SERIES

In discussions about the retention index system and the polarity of stationary phases¹¹⁻¹⁴ it is frequently assumed, following Martin's approach¹⁵, that the standard molar free energy of solution may be formally expressed as an additive function of the contributions of the individual groups in the solute molecule. For compounds with a general formula $H(CH_2)_N Y$, where N represents the number of carbon atoms and Y is a functional group;

$$\Delta G^0 = N \Delta G^0(CH_2) + \Delta G^0(H) + \Delta G^0(Y) \quad (33)$$

The value of $\Delta G^0(\text{CH}_2)$, the contribution per methylene group to the standard free energy of solution, is virtually the same for different homologous series when studied in a given stationary phase. Because of this characteristic, $\Delta G^0(\text{CH}_2)$, together with the corresponding group contribution to the excess free energy of solution, $\Delta G^e(\text{CH}_2)$, has been employed to correlate the polarity of stationary phases¹¹⁻¹⁴.

By combining eqn. 33 with eqn. 24 or 30, four methylene group contributions to the standard free energy of solution may be defined:

$$\begin{aligned} -RT (\text{d} \ln V_g / \text{d} N) &= \Delta G_K^0(\text{CH}_2) = \Delta G_X^0(\text{CH}_2) \\ &= \Delta G_W^0(\text{CH}_2) + RT (\text{d} \ln M_1 / \text{d} N) \\ &= \Delta G_m^0(\text{CH}_2) \end{aligned} \quad (34)$$

Two different correlations of retention behaviour within an homologous series would then be possible. The first one is the classical plot of $\ln V_g$ vs. N , with a slope that may be considered as $-\Delta G_K^0(\text{CH}_2)/RT$, $-\Delta G_X^0(\text{CH}_2)/RT$ or $-\Delta G_m^0(\text{CH}_2)/RT$. The second correlation involves plotting $\ln (V_g M_1)$ against N , the slope in this case being equal to $-\Delta G_W^0(\text{CH}_2)/RT$.

In order to assess which of both correlations renders a better representation of the experimental results, a study on a group of literature data of comparable reliability has been performed. Many systems had to be discarded as the excellence of the $\ln V_g$ vs. N correlation (unitary correlation coefficient) revealed that the reported data were the result of this type of adjustment. For the majority of the remaining systems (including data of Meyer and Baiocchi¹⁶ for C_5 – C_8 *n*-alkanes and C_3 – C_7 1-chloroalkanes on eicosane and dinonyl ketone at 60°C, of Martire and co-workers^{17,18} for C_6 – C_9 *n*-alkanes and 1-alkenes and C_4 – C_7 1-chloroalkanes on *n*-tetracosane, *n*-triacontane and *n*-hexatriacontane at 76–88°C, of Meyer and Gens¹⁹ for C_5 – C_8 alkanes on 2-nonadecanone and eicosanyl nitrile at 76°C, of Meyer *et al.*²⁰ for C_5 – C_{11} linear and cyclic ketones on *n*-hexatriacontane at 100°C and of Pease and Thorburn²¹ for C_5 – C_{12} *n*-alkanes on *n*-octacosane and squalane at 80–100°C) the standard deviations of the plots of $\ln (V_g M_1)$ vs. N , as given by a linear least squares analysis of the data, were two to three times larger than those obtained from the plots of $\ln V_g$ against N . An analysis of the residuals (difference between experimental and fitted values) demonstrated that the $\ln V_g$ vs. N plots for this group of systems were concave towards the abscissa axis. In a few instances (the data for C_6 – C_{11} *n*-alkanes in dinonyl phthalate and in squalane at 100°C reported by Pecsok and Apffel²²) a better representation was obtained by plotting $\ln (V_g M_1)$ against N ; the plots of $\ln V_g$ vs. N were concave towards the ordinate axis in these cases.

The molecular weight of a member of the homologous series $\text{H}(\text{CH}_2)_N\text{Y}$ is given by:

$$M_1 = 14.027 \left(N + 0.072 + \frac{M_Y}{14.027} \right) = 14.027 (N + c) \quad (35)$$

where M_Y is the molecular weight of the functional group Y and c is a constant characteristic of the series. The plots of $\ln M_1$ against N should, therefore, be concave towards the N axis; this characteristic explains the opposite effects that a change in

the correlation technique has on the slope standard deviation as revealed by the direction of the curvature of the $\ln V_\theta$ vs. N plots. Since there are no means to calculate this curvature *a priori*, a comparison of both correlations is advisable in work with unknown systems when the object is, for instance, an highly precise interpolation of experimental data.

There is, however, a definite advantage in using the classical correlation, $\ln V_\theta$ vs. N , particularly in a comparison of the behaviours of different homologous series in a given stationary phase. From eqns. 34 and 35:

$$\Delta \equiv \Delta G_x^0(\text{CH}_2) - \Delta G_w^0(\text{CH}_2) = RT/(N + c) \quad (36)$$

If N_1 and N_2 are used to designate the carbon atom numbers of the lower and the higher members of the series employed in the measurements, the difference between the resulting methylene group contributions may be calculated from

$$\bar{\Delta} \equiv \int_{N_1}^{N_2} \Delta dN / \int_{N_1}^{N_2} dN \quad (37)$$

with the result:

$$\Delta G_x^0(\text{CH}_2) - \Delta G_w^0(\text{CH}_2) = [RT/(N_2 - N_1)] \ln (M_2/M_1) \quad (38)$$

Therefore, the experimental results for $\Delta G_x^0(\text{CH}_2)$, or for $\Delta G_w^0(\text{CH}_2)$, or for both, will depend on the members of the series employed in the measurements. There are many

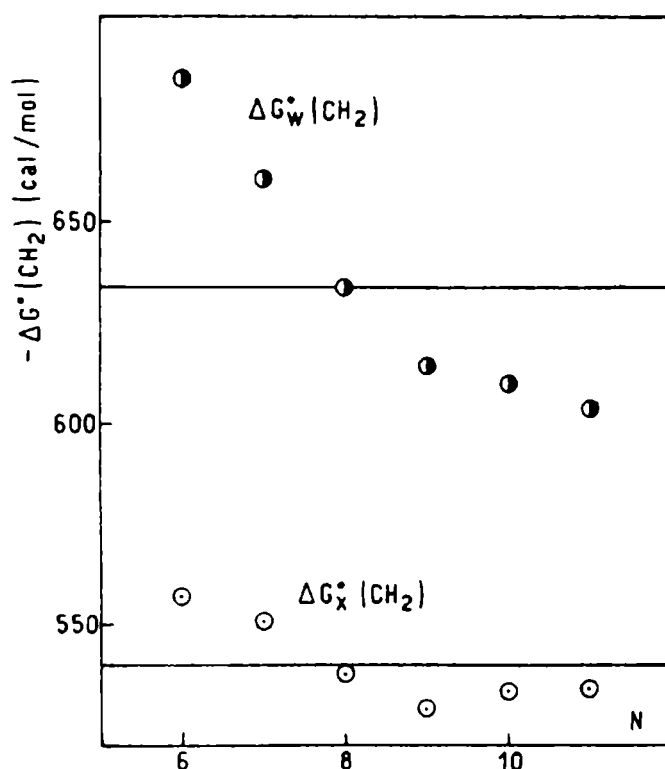


Fig. 5. Methylene group contributions to the standard partial molar free energy of solution of *n*-alkane solutes in *n*-octacosane at 120°C against solute carbon atom number, calculated from data in ref. 21. Each point was calculated from data for three consecutive *n*-alkane solutes, and plotted against the N value for the middle component in the group. Upper and lower horizontal lines correspond to values of $\Delta G_w^0(\text{CH}_2)$ and $\Delta G_x^0(\text{CH}_2)$, respectively, calculated by using the data for all the solutes.

reasons to attribute this dependence exclusively to variations in $\Delta G_w^0(\text{CH}_2)$; the correlation $\ln V_g$ vs. N , for instance, has been intensively studied and applied to innumerable systems (since it constitutes the basis of the retention index system) and the anomalies, if extant, would have been detected long ago. However, to corroborate this fact fully, values of both methylene group contributions have been calculated for groups of three n -alkanes in the range C_5 – C_{12} , utilizing the experimental data of Pease and Thorburn²¹ with n -octacosane at 120°C. In Fig. 5 these results have been plotted against the number of carbon atoms of the middle component of the group.

As mentioned in the Introduction, weight fraction-based thermodynamic properties are usual in chromatographic work with polymeric stationary phases. There are no problems in the comparison of partial molar enthalpies, since these are independent of the concentration scale. However, if the object is to compare free energies of solution or, more probably, weight fraction activity coefficients of solutes belonging to different homologous series to detect, for instance, the effect of a given substituent Y on these properties, the effect depicted in eqn. 38 will distort the comparison. This distortion will be minimal when solutes with the same number of carbon atoms are chosen for each family; anyway, the effect of the molecular weight ratio in the logarithmic term will persist and may be important. For C_5 – C_7 n -alkanes and 1-chloroalkanes at 60°C, for instance, the right-hand term of eqn. 38 amounts to 109 and 77 cal/mol, respectively. Thermodynamic properties based on molal concentrations are free from this defect and, in my opinion, are preferred for work with polymeric stationary phases.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was sponsored by the Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) and by the Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CIC). CIDEPINT, Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas, is a Research Center supported by CIC and CONICET.

REFERENCES

- 1 R. J. Laub and R. L. Pecsok, *Physicochemical Applications of Gas Chromatography*, Wiley-Interscience, New York, 1978.
- 2 J. R. Conder and C. L. Young, *Physicochemical Measurement by Gas Chromatography*, Wiley, New York, 1979.
- 3 M. R. Hoare and J. H. Purnell, *Research (London)*, 8 (1955) 541.
- 4 A. B. Littlewood, C. S. G. Phillips and D. T. Price, *J. Chem. Soc.*, (1955) 1480.
- 5 P. E. Porter, C. H. Deal and F. H. Stross, *J. Am. Chem. Soc.*, 78 (1956) 2999.
- 6 E. F. Meyer, *J. Chem. Educ.*, 50 (1973) 191.
- 7 D. Patterson, Y. B. Tewari, H. P. Schreiber and J. E. Guillet, *Macromolecules*, 4 (1971) 356.
- 8 D. F. Fritz and E. sz. Kováts, *Anal. Chem.*, 45 (1973) 1175.
- 9 D. E. Martire, *Anal. Chem.*, 46 (1974) 626.
- 10 J. H. van der Waals and J. J. Hermans, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 69 (1950) 971.
- 11 J. Novák, J. Ruzickova, S. Wicar and J. Janak, *Anal. Chem.*, 45 (1973) 1365.
- 12 J. Novák, *J. Chromatogr.*, 78 (1973) 269.
- 13 J. Novák and J. Růžicková, *J. Chromatogr.*, 91 (1974) 79.
- 14 M. Roth and J. Novák, *J. Chromatogr.*, 234 (1982) 337.
- 15 A. J. P. Martin, *Biochem. Soc. Symp.*, 3 (1949) 4.

- 16 E. F. Meyer and F. A. Baiocchi, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 6206.
- 17 Y. B. Tewari, D. E. Martire and J. P. Sheridan, *J. Phys. Chem.*, 74 (1970) 2345.
- 18 Y. B. Tewari, J. P. Sheridan and D. E. Martire, *J. Phys. Chem.*, 74 (1970) 3263.
- 19 E. F. Meyer and T. H. Gens, *J. Chem. Thermodyn.*, 9 (1977) 535.
- 20 E. F. Meyer, R. H. Weiss and T. H. Gens, *J. Chem. Thermodyn.*, 9 (1977) 439.
- 21 E. C. Pease and S. Thorburn, *J. Chromatogr.*, 30 (1967) 344.
- 22 R. L. Pecsok and J. Apffel, *Anal. Chem.*, 51 (1979) 594.

**THERMODYNAMICS OF HYDROCARBON MIXTURES USING
GAS-LIQUID CHROMATOGRAPHY. N-HEXANE, N-HEPTANE,
BENZENE AND TOLUENE AT INFINITE DILUTION IN
N-HEXADECANE, N-OCTADECANE AND N-EICOSANE**

R. C. Castells*, E. L. Arancibia, A. M. Nardillo***
y C. Castells******

RESUMEN

Los coeficientes de actividad a dilución infinita para n-hexano, n-heptano, benceno y tolueno en n-hexadecano, n-octadecano y n-eicosano fueron medidos por cromatografía gas-líquido, en un rango de temperatura de 50 K. También se informaron los resultados de mediciones para ciclohexano y tetracloruro de carbono en n-hexadecano.

Los resultados experimentales se ajustaron a una adaptación de la ecuación de Clarke y Glew, calculándose entalpías y capacidades caloríficas parciales molares de exceso.

Los resultados son comparados con aquéllos obtenidos por extrapolación de datos estáticos a concentraciones finitas.

-
- * Miembro de la Carrera del Investigador Científico del CONICET, Facultad de Ciencias Exactas (UNLP) y Responsable del Area Cromatografía del CIDEPINT.
 - ** Miembro de la Carrera del Investigador Científico del CONICET y Facultad de Ciencias Exactas y Tecnología (U.N. de Tucumán).
 - *** Miembro de la Carrera del Investigador Científico del CONICET, Facultad de Ciencias Exactas (UNLP) y CIDEPINT.
 - **** Becaria de Perfeccionamiento de la CIC, Facultad de Ciencias Exactas (UNLP) y CIDEPINT.

INTRODUCTION

The thermodynamics of binary mixtures of hydrocarbons with substantial differences in molecular size has been studied by means of two different experimental approaches: static techniques, mainly high precision calorimetry and vapour pressure measurements at finite concentrations, and gas chromatographic measurement of the activity coefficient of the light hydrocarbon at infinite dilution in the second component.

Although capable of higher precision, static methods are very time consuming and demand not negligible amounts of high quality reagents; it is therefore hardly surprising that these investigations generally cover a limited number of compositions and temperatures. The emphasis in this area has been put on calorimetric measurements, and a number of representative references has been gathered under Table 3. Heats of mixing and activity coefficients have been simultaneously determined in only a few instances; outstanding among these are the investigations of McGlashan and collaborators on the system n-hexane + n-hexadecane [1,2]. Infinite dilution properties may be obtained, in principle, by extrapolation.

Even though gas chromatography can be extended to finite concentrations [3] because of a series of experimental and theoretical complications connected with the operation of columns outside Henry's law region most of the thermodynamic studies have been performed at infinite dilution. Measurements for the systems studied in the present paper have hitherto been done at only a few temperatures; as a matter of fact, systematic studies about the effect of temperature on infinite dilution activity coefficients are very scarce in general.

There is some scepticism about the possibility of measuring heats of mixing by gas chromatography. To a great extent this attitude is attributable to the fact that most of the attempts up to now made have involved a small number of temperatures and unsuitable regression methods that usually assumed a zero partial molar excess heat capacity; the paper by Hammers and de Ligny [4] on solutions of n-alkanes in poly(dimethylsiloxane) is probably the only important exception. In a recent paper [5] specific retention volumes were fitted to an adaptation of the equation proposed by Clarke and Glew [6]; it was shown that the data were precise enough as to calculate statistically significant heat capacity terms, and that the resulting residual standard deviations were substantially lower than those obtained under the assumption of a temperature independent heat of solution from the vapour phase.

Infinite dilution activity coefficients of a small group of hydrocarbons in three paraffinic solvents at several temperatures were measured in the present paper. Experimental results were fitted by least squares to a Clarke and Glew type expression and the results were compared with those obtained by extrapolation from static data at finite concentrations, when available. Heats of mixing are more conveniently and accurately measured by calorimetry than by any method which measures free energy as a function of temperature. However, there are no calorimetric data available at high

dilution, and interesting behaviours in the very low concentrations region can pass unnoticed. It is within this region where gas chromatography can supply valuable complementary information.

Experimental

The GLC apparatus has been described elsewhere [5]; it consisted of a Perkin Elmer Sigma 300 gas chromatograph, equipped with a thermal conductivity detector and an LCI-100 Computing Integrator. Columns were thermostated by immersion in a Haake N3B water bath. Hydrogen, dried by passing through a Molecular Sieve 5A trap, was used as carrier gas; inlet and outlet pressures were measured by means of a mercury manometer and a barometer, respectively. Carrier gas flow rate (30–50 mL/min) was repeatedly measured during the solute elution time. Solutes were on column injected by means of 100 μ L Hamilton syringes, applying the headspace sampling technique; each solute was run at least four times at each temperature. Specific retention volumes, V_g , were calculated by standard methods [7]. Johns-Manville Chromosorb W AW-DMCS treated, 60–80 mesh, was used as the solid support. Packings were prepared in a rotary evaporator, under a slow nitrogen flow, using n-hexane as the volatile solvent, and had the following mass per cent compositions: 9.068 n-hexadecane (Aldrich), 9.945 n-octadecane (Kodak), and 8.353 n-eicosane (Aldrich). The coated supports were packed into 0.53 cm i.d. stainless steel tubes, 0.6–1.0 m in length. All the solutes were more than 99 per cent pure, and were used without further purification.

Data reduction

Infinite dilution activity coefficients of the solutes at zero total pressure were computed from the equation [8]:

$$\ln \gamma_1^\infty(T, 0) = \ln(273.15 R / V_g p_1^\circ M_2) - (B_{11} - v_1) p_1^\circ / RT + (2B_{13} - \bar{v}_1^\infty) P_o J_3^4 / RT \quad (1)$$

where R is the gas constant, T is the column temperature, p_1° and v_1 the pure solute vapour pressure and molar volume, respectively, M_2 the stationary phase molecular weight, B_{11} the second virial coefficient of the solute and B_{13} the solute-carrier gas second cross virial coefficient. $\bar{v}_1^\infty$ is the solute partial molar volume at infinite dilution, approximated by v_1 , and J_3^4 is a function of the columns inlet (P_i) and outlet (P_o) pressures:

$$J = (3/4) \{ (P_i/P_o)^4 - 1 \} / \{ (P_i/P_o)^3 - 1 \} \quad (2)$$

The solutes vapour pressures were calculated by means of the Antoine equation, using the constants given in Dreisbach's compilation [9]; molar volumes were calculated using the density data given by Orwoll and Flory [10] and by Abe and Flory [11]. B_{11} and B_{13} were computed from the corresponding states equation of McGlashan and Potter [12], using the critical constants compiled by Kudchadker et al [13]. The effective carbon number was determined by following the recommendations of Guggenheim and Wormald [14]; the critical volume and temperature of the solute + carrier gas mixtures were calculated by means of the Lorentz rule and of the equation of Hudson and McCoubrey [15], respectively.

Thus obtained activity coefficients were fitted to the following Taylor series expansion:

$$\begin{aligned} \Delta \bar{G}_T^{e,\infty}/T = R \ln \gamma_1^\infty(T,0) = & \Delta \bar{G}_\theta^{e,\infty}/\theta + \\ & \Delta \bar{H}_\theta^{e,\infty} \{ (1/T) - (1/\theta) \} + \Delta \bar{C}_P^\theta \{ 1 - (\theta/T) + \ln(\theta/T) \} + \\ & (\theta/2) (\partial \Delta \bar{C}_P^{e,\infty} / \partial T)_\theta \{ (\theta/T) - (T/\theta) - 2 \ln(\theta/T) \} + \dots \quad (3) \end{aligned}$$

where θ is some reference temperature and all the thermodynamic functions are partial molar excess quantities for the solute at infinite dilution. Clarke and Glew [6] transformed equation(3) into a linear function of a series of variables of the temperature that can be fitted to the experimental data by means of least squares multiple linear regression; the fit furnishes best estimates both of the equation coefficients and of their standard errors, thus enabling the calculation of the statistical significance of the coefficients by means of the t-test or of the F-test. Details of the procedure can be consulted in the original publication by Clarke and Glew or in reference [5].

Results and Discussion

The regression analysis was performed by means of a computer program that can consider any number of successive derivatives of $\Delta \bar{H}^{e,\infty}$ with respect to T in equation(3). However, the number of terms to be considered in said equation is obviously limited by the precision of the experimental data, and in no case a statistically significant value for $(\partial \Delta \bar{C}_P^{e,\infty} / \partial T)$ was obtained. Accordingly, only the first three terms were considered in the fitting to equation(3).

The results have been gathered in Table 1; activity coefficients at any temperature within the experimental interval can be calculated by inserting in equation(3) the values registered in the Table. The activity coefficient standard deviations, $s(\gamma_1^\infty)$, can be calculated by means of the expression:

Table 1. Infinite Dilution Partial Molar Excess Thermodynamic Properties of the Volatile Component in the Mixture.

SYSTEM	$\frac{-\Delta G_{\theta}^{\infty} \pm s}{J.mol^{-1}}$	$\frac{\Delta H_{\theta}^{\infty} \pm s}{J.mol^{-1}}$	$\frac{-\Delta C_P^{\infty} \pm s}{J.mol^{-1}.K^{-1}}$	T.R. K	N
n-Hexadecane +			$\theta = 298.15 \text{ K}$		
n-Hexane	248 ± 2.0	359 ± 64	31 ± 3.3	293-341	11
n-Heptane	201 ± 1.6	231 ± 67	15 ± 3.9	295-335	10
Cyclohexane	512 ± 1.6	1322 ± 68	23 ± 3.9	296-335	11
Benzene	-150 ± 1.8	3226 ± 67	46 ± 3.5	293-341	11
Toluene	28 ± 3.5	1669 ± 147	11 ± 8.5	295-335	10
Carbon Tetrachloride	453 ± 2.1	1564 ± 107	34 ± 9.2	293-326	10
n-Octadecane +			$\theta = 313.15 \text{ K}$		
n-Hexane	394 ± 3.3	679 ± 116	42 ± 7.8	303-351	11
n-Heptane	355 ± 2.9	323 ± 103	25 ± 7.0	303-351	11
Benzene	246 ± 2.2	3111 ± 78	55 ± 5.3	303-351	11
Toluene	330 ± 3.9	2108 ± 140	50 ± 9.5	303-351	11
n-Eicosane +			$\theta = 313.15 \text{ K}$		
n-Hexane	441 ± 3.3	907 ± 171	58 ± 9.3	311-351	11
n-Heptane	369 ± 2.2	453 ± 146	49 ± 9.9	311-351	11
Benzene	321 ± 8.5	4222 ± 473	101 ± 26	311-351	11
Toluene	415 ± 7.4	2662 ± 490	77 ± 33	311-351	11

s : standard deviation

T.R.: temperature interval

N : number of experimental points.

$$s(\gamma_1^\infty) = \gamma_1^\infty \{ \exp [s(\Delta \bar{G}^{e,\infty})/RT] - 1 \} \quad (4)$$

where $s(\Delta \bar{G}^{e,\infty})$ is the excess free energy standard deviation; their values ranged between 0.005 and 0.002. The temperature intervals and the number of different temperatures at which each system was studied have also been indicated in Table 1.

Many authors have determined activity coefficients by gas chromatography for these systems, all of them at only a few temperatures. Literature data have been gathered in Table 2, where discrepancies in γ_1 of up to 6 per cent can be observed. These divergences can be attributed to a series of factors, like instrumental differences, carrier gas employed, impurities in the stationary phases, human factors related to the injection technique, etc. In our opinion the most important cause of discrepancy is the error associated with the determination of the weight of stationary phase contained within the column; its effects are random when one considers results obtained with different columns, but systematic for experiments performed on the same column. In consequence, heats of mixing computed from activity coefficients obtained in successive runs at different temperatures on the same column shall not be affected by this source of error.

Infinite dilution activity coefficients for the system n-hexane + n-hexadecane were computed with equations (13a-c) of reference[2] and are compared in Fig. 1 with our own results in a very expanded scale. The plots are very close at low temperatures but become growingly divergent as the temperature increases. Although the measurements by McGlashan and collaborators were made at only five temperatures between 293.15 and 333.15 K, and at n-hexane mole fractions higher than 0.03, their activity coefficients were thermodynamically consistent with the heats of mixing. The disagreement portrayed in Fig. 1 compelled us to make a critical evaluation of our results for this system because of its implications on the rest of the present work.

Corrections for non-ideality of the vapours were revised in the first instance because they can amount up to 40 per cent of the logarithm of the non-corrected activity coefficient; furthermore, the slope of the plot of logarithm of the non-corrected activity coefficient against $1/T$ decreases as T increases, but does not become negative. Dymond et al [16] have compared selected experimental values of B_{11} against the results obtained by applying several predictive equations, finding out that McGlashan-Potter's correlation shows one of the higher root mean square deviations. Calculation of B_{11} by means of Dymond's equation (2) results in $\ln \gamma_1^\infty$ values at 293.15 K differing by only 0.0012 from those calculated with the correlation of McGlashan and Potter, the difference growing to 0.0014 at 333.15 K. These values are within the experimental error, and the incidence of the temperature on them is minimal.

An agreement between our data and the extrapolations from those of McGlashan et al could be reached by admitting an important bleeding of

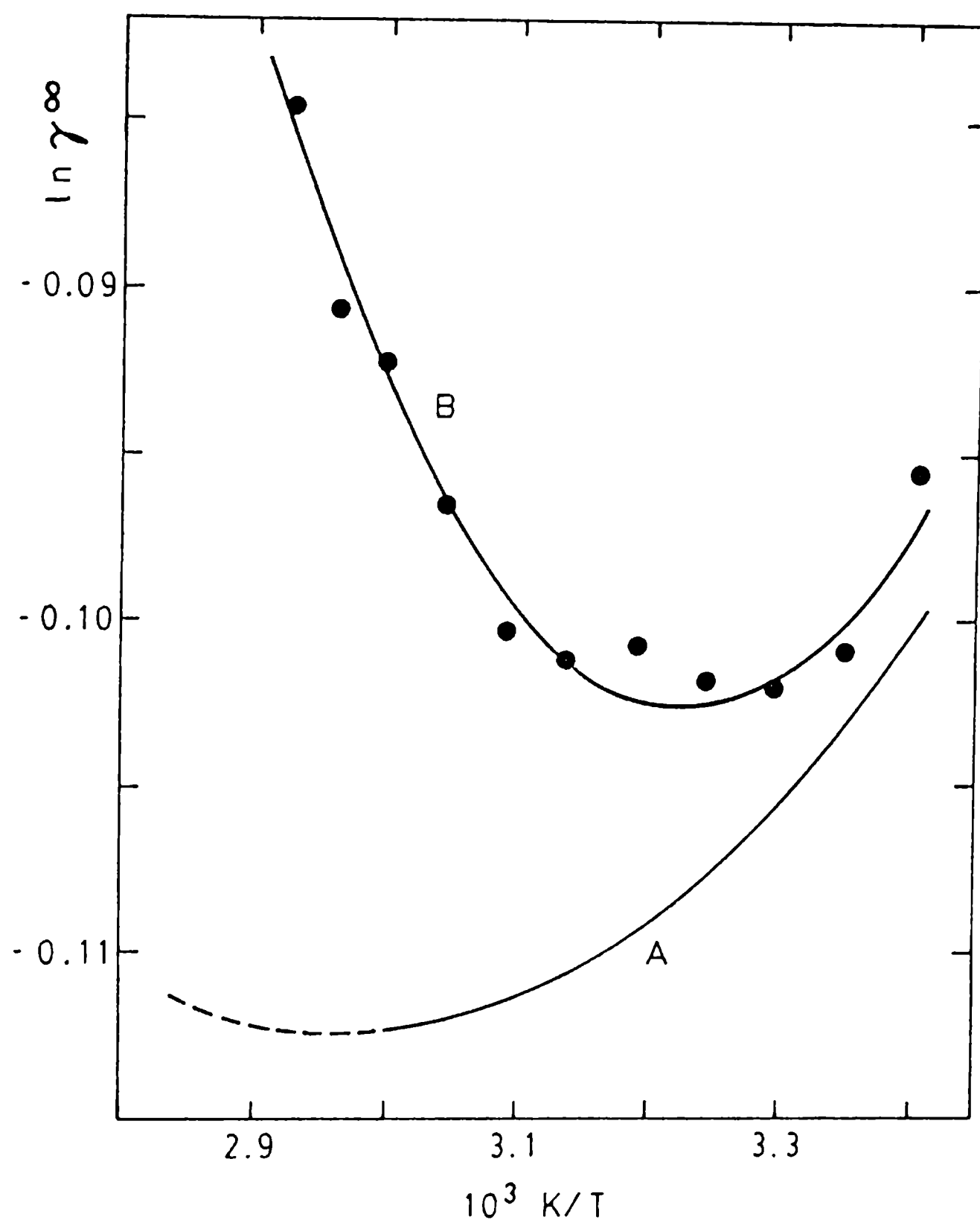


Figure 1.- Logarithm of the infinite dilution activity coefficient against the reciprocal temperature for the system n-hexane + n-hexadecane. Curve A: calculated according with reference [1]. Curve B: present paper, drawn according with the regression equation (see equation (3) and Table 1); circles represent experimental points.

Table 2. Comparison of Infinite Dilution Activity Coefficients.

System	Temperature/K					
n-Hexadecane +	<u>293.15</u>	<u>298.15</u>	<u>303.15</u>	<u>313.15</u>	<u>323.15</u>	<u>333.15</u>
n-Hexane	0.908 0.906 ^a 0.893 ^b	0.903	0.903 0.904 ^a 0.898 ^b	0.903 0.910 ^a 0.883 ^b 0.910 ^c	0.905 0.896 ^a 0.902 ^c	0.911 0.890 ^a 0.910 ^c
n-Heptane	0.924 0.914 ^b	0.922	0.921 0.929 ^a 0.916 ^b	0.920 0.898 ^b	0.921	0.923
Cyclohexane	0.821 0.809 ^b	0.813	0.806 0.795 ^b	0.795 0.778 ^b	0.787	0.782
Benzene	1.087 1.105 ^b 1.102 ^d	1.062 1.086 ^d	1.040 1.051 ^b 1.007 ^c 1.064 ^d	1.005 0.995 ^b	0.977 0.989 ^c 0.995 ^d	0.957
n-Octadecane +	<u>303.15</u>	<u>308.15</u>	<u>313.15</u>	<u>318.15</u>	<u>323.15</u>	
n-Hexane	0.869 0.886 ^a 0.868 ^b 0.869 ^e	0.864 0.877 ^a 0.865 ^f	0.859 0.876 ^a 0.862 ^b 0.867 ^f	0.856 0.858 ^f	0.855 0.870 ^a 0.861 ^b	
n-Heptane	0.878 0.909 ^a 0.885 ^b 0.889 ^e	0.875 0.893 ^a 0.881 ^f	0.873 0.897 ^a 0.883 ^b 0.879 ^f	0.871 0.879 ^f	0.871 0.891 ^a 0.881 ^b	
Benzene	0.950 0.979 ^b	0.928 0.986 ^d 0.959 ^f	0.910 0.946 ^b 0.966 ^d 0.944 ^f	0.894 0.926 ^f	0.880 0.916 ^b 0.927 ^d	
Toluene	0.908	0.893 0.924 ^f	0.881 0.917 ^f	0.870 0.907 ^f	0.862	
n-Eicosane +	<u>313.15</u>	<u>333.15</u>				
n-Hexane	0.844 0.851 ^a	0.837 0.839 ^g				
n-Heptane	0.867 0.875 ^a	0.862 0.861 ^g				

- a. Laub, R. J.; Martire, D. E.; Purnell, J. H. J. Chem. Soc. Faraday Trans. I 1977, 73, 1686.
b. Chien, C. F.; Kopeckí, M. M.; Laub, R. J.; Smith, C. A. J. Phys. Chem. 1981, 85, 1864.
c. Wicarova, O. W.; Novák, J.; Janák, J. J. Chromatogr. 1972, 65, 241.
d. Gaine, B. W.; Young, C. L. Trans. Faraday Soc. 1968, 64, 349.
e. Vogel, G. L.; Hamzavi-Abedi, M. A.; Martire, D. E. J. Chem. Thermodyn. 1983, 15, 739.
f. Chien, C. F.; Laub, R. J. Bull. Soc. Chim. Beograd 1983, 48, 319.
g. Meyer, E. F.; Baiocchi, F. A. J. Am. Chem. Soc. 1977, 99, 6206.

stationary phase during the chromatographic measurements. Thus, identical activity coefficient values at 333.15 K are obtained if 1.9 mass per cent loss of n-hexadecane is assumed; it can be calculated, under the assumption of carrier gas saturation with the stationary phase, that approximately 14 h at that temperature and at a gas flow rate of 47 mL/min are necessary in order to produce such a loss. Although a complete chromatographic run involving measurements at eleven different temperatures can last as long as 15 h, the column is exposed to lower temperatures during most of that time; bleeding rate at 313.15 and 303.15 K represent only 10 and 4 per cent, respectively, of the value at 333.15 K.

These predictions were semiquantitatively proven in an experiment that consisted in the following successive steps: 1) the retention volume of n-hexane was measured at 293.15 K; 2) the column was kept for 1 h at 313.15 K + 6 h at 333.15 K and the retention measurement at 293.15 was then repeated; 3) the column was maintained for 1 h at 313.15 K + 4 h at 333.15 K, and the retention volume at 293.15 K was measured for the third time. The retention volume suffered drops of 0.8 and 0.5 per cent between the first and the second and between the second and the third measurement, respectively; these differences are slightly smaller than those calculated under the assumption of saturation of the carrier gas with the stationary phase.

An extra argument against the bleeding hypothesis is given by the behaviours of n-hexane and n-heptane in n-octadecane and in n-eicosane, with $\ln \gamma_1^\infty$ against $1/T$ plots that show a minimum at intermediate temperatures. These two stationary phases are appreciably less volatile than n-hexadecane, and Olsson et al [17] demonstrated that 40 h at 333.15 K and at a gas flow rate of 41 mL/min are necessary to evaporate 2.1 mass per cent of the n-octadecane contained in a packed column.

The conclusions that can be drawn from the precedent paragraphs is that our data are not the result of some experimental or calculation artifice, and that they represent the true effect of temperature on the infinite dilution activity coefficients. It is probably pertinent to remember that McGlashan and collaborators made clear that the differences between their experimental and calculated (by means of their equations (13a-c) activity coefficients grow markedly with increasing dilution.

The calorimetric enthalpies of mixing are generally expressed as analytical functions of the mixtures composition (equation of Redlich-Kister or analogous); the partial molar excess enthalpies of mixing at infinite dilution can be calculated by using these functions, and compared with chromatographic results. This type of comparison is affected by a series of restrictions. First, there are no calorimetric data for highly diluted solutions; the lower n-hexane mole fractions in the study of its mixtures with n-hexadecane were 0.3117 (McGlashan and Morcon [1], at 293.15 K), 0.1467 (Holleman [18], at 313.15 K), 0.3011 (Larkin et al [19], at 298.15 K) and approximately 0.17 (Patterson et al [20], at 298.15 K). In the second place, very accurate solute vapour pressure and second virial coefficient data are needed in the chromatographic method; other sources of error include the neglecting of carrier gas solubility in the stationary phase and the approximation $\bar{v}_1^\infty = v_1$. Thirdly, although Clarke and Glew method is founded

Table 3. Comparison of Partial Molar Excess Enthalpies and Heat Capacities at 298.15 K in n-Hexadecane Obtained by Chromatography and by Calorimetry.

SOLUTE	Gas Chromatography		Calorimetry	
	$\Delta \bar{H}^{e,\infty}$	$-\Delta \bar{C}_p^{e,\infty}$	$\Delta \bar{H}^{e,\infty}$	$-\Delta \bar{C}_p^{e,\infty}$
	J.mol ⁻¹	J.mol ⁻¹ .K ⁻¹	J.mol ⁻¹	J.mol ⁻¹ .K ⁻¹
n-Hexane	359	31	410 ^a 356 ^b 464 ^c 447 ^d	15 (293.15 K) ^e
n-Heptane	231	15	410 ^f	
Cyclohexane	1322	23	1569 ^g 1674 ^c	27 ^h
Benzene	3226	46	3414 ^g	24 (310.65 K) ⁱ
Carbon Tetrachloride	1564	34		18 (293.15 K) ⁱ

a. From reference 1.

b. From reference 20.

c. From reference 19.

d. Fenby, D. V.; Scott, R. L. Int. DATA Ser., Ser. A 1975, 24.

e. Trejo Rodriguez, A.; Patterson, D. J. Chem. Soc. Faraday Trans. II 1982, 78, 491.

f. Barbe, M.; Patterson, D. J. Solution Chem. 1980, 9, 753.

g. Snow, R. L.; Ott, J. B.; Goates, J. R.; Marsh, K. N.; O'Shea, S.; Stokes, R. H. J. Chem. Thermodyn. 1986, 18, 107.

h. Bhattacharayya, S. N.; Patterson, D. J. Phys. Chem. 1979, 83, 2979.

i. Trejo Rodriguez, A.; Patterson, D. J. Chem. Soc. Faraday Trans. II 1982, 78, 917.

on solid theoretical basis, there is not as yet an universally accepted method to fit free energy data to some reasonable and convenient function of the temperature. Finally, gas chromatographic $\Delta \bar{H}^e, \infty$ data are of poor precision, as indicated by the standard deviations in Table 1.

Chromatographic and extrapolated calorimetric results in n-hexadecane at 293.15 K are compared in Table 3. All the chromatographic excess enthalpies are smaller, but in only one case (n-heptane) the relative difference is important; the Table shows that the disagreement between calorimetric results from different laboratories can also be of unexpected importance. The excess heat capacity values obtained by gas chromatography are almost twice as large as the calorimetric values; the exception is cyclohexane, with values that are coincident within experimental error.

In accordance with these results, the effect of the temperature on the infinite dilution excess enthalpy is larger than that predicted on the basis of data at finite concentration, and this has important consequences for the n-alkane mixtures. Thus, while the data of Holleman for the system n-hexane + n-hexadecane indicate that $\Delta \bar{H}^e, \infty$ is a small but still positive value (about 12 J/mol) at 349.15 K, and according with the results of McGlashan and Morcom the value of said parameter becomes negative at 337.15 K, the information gathered in the present paper indicates negative values starting from 311.15 K. On the basis of his own data and of those of McGlashan and Morcom, Holleman stated that "the shape of curves giving heat of mixing as a function of concentration varies from an almost symmetric curve to an S-shape at higher temperatures". To reconcile this image with the information presented in this paper, a very different shape has to be accepted for these curves in the up to now unexplored extreme dilution region; as a matter of fact, the curves should become W-shaped at sufficiently high temperatures. This behaviour, that is probably common to all n-alkane mixtures with appropriate molecular size difference, is worth to be studied by calorimetry. Becker et al [21], for instance, discovered that the enthalpies of solution of halomethanes in aromatic solvents become up to 13 J/mol more negative when the solute mole fraction drops from 2×10^{-3} to 3.6×10^{-5} .

Because of the lack of solute-solute interactions, infinite dilution data are probably the most significant individual data in order to characterize a system. Chromatography is a specially appropriate technique to obtain thermodynamic information within this region, making feasible the detection of interesting trends and promoting investigations by means of techniques of higher precision, accuracy and complexity.

ACKNOWLEDGEMENT

We gratefully acknowledge financial assistance from CONICET (Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas) and from CIC (Comisión de Investigaciones Científicas de la Prov. de Buenos Aires).

REFERENCES

- [1] McGlashan, M.L., Morcom, K.W.- **Trans. Faraday Soc.**, **57**, 581 (1961).
- [2] McGlashan, M.L., Williamson, A.G.- **Trans. Faraday Soc.**, **57**, 588 (1961).
- [3] Conder, J.R., Young, C.L.- **Physicochemical Measurement by Gas Chromatography**. John Wiley & Sons; New York, Chapter 9 (1979).
- [4] Hammers, W.E., de Ligny, C.L.- **J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.**, **12**, 2065 (1974).
- [5] Castells, R.C., Arancibia, E.L., Nardillo, A.M.- **J. Chromatogr.**, **504**, 45 (1990).
- [6] Clarke, E.C.W., Glew, D.N.- **Trans. Faraday Soc.**, **62**, 539 (1966).
- [7] Reference 3, Chapter 2.
- [8] Reference 3, Chapter 8.
- [9] Dreisbach, R.R.- **Adv. Chem. Ser.**, **22** (1959) 29 (1961).
- [10] Orwoll, R.A., Flory, P.J.- **J. Am. Chem. Soc.**, **89**, 6814 (1967).
- [11] Abe, A., Flory, P.J.- **J. Am. Chem. Soc.**, **87**, 1838 (1965).
- [12] McGlashan, M.L., Potter, J.B.- **Proc. Roy. Soc. A.**, **267**, 478 (1962).
- [13] Kudchadker, A.P., Alani, G.H., Zwolinski, B.J.- **Chem. Rev.**, **68**, 659 (1968).
- [14] Guggenheim, E.A., Wormald, C.J.- **J. Chem. Phys.**, **42**, 3775 (1965).
- [15] Hudson, G.M., McCoubrey, J.C.- **Trans. Faraday Soc.**, **56**, 761 (1960).
- [16] Dymond, J.H., Cholinski, J.A., Szafranski, A., Wyrzykowska-Stankiewicz, D.W. **Fluid Phase Equil.**, **27**, 1 (1986).
- [17] Olsson, A.M., Mathiasson, L., Jönson, J.A., Haraldson, L.- **J. Chromatogr.**, **128**, 35 (1976).
- [18] Holleman, T.- **Physica**, **31**, 49 (1965).
- [19] Larkin, J.A., Fenby, D.V., Gilman, T.S., Scott, R.L.- **J. Phys. Chem.**, **70**, 1959 (1966).
- [20] Lam, V.T., Picker, P., Patterson, D., Tancrede, P.- **J. Chem. Soc. Faraday Trans. II**, **70**, 1465 (1974).
- [21] Becker, F., Braun, G., Steiger, A.- **J. Chem. Thermodyn.**, **13**, 833 (1981).

VELOCIDAD DE EVAPORACION DE LA FASE LIQUIDA DURANTE EL PROCESO DE SECADO DE LIGANTES OLEORRESINOSOS EMULSIONADOS

J.J. Caprari*, O. Slutzky y P.L. Pessi

SUMMARY

The evaporation rate of the liquid phase was determined for two oleoresinous emulsions and also for the same liquid phase without resin.

The results obtained, were expressed as per cent of liquid phase evaporated as a function of time and compared with those obtained with solvent based varnishes elaborated with the same resinous material.

Drying and film formation mechanisms of the oleoresinous emulsions (30 μ m thickness) were studied by means of a microphotographic process.

Black and white photographs were obtained by transparency, using a Leitz Dialux 20 EB microscope and a Kodak Plus X-Pan 125 ASA film. The process was observed along a period of 70 minutes, necessary to obtain a completely coalesced emulsion.

INTRODUCCION

Los diferentes tipos de pinturas base acuosa (de ligante soluble, de ligante dispersable y de ligante diluible) tienen en común agua como principal componente volátil.

El agua tiene como ventaja el bajo costo, la no inflamabilidad, la ausencia de olor y no ser tóxica. Tiene a su vez varias desventajas o limitaciones para su empleo en pinturas, ya que es difícil ajustar las condiciones de humectación de la superficie, nivelación y secado de la película etc., al depender de un componente volátil principal que se incluye en alta proporción y de agentes coalescentes en pequeña cantidad que ayudan en el proceso de formación de la película. Ello implica realizar estudios para obtener la mezcla ideal. En cambio en las pinturas base solvente hay una gran cantidad de disolventes y diluyentes a seleccionar,

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

con una amplia variedad de composiciones y rangos de punto de ebullición que permiten ajustar las propiedades de aplicación [1].

Como consecuencia del empleo de agua varía el mecanismo de secado y de formación de la película, ya que en las pinturas convencionales, las cadenas del material polimérico están rodeadas de una solución de disolvente y plastificante que las mantiene separadas al estado líquido. Luego de la aplicación, la evaporación del disolvente produce una contracción lenta del sistema, acerca las cadenas del polímero entre sí, transformándose en una película compacta [2].

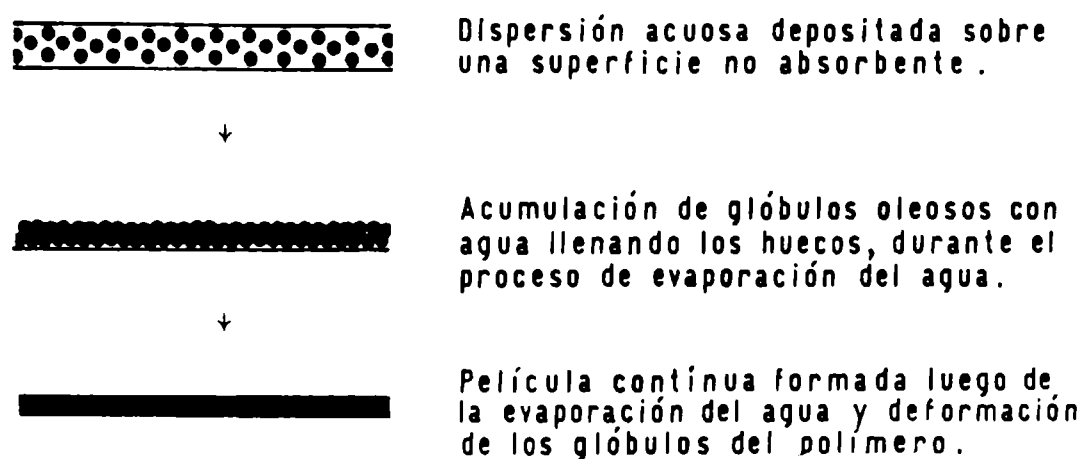
El mecanismo de formación de la película es de mayor complejidad en el caso de las emulsiones, ya que la dispersión del ligante oleorresinoso está formada por una fase polimérica en forma de microesferas dispersas en un medio líquido, lo que lo transforma en un sistema molecularmente heterogéneo. Cuando dicho sistema comienza a perder agua, sea por evaporación o por evaporación-absorción en el caso de sustratos porosos, las micropartículas esféricas del polímero oleorresinoso se van acercando hasta que llegan a tocarse [3].

Para alcanzar una película continua y uniforme, libre de huecos y de baja porosidad, es necesario que se produzca la deformación de las microesferas, lo que implica la existencia de una fuerza de suficiente magnitud como para superar la resistencia al cambio de forma que ellas oponen, dado que los cuerpos adoptan la forma esférica en su estado de mínima energía. La naturaleza del polímero determina la magnitud de la fuerza necesaria para que ocurra la transformación en una película continua, ya que ésta depende de su tendencia a la deformación. Si dicha tendencia es mínima, la deformación no tiene lugar y se obtiene al final del proceso de evaporación una estructura porosa [4].

El agua ejerce una fuerza capilar que tiende a juntar las microesferas dispersas, desarrollando una presión de gran magnitud respecto del tamaño de las partículas que constituyen el sistema. A medida que el agua se evapora las microesferas se acercan cada vez más y aumenta el valor de esa fuerza capilar hasta el momento en que se tocan. Se hace importante entonces la presencia de los agentes coalescentes, que ayudan a vencer las fuerzas internas de las microesferas, deformándolas y transformando el conjunto en una película continua (Fig. 1).

El proceso descrito **se ve afectado por el tiempo necesario** para que éste se produzca, por la **temperatura ambiente**, por la **viscosidad de la emulsión** y por la **composición** de la fase líquida.

En el presente trabajo se han estudiado comparativamente las velocidades de evaporación de la fase emulsionante de un ligante oleorresinoso empleado en pinturas al agua y del o de los disolventes orgánicos empleados como fase líquida en ligantes oleorresinosos de similar composición. Se ha realizado una secuencia microfotográfica del secado de una película de emulsión oleorresinosa, correlacionando los diferentes estados que se observan en las fotografías obtenidas con la curva de velocidad de evaporación.



Dispersión acuosa depositada sobre una superficie no absorbente.

Acumulación de glóbulos oleosos con agua llenando los huecos, durante el proceso de evaporación del agua.

Película continua formada luego de la evaporación del agua y deformación de los glóbulos del polímero.

Fig. 1.- Formación de una película continua a partir de una emulsión

PARTE EXPERIMENTAL

Se prepararon dos barnices oleorresinosos destinados a ser empleados en formulaciones de pinturas antiincrustantes cuyo ligante fijo está constituido por aceite de lino blanqueado-ester gum (relación 2:1) copolimerizados y colofonia como material soluble en agua de mar. Ambos componentes se mezclaron de manera de obtener relaciones ligante fijo/ligante soluble 1:1 y 1:3. Con los mismos se elaboraron dos vehículos para pinturas base solvente denominados 1 y 3 respectivamente. Como disolvente se empleó una mezcla de aguarrás mineral-tolueno (50:50).

Empleando el mismo ligante se elaboraron dos vehículos para pinturas emulsionadas, identificados como 11 y 31, usando como mezcla dispersante coalescente la siguiente composición en volumen:

agua (95 %)

hidrocarburos aromáticos de C₉ (4 %)

propilenglicol (1 %)

La emulsión se elaboró por formación "in situ" de jabones de caseína-morfolina-amonio [5].

Para determinar la velocidad de evaporación de la fase líquida se extendió sobre un portaobjeto, dentro de una electrobalanza colocada en un ambiente acondicionado a $20 \pm 1^\circ\text{C}$ y 65 por ciento de humedad relativa, una película de 20-25 μm de espesor del barniz en examen. Los valores obtenidos se expresaron como porcentaje de fase líquida evaporada, en función del tiempo en minutos. Los gráficos se construyeron con los valores promedio de cinco determinaciones.

La secuencia microfotográfica de formación de la película oleorresinosa a partir de la emulsión se obtuvo por transparencia en un microscopio Leitz, Dialux 20 EB, empleando una película KODAK Plus X Pan de 125 ASA y 350 X.

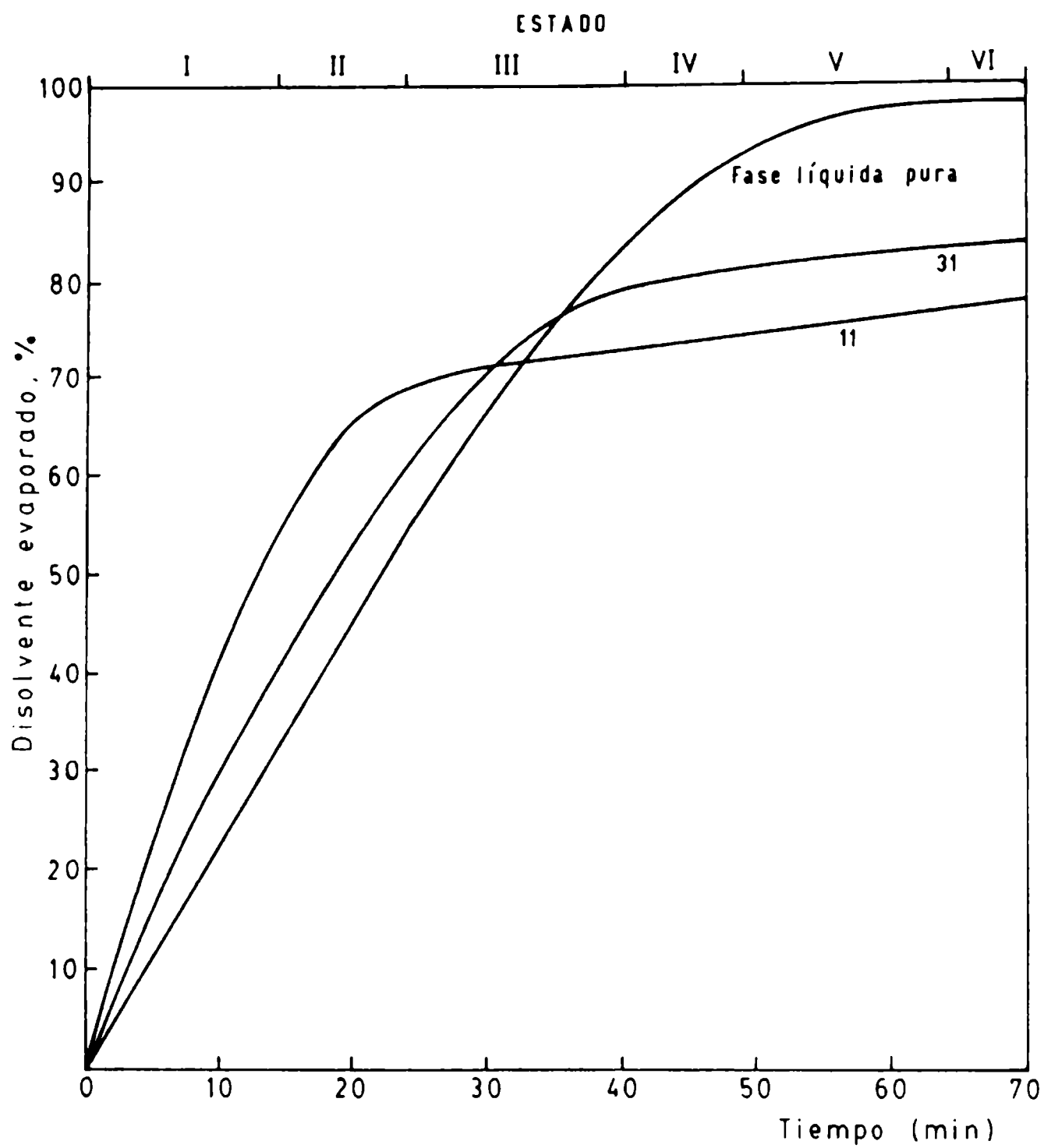


Fig. 2.- Velocidad de evaporación de las emulsiones 11 y 31 y de la fase líquida pura

DISCUSION DE RESULTADOS

Se realizó un estudio del mecanismo de secado de la fase líquida de la emulsión. Los resultados se compararon con aquéllos obtenidos de productos de composición similar elaborados en base a disolventes orgánicos. Se graficaron sólo los primeros setenta minutos del proceso por ser los que realmente importan desde el punto de vista de la interpretación del fenómeno que tiene lugar.

Esto permite estudiar el comportamiento de la fase líquida de la emulsión (agua 95 %-hidrocarburos de C₉ 4 %-propilenglicol 1 % v/v) y de la mezcla de solventes de un barniz convencional (aguarrás mineral 50 %-tolueno 50 % v/v) en "evaporación libre", es decir, sin ninguna resina incorporada o disuelta.

Comparando el comportamiento durante la evaporación de la fase líquida pura (Fig. 2) y de la mezcla disolvente pura (Fig. 3), se puede observar que la primera evapora más lentamente, ya que a los 30 minutos de la misma sólo el 66 % se ha evaporado, mientras que para el mismo lapso lo ha hecho el 82 % de la mezcla disolvente.

A los 50 minutos el total evaporado de ambas mezclas líquidas alcanza al 93 %, lo que permite afirmar que, dentro de los límites de error experimental, toda el agua (94 por ciento en la mezcla) ha sido eliminada, restando un 6 por ciento adicional constituido por disolventes de C₉ y propilenglicol. De allí el comportamiento similar que se puede observar en ambas curvas a partir de ese momento, ya que se puede suponer que las respectivas velocidades de evaporación del remanente de aguarrás mineral-tolueno e hidrocarburos de C₉-propilenglicol son muy cercanas en las mismas condiciones de ensayo [6]. Esto indica que la mezcla coalescente seleccionada es adecuada y cumple efectivamente con su función de ayuda en la formación de la película.

En muchas emulsiones el ligante no endurece totalmente hasta que toda el agua se evapora, momento en que se alcanza el secado al tacto. A medida que disminuye la cantidad de agua en el sistema, comienza a tener influencia la correcta selección de los agentes coalescentes. Estos deben ser productos de baja tensión de vapor (alto punto de ebullición) que se incorporan a la fase líquida para contribuir a la formación de la película, en especial en las últimas etapas del proceso. En consecuencia se obtiene un buen nivelado, aumentando los valores de la resistencia al lavado, la adhesión sobre diversos sustratos y el poder cubritivo. Un exceso de agentes coalescentes afecta la estabilidad en el envase, la facilidad de repintado y el tiempo de secado.

La secuencia de evaporación del disolvente de la emulsión se puede seguir fotográficamente (Fig. 4), lo cual permite relacionar la cantidad de fase líquida evaporada y las características de la emulsión, como así también la inversión de la misma de aceite en agua (O/W) a agua en aceite (W/O) que ocurre durante el secado, aproximadamente a los 35 minutos de comenzado el proceso de evaporación. La secuencia fotográfica permite distinguir seis etapas en la curva de evaporación.

Durante los primeros 15 minutos (etapa I) se produce la evaporación del 40 % del agua que contiene la película, produciéndose la aproximación

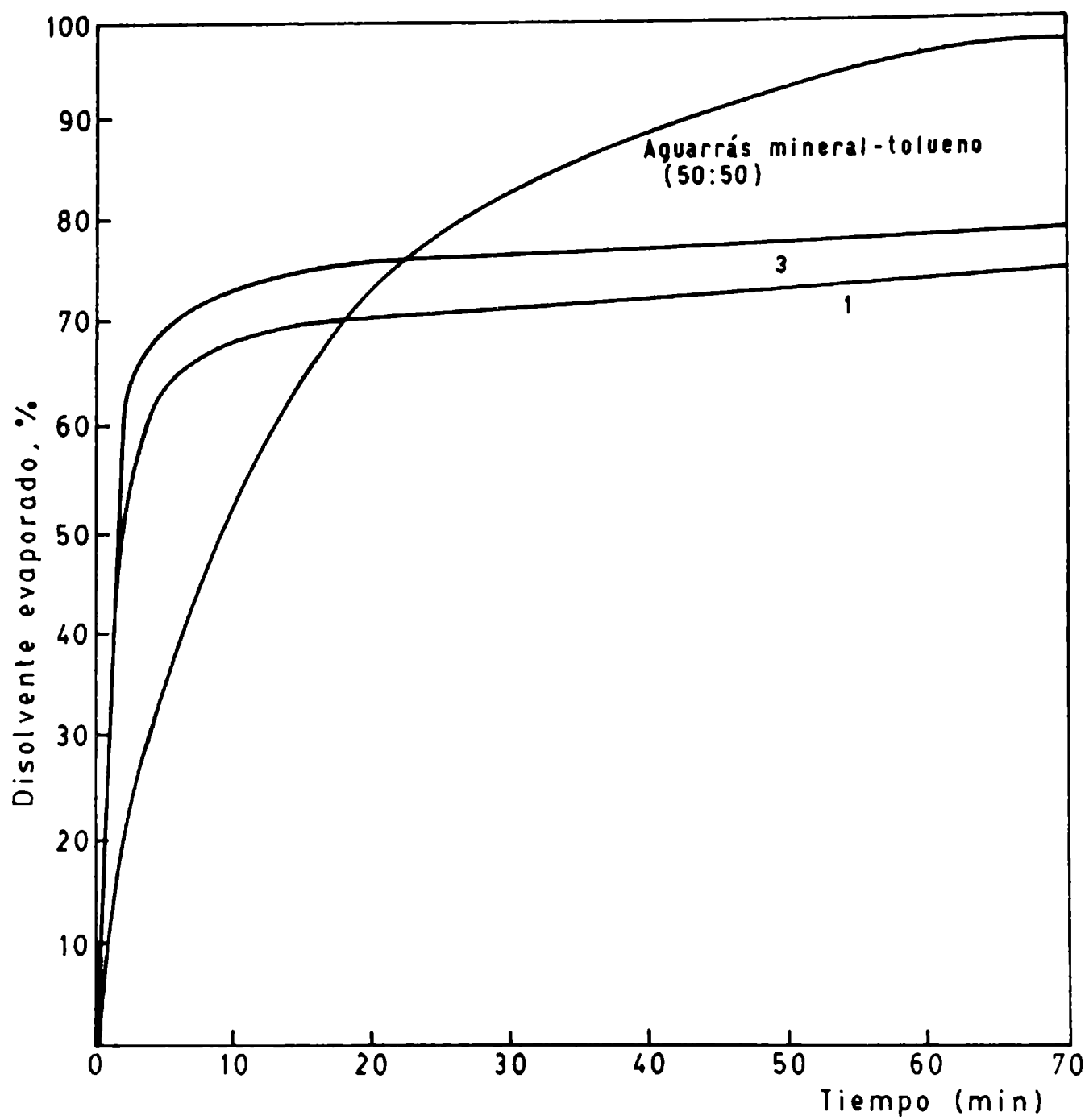


Fig. 3.- Velocidad de evaporación de los barnices 1 y 3 y de la mezcla de disolventes y diluyentes empleada

de los glóbulos aceitosos de la emulsión y su crecimiento por unión con los adyacentes, sean éstos de mayor o de menor tamaño.

Entre los 15 y 25 minutos (etapa II) disminuye la velocidad de evaporación a la mitad (40 % a 22 % aproximadamente), probablemente debido al reordenamiento de las micelas aceitosas, notándose una incipiente inversión de la emulsión de O/W a W/O.

Entre los 25 y los 40 minutos (etapa III), se produce la inversión total de la emulsión al evaporarse el 80 por ciento de agua y comienza a formarse la película. En esta etapa, la acción de los disolventes orgánicos y de los agentes coalescentes adquiere una gran importancia puesto que ellos permiten que la transición de la emulsión de O/W a W/O sea muy lenta, evitándose la rotura de la misma.

La coalescencia de los productos aceitosos remanentes y la formación de la película (etapa IV) se produce entre los 40 y los 50 minutos, apareciendo gran cantidad de glóbulos aceitosos como resultado del agrupamiento de los formados en la etapa anterior, con una fase líquida intersticial de bajo contenido de agua, lo que tiende a facilitar aún más el acercamiento de las partículas entre sí.

Entre los 50 y 65 minutos (etapa V) ya se ha formado la película, observándose la desaparición total del aire incorporado durante la agitación previa a la aplicación, mientras el sistema conserva todavía una pequeña cantidad de fase líquida. Más allá de los 65 minutos (etapa VI) la película está seca al tacto, formando una capa lisa y uniforme.

CONSIDERACIONES FINALES

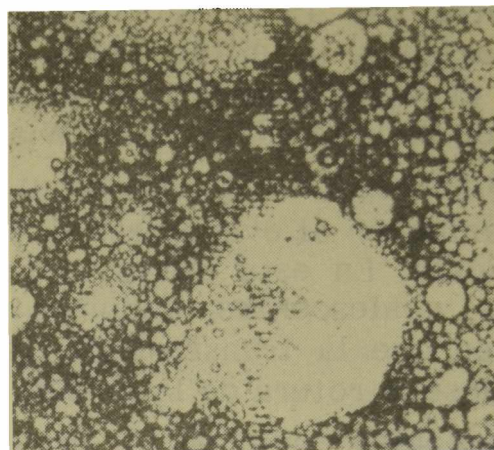
1. La velocidad de evaporación de la fase líquida es mayor para la mezcla solvente orgánico (aguarrás mineral-tolueno 50/50 v/v) que para la mezcla de base acuosa (agua-aromáticos de C₉-propilenglicol 94/5/1 v/v), hasta que se evapora el 93 por ciento; a partir de ese punto las velocidades se igualan.

2. La mezcla coalescente (aromáticos de C₉-propilenglicol 5/1) actúa eficientemente como formadora de película en las proporciones empleadas. Teniendo en cuenta que las emulsiones contenían baja proporción de coloides protectores y de espesantes (ya que parte de ellos se agregan con los pigmentos) y no contenían "buffers" estabilizantes, se puede considerar que tiene buena estabilidad intrínseca, a la que sin duda contribuye la acertada elección de la mezcla coalescente.

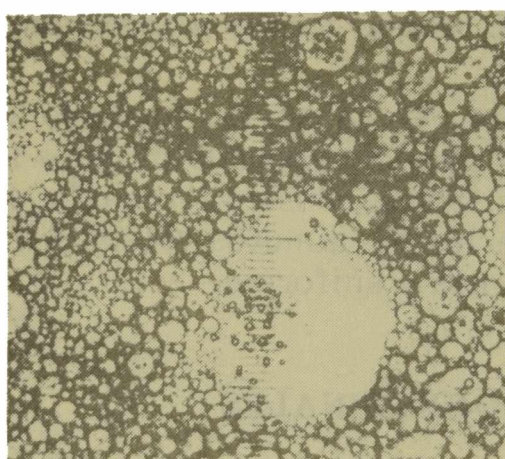
3. El empleo de dicha mezcla coalescente ha permitido un adecuado reordenamiento de las micelas aceitosas, con la consecuente inversión de la emulsión de O/W a W/O en forma lenta, cuando la película es incipiente, evitando la ruptura de la emulsión y contribuyendo con ello a la obtención de una película continua, con adecuadas características de adhesión, nivelación y flexibilidad.



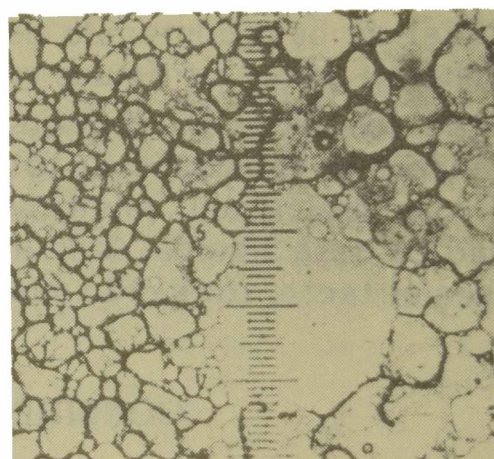
ETAPA I



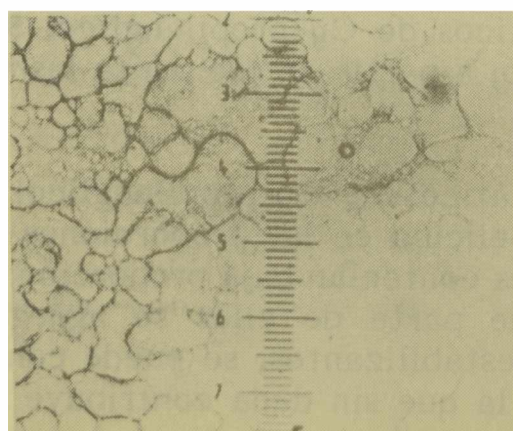
ETAPA II



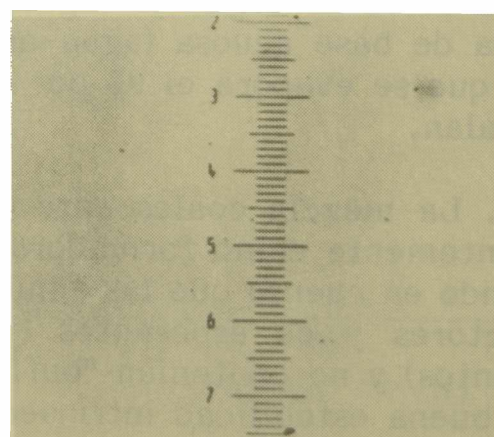
ETAPA III



ETAPA IV



ETAPA V



ETAPA VI

Fig. 4.- Secuencia microfotográfica de las etapas de secado de la emulsión oleorresinosa 31

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CIC) y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por la contribución económica que ha permitido el desarrollo de este trabajo.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Martens, Ch. R.- **Emulsion and Water Soluble Paints and Coatings.** Reinhold Publ. Corp. New York (1964).
- [2] Gaynes, N.I.- **Formulation of Organic Coatings.** Van Nostrand Co., New Jersey (1967).
- [3] Brown, G.L.- **J. Polymer Science**, 22: 423-434 (1956).
- [4] Brown, G.L.- **Resin Review**, 9 (1): 19-26 (1959).
- [5] Caprari, J.J., Slutzky, O.- **Proc. 10th International Congress on Metallic Corrosion**, Madras, India, 2, Session 6: 1133-1138 (1987).
- [6] Marsden, C., Symour, M.- **Solvents Guide.** Londres, Interscience Publishers Co. (1963).

EVALUACION DE PROPIEDADES DE PIEZAS DE ALUMINIO ANODIZADO MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUIMICA

S. Real*, J. Vilche y C. Gervasi*****

SUMMARY

Al 99.99 % and Al-0.4 % Mn specimens were anodically oxidized in a boric acid-borate solution (pH 7.4, 20°C). The electronic properties of the thin oxide films were investigated using electrochemical impedance spectroscopy in the potential range $-0.20 \text{ V} \leq E \leq 1.13 \text{ V}$. The impedance of the system is characterized by two capacitive contributions in the frequency range $10^{-2} \text{ Hz} \leq f \leq 5 \times 10^4 \text{ Hz}$. The dynamic characteristics of the electrochemical system are discussed in terms of a model which accounts for the presence of space charge and surface states effects.

INTRODUCCION

Una extensa literatura cubre los diferentes aspectos de la oxidación anódica del aluminio y sus aleaciones, considerando fundamentalmente la cinética de crecimiento, la estructura, la morfología y las propiedades fisicoquímicas de los óxidos anódicos. La aplicación creciente de estas películas en la industria electrónica plantea requerimientos específicos respecto al estudio de sus propiedades electrofísicas (características dieléctricas, conducción, etc.), las cuales han recibido considerablemente menor atención.

La aproximación convencional al estudio de la conducción electrónica en películas dieléctricas delgadas y de los óxidos de aluminio en particular, se basa en el ajuste de las relaciones corriente potencial experimentales según mecanismos clásicos, tales como el transporte de electrones por efecto túnel, la emisión Schottky o Poole-Frenkel, y la corriente del espacio de carga [1,2]. Sin embargo, la estructura amorfa de estos óxidos anódicos, el

* Sección Corrosión II (INIFTA) y Miembro de la Carrera de Personal de Apoyo del CONICET.

** Sección Corrosión II (INIFTA) y Miembro de la Carrera del Investigador Científico del CONICET.

*** Miembro de la Carrera del Investigador Científico de la CIC.

gradiente de composición química en profundidad dentro de la película y la influencia de los estados superficiales, plantean que la validez de algunas suposiciones teóricas sea cuestionable en el modelado de las propiedades electrónicas.

Trabajos recientes han brindado información sobre las propiedades electrónicas de óxidos anódicos en aleaciones binarias Al-Mn a partir de estudios de electroluminiscencia [3] y fotoexcitación láser [4].

En este trabajo se explora la posibilidad de utilizar espectroscopía de impedancia electroquímica para el estudio de estos compuestos superficiales, en un intento de ganar conocimiento en referencia a las reacciones de transferencia electrónica en estos óxidos anódicos.

PARTE EXPERIMENTAL

Los ensayos se llevaron a cabo con electrodos de Al policristalino (pureza 99,99 %) y de aleación Al-0,4 %Mn ($1,31 \text{ cm}^2$ de área geométrica) anodizados en solución $0,5 \text{ M H}_3\text{BO}_3 + 0,05 \text{ M Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (pH 7,4) a 20°C . Los electrodos, previamente pulidos con alúmina de granulometría 0,3-0,1 μm , fueron sometidos a un barrido anódico de potencial a velocidad $0,5 \text{ mV/s}$ desde el valor a circuito abierto hasta el potencial de formación $E_f = 1,130 \text{ V}$ al cual se potenciostató durante 2 horas. A partir de este nivel de polarización y con escalones de 200 mV en sentido de potenciales más negativos se realizaron medidas del espectro de impedancia a cada valor del potencial aplicado. Se empleó un analizador de respuesta de frecuencia (Solartron 1250) e interfase electroquímica (Solartron 1186) controlados externamente por una computadora (Apple IIe).

El potencial del electrodo de trabajo fue medido respecto a un electrodo de referencia de $\text{Hg/Hg}_2\text{SO}_4$, $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{sat})$ al cual se refieren todos los potenciales en el texto. Este último estaba separado del compartimento central de la celda por diafragmas de vidrio y conectado en paralelo a una sonda de Pt mediante un capacitor de $10 \mu\text{F}$ para reducir errores por corrimiento de fase en las medidas a altas frecuencias. Una amplitud de perturbación $\Delta E = 10 \text{ mV}$ fue utilizada en el intervalo de frecuencias estudiado $10^{-2} \text{ Hz} \leq f \leq 5 \cdot 10^4 \text{ Hz}$.

RESULTADOS Y DISCUSION

El comportamiento electroquímico y la estructura de las películas anódicas obtenidas en las condiciones del trabajo, particularmente en lo que respecta al tipo de electrolito y temperatura de operación, han sido extensamente estudiados [5,6]. Se produce así una capa de óxido de naturaleza barrera que exhibe mínima disolución en el medio electrolítico y evita entonces la formación de una estructura porosa externa. De este modo el espesor de la película barrera permanece prácticamente constante al fijar el potencial máximo de formación. Las características de semiconducción

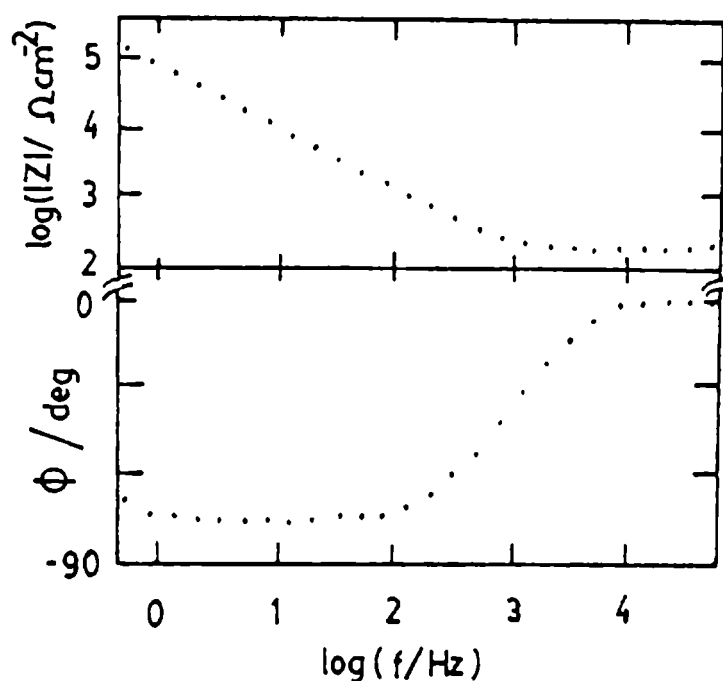


Figura 1.- Diagrama de impedancia para el sistema
Al-0,4 % Mn/0,5 M H_3BO_3 + 0,05 M $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$
 $E = 1,13 \text{ V} - T = 20^\circ\text{C}$

en películas barrera electroformadas sobre electrodos de Al han sido estudiadas mediante técnicas de elipsometría e impedancia [8], en tanto que para las combinaciones electrodo/electrolito ensayadas en el presente trabajo los voltagramas de fotocorriente han mostrado las clásicas características de un semiconductor dopado [4].

La Fig. 1 muestra un diagrama de impedancia típico del sistema. La estabilidad observada en el tiempo y la reproducibilidad del espectro a potenciales constantes, revelan que la formación de la película pasiva es un proceso altamente irreversible. Por lo tanto, el espesor y las propiedades de la capa anódica tienden a permanecer inalterados por el programa de potencial aplicado luego de su formación. Aplicando análisis de cuadrados mínimos no lineales complejos [7], se intentó inicialmente ajustar la respuesta experimental mediante una función de transferencia que involucraba una sola constante de tiempo para la relajación del sistema. El resultado, según se advierte en la Fig. 2, resultó insatisfactorio. Al considerar una segunda constante de tiempo fue posible obtener un buen acuerdo entre los valores observados y el modelo propuesto (Fig. 3).

Se realizó, en consecuencia, un análisis de la función de transferencia encontrada para describir la respuesta de impedancia en términos del sistema electroquímico que muestra la Fig. 4a.

Como puede observarse el mismo contiene las contribuciones a la impedancia total debidas a la combinación en paralelo de la acumulación de portadores de carga en la región interfacial del óxido o espacio de cargas ($C_{ec}R_{ec}$) con la contribución de los estados superficiales ($C_{es}-R_{es}$) en serie con una resistencia óhmica ($R\Omega$). Esta última puede ser medida como el límite a altas frecuencias. La simplificación implícita al no considerar el efecto de la capacidad de la doble capa de Hemholtz (C_{dc}) en la interfase

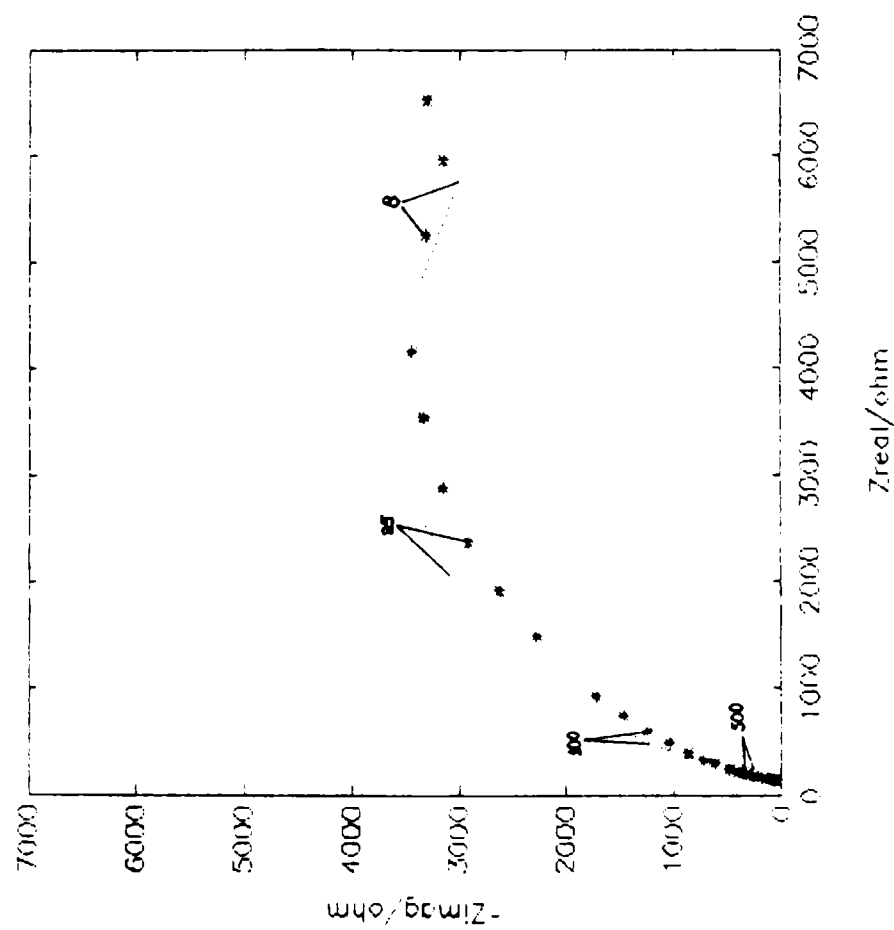


Figura 2.- Diagrama de impedancia en el plano complejo para el sistema en las condiciones de la Fig. 1. La línea de puntos corresponde a un ajuste de la función de

$$\text{transferencia} \quad Z(j\omega) = \frac{P_0 + P_1(j\omega)}{1 + Q_1(j\omega)}$$

Frecuencia en Hz

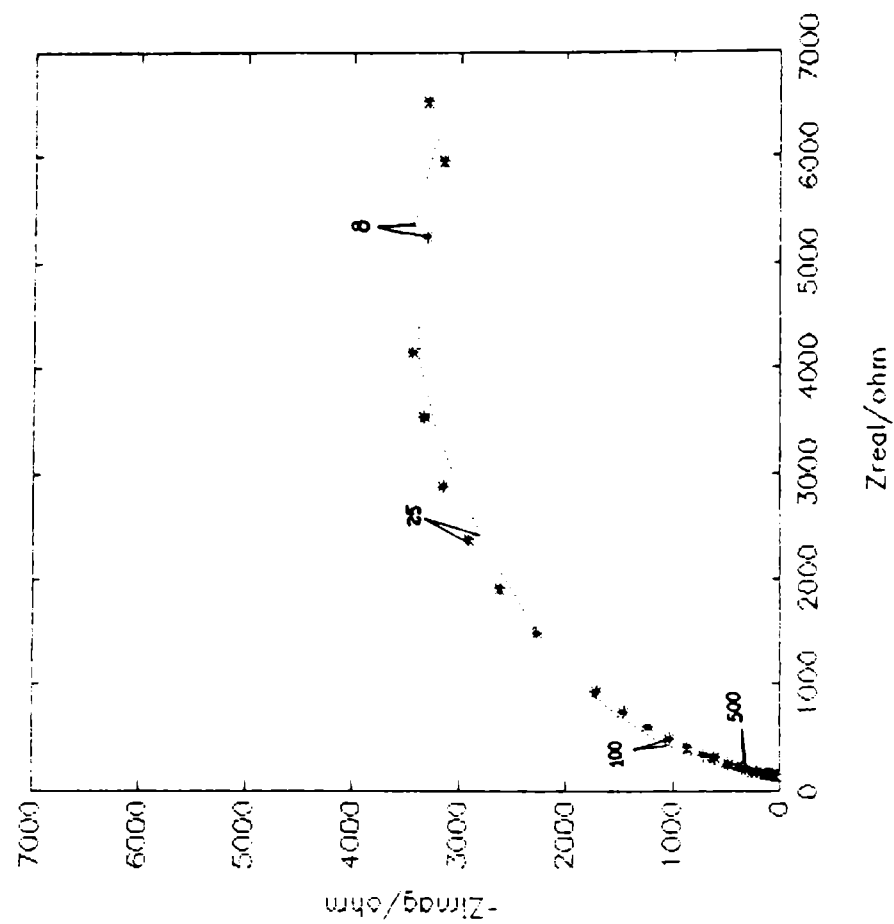


Figura 3.- Diagrama de impedancia en el plano complejo para el sistema en las condiciones de la Fig. 1. La línea de puntos corresponde a un ajuste de la función de

$$\text{transferencia} \quad Z(j\omega) = \frac{P_0 + P_1(j\omega) + P_2(j\omega)^2}{1 + Q_1(j\omega) + Q_2(j\omega)^2}$$

Frecuencia en Hz

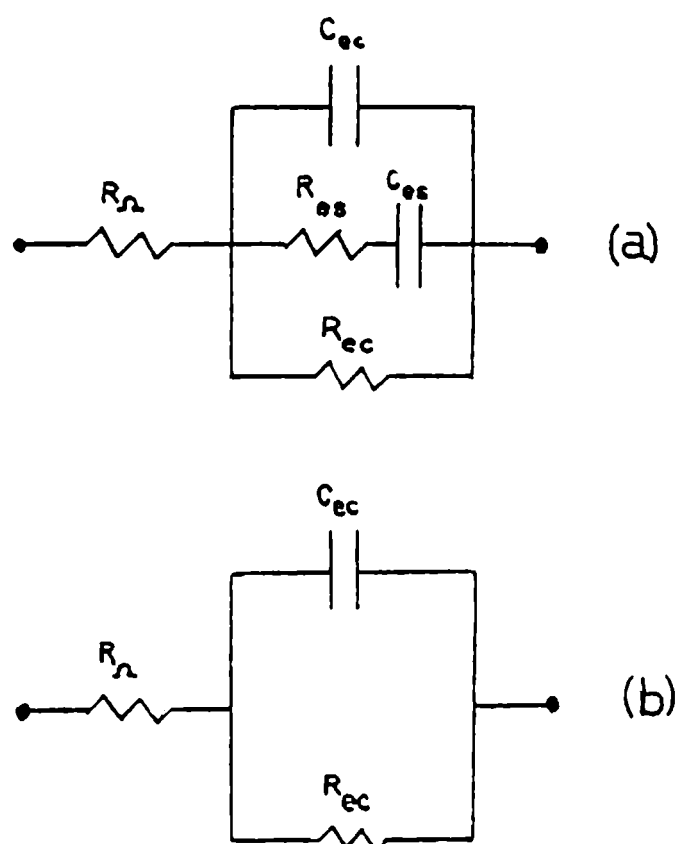


Figura 4

a) Circuito equivalente propuesto.

Significado de los subíndices: ec: espacio de cargas,
es: estados superficiales, Ω : componente óhmica.

b) Circuito equivalente simplificado

semiconductor/electrolito, radica en que la misma es mucho mayor que los valores de C_{ec} y C_{es} . Los datos obtenidos permite estimar que la contribución capacitiva a altas frecuencias está principalmente determinada por la dinámica del espacio de cargas. En consecuencia el sistema electroquímico de la Fig. 4a puede ser simplificado para el ajuste a altas frecuencias en términos del planteado en la Fig. 4b. Así, es factible disminuir la incertidumbre en la estimación de por ej. el potencial de banda plana [9], efectuando el ajuste de C_{ec} y R_{ec} en el plano de admitancias (Fig. 5). Como resultado de este análisis surgen dependencias suaves de los parámetros del sistema en función del potencial aplicado, como muestra la Fig. 6.

En el caso particular de los valores de la capacidad del espacio de cargas a distintos potenciales se puede derivar un gráfico para la relación Mott-Schottky, C_{ec}^{-2} vs E , que exhibe una buena linealidad en el intervalo de potenciales estudiados (Fig. 7). Se advierte que no es posible encontrar una diferencia apreciable entre la respuesta de los electrodos de Al 99,99 y Al-0,4% Mn. A partir de la pendiente del gráfico surge un nivel de concentración de donores $N_D \approx 3 \cdot 10^{19} \text{cm}^{-3}$, que si bien es un orden de magnitud menor que los informados en otros electrolitos [8] está de acuerdo en lo esperable conforme un mecanismo de semiconducción típico. La ordenada al origen del gráfico Mott-Schottky permite calcular un valor para

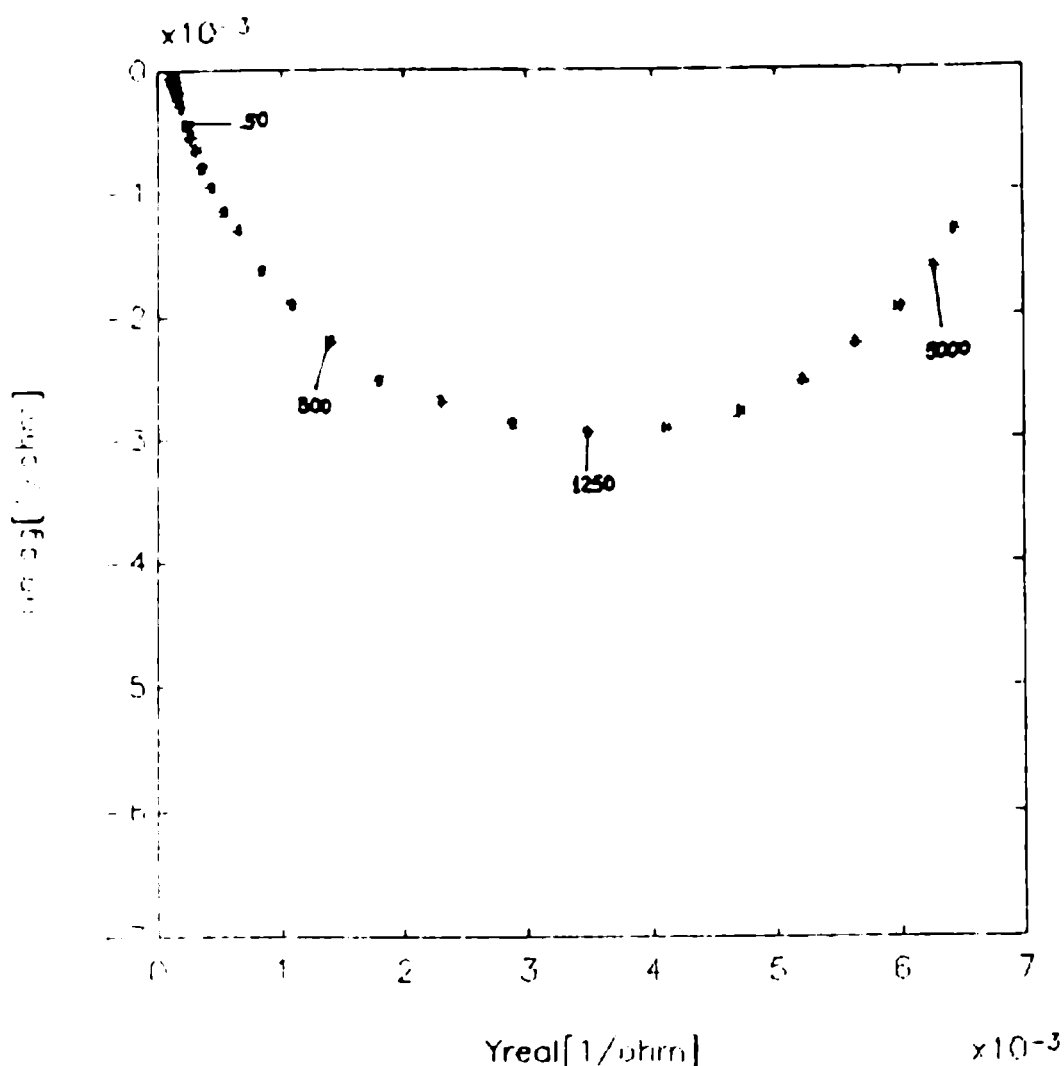


Figura 5.- Diagrama de admitancia en el plano complejo para el sistema en las condiciones de la Fig. 1. La línea de puntos corresponde a un ajuste de la función de transferencia

$$Y(j\omega) = \frac{P_0 + P_1(j\omega) + P_2(j\omega)^2}{1 + Q_1(j\omega) + Q_2(j\omega)^2}$$

Frecuencia en Hz

el potencial de banda plana cercano a -4,5 V para ambos materiales de electrodo, en excelente concordancia con el valor obtenido para el potencial al cual la intensidad de la fotocorriente se anula en experiencias realizadas con iguales materiales de electrodo y solución electrolítica [4]. Por otro lado, el hecho de que el potencial de banda plana sea independiente de la composición de la aleación está de acuerdo también, con lo informado en medidas recientes respecto al potencial de establecimiento de la fotocorriente y su independencia con la composición de distintas aleaciones comerciales de Al [10].

La incorporación del Mn en películas de óxido anódico formadas en aleaciones binarias Al-Mn ha sido establecida a partir de un considerable incremento de la intensidad del espectro de electroluminiscencia respecto a las muestras de Al 99,99. La influencia del Mn es similar a la producida en otros fósforos sólidos a través de una inyección de cargas [3]. Sin embargo

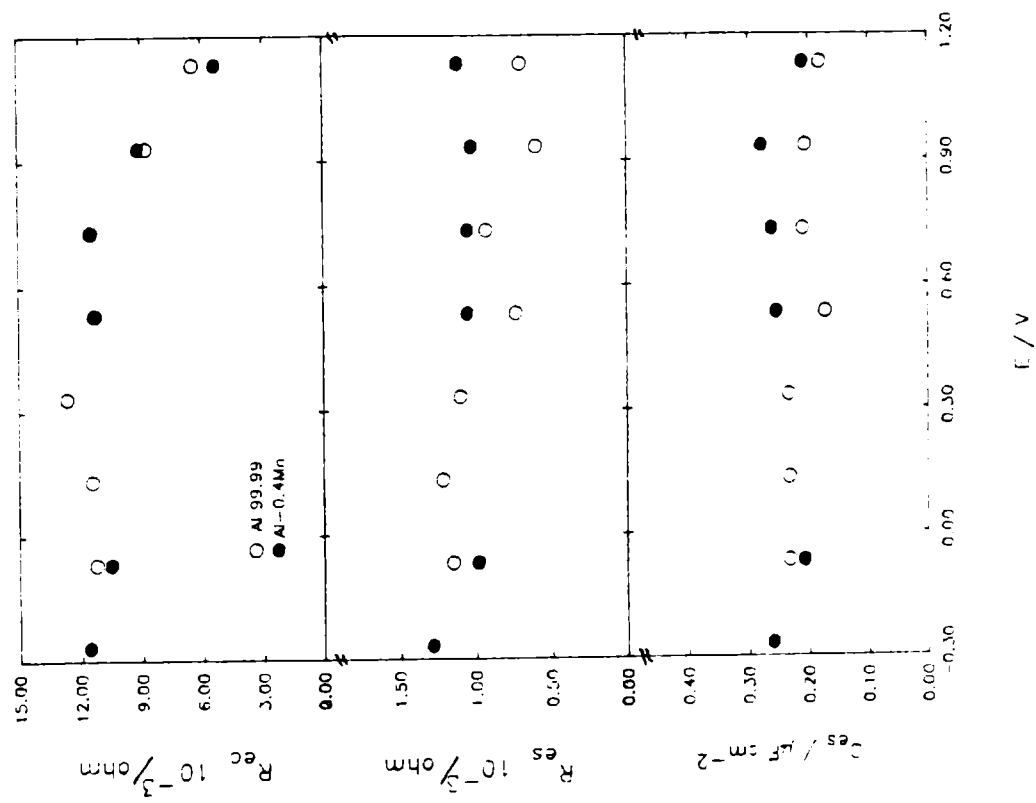


Figura 6.- Variación de los parámetros ajustados para el circuito en la Fig. 4a con el potencial aplicado para electrodos de Al 99,99 % y Al-0,4%Mn.

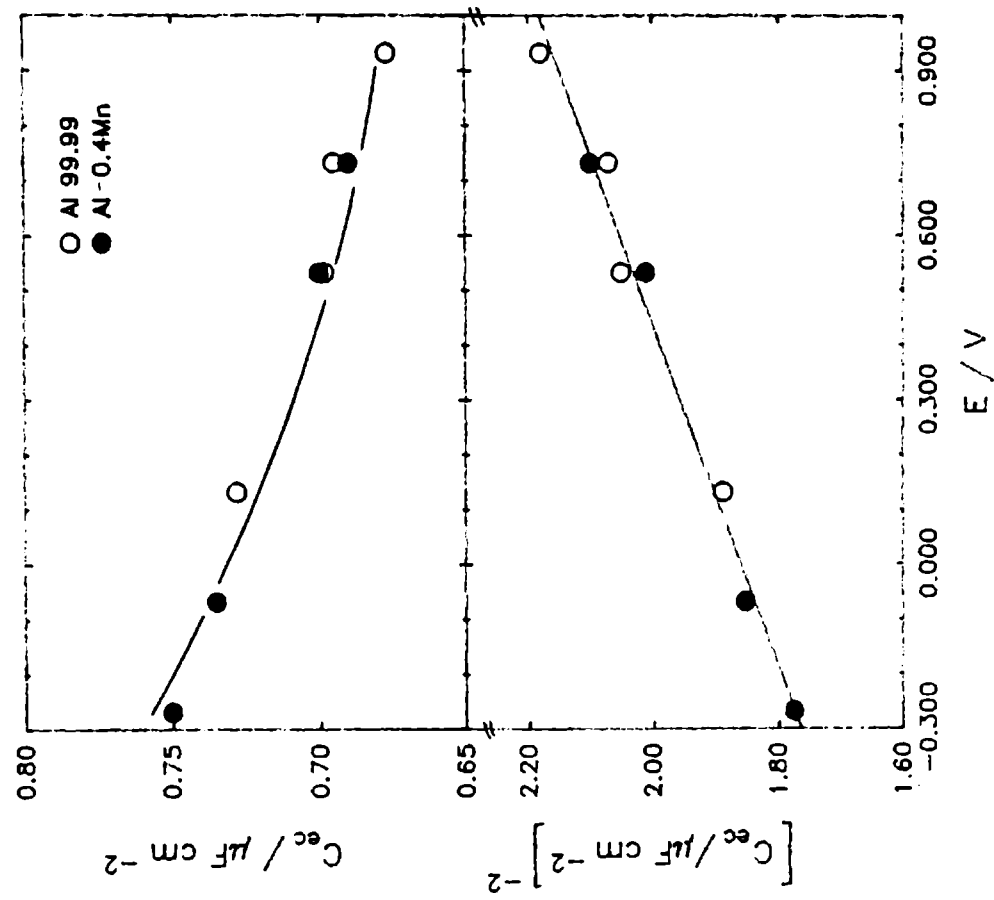


Figura 7.- Variación de la capacidad del espacio de cargas con el potencial aplicado y gráfico de Mott-Schottky para electrodos de Al-99,99% y Al-0,4% Mn.

el efecto de la incorporación de estas especies no afecta las propiedades electrónicas de estos óxidos anódicos tal como sugieren los resultados de las medidas de impedancia y en concordancia con los datos por fotoexcitación láser. La acumulación de un espacio de cargas en la alumina anódica que exhibe un carácter amorfo está directamente relacionada con los procesos electroquímicos que tienen lugar en la interfase óxido/solución [11]. El espacio de cargas puede asociarse con defectos generados en un óxido cuya estequiometría es dependiente de la profundidad dentro de la película y por lo tanto ligado a su estructura. El campo eléctrico en el óxido resulta de la superposición del campo aplicado y de aquel del espacio de cargas de modo que la respuesta de las medidas de impedancia reflejan la dependencia de la condición fijada para el nivel de polarización.

CONCLUSIONES

1. La espectroscopía de impedancia electroquímica puede considerarse una técnica adecuada para caracterizar las propiedades electrónicas de los óxidos anódicos de Al, y los resultados guardan una buena correspondencia con los obtenidos por otras técnicas.

2. El nivel de dopantes en el material y el potencial de banda plana en estos materiales no se ven particularmente afectados por la composición del sustrato metálico base.

3. La extensión del estudio a intervalos más amplios de potencial y a diferentes condiciones de pretratamiento de la superficie del electrodo, particularmente en lo que respecta a su influencia sobre la densidad de posibles estados superficiales, permitiría tener mejor información respecto a características y propiedades de los óxidos anódicos de aluminio y su comportamiento en diferentes soluciones electrolíticas.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CIC) y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por el apoyo económico brindado para la realización de este trabajo.

REFERENCIAS

- [1] Lazarev, V.B., Krasow, V.G., Shaplygin, I.S.- **Conductivity of Oxides and Thin Films Systems**, Nanca, Moscow (1979).
- [2] Simmons, J.G.- **Handbook of Thin Film Technology.**, L.I. Maissel y R. Glang Eds., Mc Graw Hill, NY (1970).
- [3] Gervasi, C.A., Juanto, S., Vilche, J.R., Arvía, A.J.- **J. Electrochem.**

- Soc. 136**, 2728 (1989).
- [4] Juanto, S., Gervasi, C.A., Vilche, J.R., Rieger, H.J., Plieth, W.- Ext. Abstr. N° 206, **177th Meeting of TES, Montreal**, p. 308, 6-11 May (1990).
 - [5] Takahashi, H., Nagayama, M.- **Electrochim. Acta** **23**, 279 (1978).
 - [6] Konno, H., Kobayashi, S., Takahashi, H., Nagayama, M.- **Electrochim. Acta**, **25**, 1667 (1980).
 - [7] Miloco, R.M., Castro, E.B., Real, S.G., Saidman, S.B., Vilche, J.R.- **Materials Science Forum**, 448-451, pp. 417-432 (1989)
 - [8] Tuck, C.D.S.- **TES Meeting, New Orleans L A, P.V. 85-3**, oct. 7-12 (1984).
 - [9] Dutoit, E.C., Van Meirhaeghe, R.L., Cardon, F., Gomes, W.P.- **Ber. Bunsenges Phys. Chem.**, **79**, 1206 (1975).
 - [10] Menezes, S., Haak, R., Hagen, G., Kendig, M.- **J. Electrochem. Soc.**, **136**, 1884 (1989).
 - [11] Despec, A., Varkhutik, V.P.- En: **Modern Aspects of Electrochemistry**, Vol. 10 (J.O'M. Bockris, R.E. White and B.E. Conway, Eds.), pp 401-503, Plenum Press, N.Y. (1989).

ESTUDIO DE LAS CARACTERISTICAS DE PINTURAS RICAS EN CINC (ZRP) APLICANDO TECNICAS ELECTROQUIMICAS

R.A. Armas*, C.A. Gervasi, A.R. Di Sarli**
S.G. Real*** y J.R. Vilche******

SUMMARY

Two types of zinc rich paints (zinc rich epoxy polyamide and zinc rich ethyl silicate) were studied through AC impedance spectra and rest potential evolutions with time when immersed in artificial sea water. Pigment volume concentration and coating thickness were varied to determine the adequate values which enable the best protective behaviour.

A discussion made on which the best model is to describe relaxation phenomena of the system. Parameters thus obtained correlate well with the coating deterioration with time.

INTRODUCCION

La relativamente alta resistencia a la corrosión del cinc en diferentes soluciones neutras así como también su capacidad para brindar protección electroquímica a metales menos activos, ha promovido su uso en varias formas para evitar, o al menos retardar, la disolución de aceros en contacto con medios agresivos. Una de estas formas de protección es el empleo de pinturas que contienen un elevado porcentaje de cinc particulado y ligantes orgánicos o inorgánicos. El alto contenido de cinc facilita el contacto eléctrico entre sus partículas y el de éstas con la superficie del sustrato metálico. En consecuencia, cuando el electrolito alcanza la interfase acero/cinc, la disolución de la fracción activa de cinc otorga la protección catódica galvánica del acero. Estos procesos ocurren rápidamente debido a la porosidad del recubrimiento [1-5]. Por otra parte, pequeñas roturas mecánicas de la película de pintura, aún aquéllas que llegan hasta la superficie del sustrato, tampoco ocasionan la corrosión del mismo durante este período.

La acumulación de productos de disolución del cinc, que poseen baja

* CIC y Carrera del Personal de Apoyo del CONICET

** Carrera del Investigador Científico de la CIC

*** Sección Corrosión II (INIFTA) y Carrera del Personal de Apoyo del CONICET

**** Sección Corrosión II (INIFTA) y Carrera del Investigador Científico del CONICET

conductividad eléctrica, provoca la pérdida de los contactos eléctricos mencionados y reducen la superficie libre del resto del recubrimiento aún activo. Así, los productos de corrosión disminuyen la efectividad de la acción galvánica protectora. A partir de este momento comienza otra etapa del proceso de protección, en la cual tanto las propiedades inhibitorias de los iones Zn^{2+} sobre el acero en la base de los poros como las propiedades de barrera del recubrimiento, ganan significación [3,6].

Las pinturas ricas en cinc son usadas en sistemas monocapa para protección temporaria y también en sistemas multicapa diseñados para protección durante largo tiempo.

El presente trabajo intenta proveer mayor información acerca del mecanismo de acción anticorrosiva puesto en juego con este tipo de cubiertas. Se ensayaron dos tipos de "primers" ricos en cinc, epoxi-poliámida y silicato de etilo, a distintos tiempos de inmersión, aplicando diversas técnicas electroquímicas: evolución del potencial a circuito abierto, curvas de polarización estacionarias y espectroscopía de impedancia electroquímica en sistemas metal/polímero rico en cinc/agua de mar artificial. Con el primer tipo de pintura se estudió, además, el efecto de la concentración de pigmento a fin de determinar valores adecuados para lograr la protección más efectiva y duradera.

PARTE EXPERIMENTAL

Preparación de los electrodos

Se emplearon chapas de acero SAE 1020 de 15 x 8 x 0,2 cm, las cuales fueron arenadas al grado SA 2½-3 según la Norma SIS 05 59 00/67, desengrasadas con tolueno y, finalmente recubiertas con las pinturas cuyas formulaciones se indican en la Tabla I, utilizando un extendedor de acero inoxidable.

El tiempo de secado de cada muestra fue de 7 días antes de la iniciación de las experiencias. Durante esta etapa, y a fin de evitar la incorporación de materiales contaminantes sobre las superficies pintadas (particularmente polvo atmosférico), las probetas se colocaron en un desecador, a temperatura controlada ($20 \pm 2^\circ\text{C}$).

El espesor de película seca se midió por corrientes de Foucault, utilizando como referencia una superficie arenada desnuda y patrones de espesor conocido. El valor promedio obtenido fue de 75 μm , salvo para la muestra 4 que fue de 150 μm .

Celdas electroquímicas

Para construir las celdas de polarización se fijaron en cada chapa pintada dos tubos cilíndricos de acrílico transparente (10 cm de longitud y

TABLA I

Composición de las pinturas ensayadas (g/100g)

Componente	Pintura				
	1	2	3	4	5
Epoxi-Poliamida	60,0	40,0	30,0	----	----
Cinc-Silicato de etilo	----	----	----	----	----
Cinc	40,0	60,0	70,0	----	----
Sólidos totales	67,1	77,5	81,9	76,5	76,5
Contenido de cinc en la película de pintura	59,6	77,5	85,5	86,3	86,3

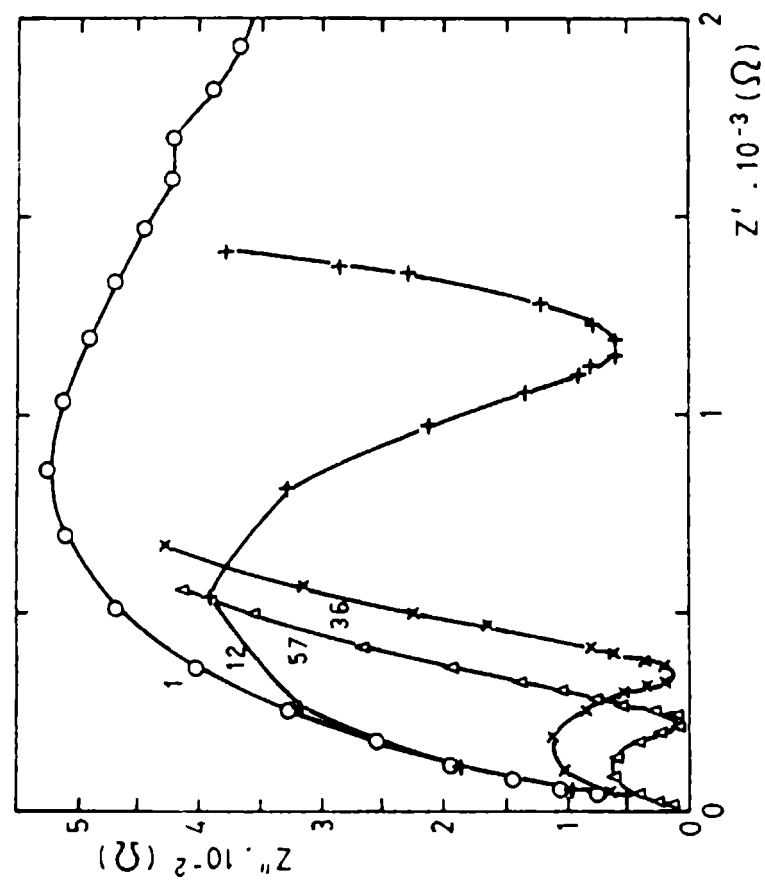


Fig. 1.- Diagramas de Nyquist correspondientes a la muestra 3. El número al lado de cada curva indica el tiempo de inmersión (días)

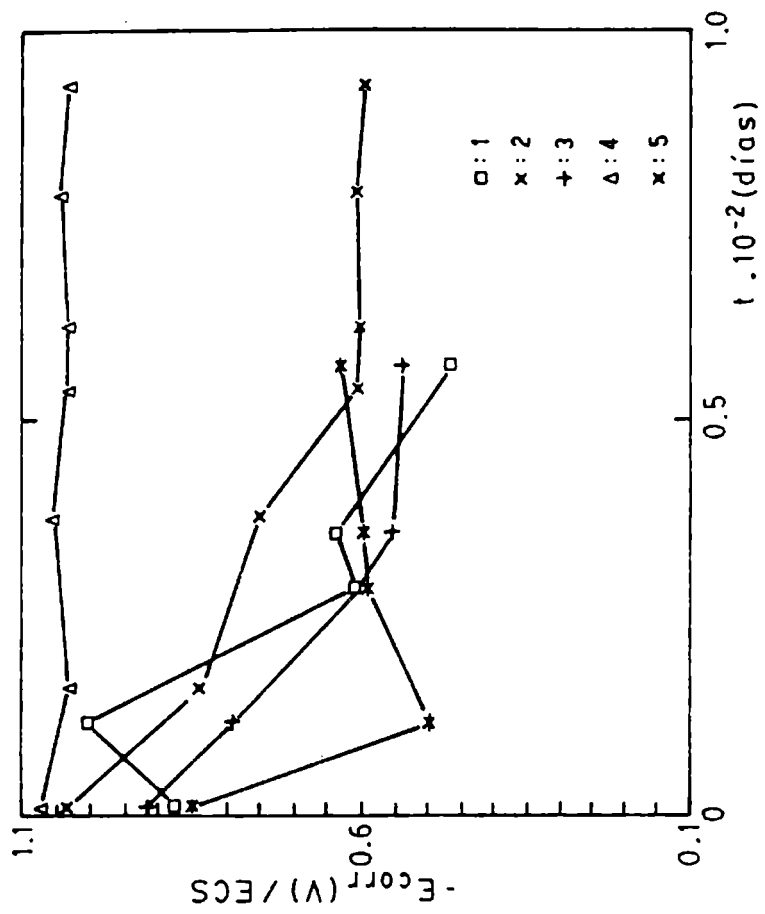


Fig. 2.- Variación del potencial de corrosión (E_{corr}) con el tiempo de inmersión en las cinco muestras ensayadas

4,2 cm de diámetro interno); para la fijación se empleó un adhesivo epoxídico. El área geométrica expuesta para cada probeta fue 13,85 cm².

Como electrodo auxiliar se utilizó una barra de grafito colocada axialmente y como referencia un electrodo de calomel saturado (ECS). Se empleó como electrolito agua de mar artificial preparada según la norma ASTM D-1141/65, con pH 8,2 (similar al del agua de mar no poluida).

Todos los ensayos se realizaron en ambiente a $20 \pm 2^\circ\text{C}$.

Medidas electroquímicas

En las celdas de cada chapa y a diferentes tiempos de inmersión se realizaron las medidas del potencial de corrosión (E_{corr}) con un multímetro digital KEITHLEY Mod. 177 Microvolt. Las medidas de impedancia se llevaron a cabo con un analizador de respuesta de frecuencia (Solartron 1250) acoplado a una interfase electroquímica (Solartron 1186).

RESULTADOS Y DISCUSION

Las partículas de Zn usadas como pigmento en las pinturas ricas en cinc (ZRP) toman parte activa en el proceso de corrosión al disolverse en lugar del material base. La resistencia del proceso faradaico y el potencial de corrosión del sistema metal/pintura rica en cinc son parámetros importantes para establecer la eficiencia de la protección catódica al acero base. Por tal motivo, y como primera etapa de una investigación más extensa y sistemática, la capacidad de ambos tipos de pintura ricas en cinc (base epoxídica y base silicato de etilo) para proteger al acero por acción galvánica fue estudiada en función del tiempo de inmersión en agua de mar artificial, mediante medidas del potencial de corrosión y aplicación de técnicas de polarización y corriente alterna.

La Fig. 1 muestra algunos de los espectros de impedancia de las ZRP, obtenidos a medida que aumenta el tiempo de inmersión. A frecuencias altas se observa en la mayoría de los diagramas un primer semicírculo capacitivo algo aplastado que contiene información sobre el proceso de transferencia de carga en el electrodo (partículas de Zn), y a frecuencias bajas una contribución difusional. Esta última tiende a formar una segunda constante de tiempo capacitiva con el incremento del tiempo de inmersión. La distorsión de los semicírculos capacitivos puede atribuirse a una distribución de constantes de tiempo debido a la alta rugosidad superficial [7] o bien a que el recubrimiento de pinturas ricas en cinc se comporta como un electrodo poroso [8].

La Fig. 2 presenta la variación del potencial de corrosión (E_{corr}) con el tiempo. En general se observa que, con excepción de la muestra 4 (cuyo espesor es de 150 μm), los potenciales aumentan rápidamente desde los valores iniciales -1,07/ -0,9 V/ECS hasta un valor común que es intermedio al de los potenciales del Zn y del Fe. El valor estacionario de los

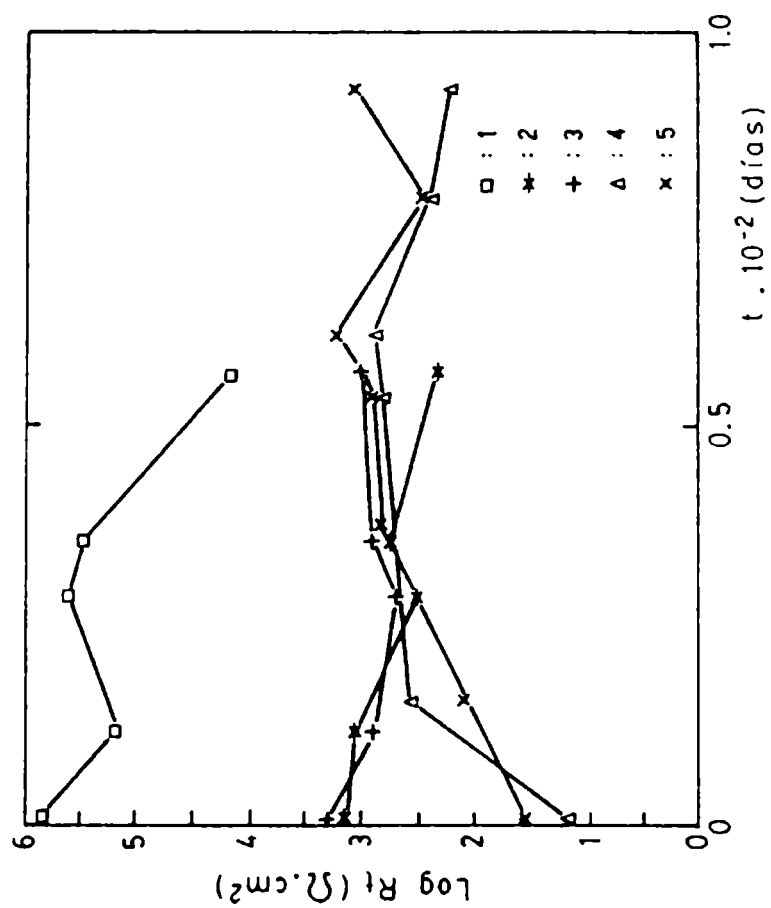


Fig. 3.- Variación de la resistencia de transferencia de carga R_t con el tiempo de inmersión en las cinco muestras ensayadas

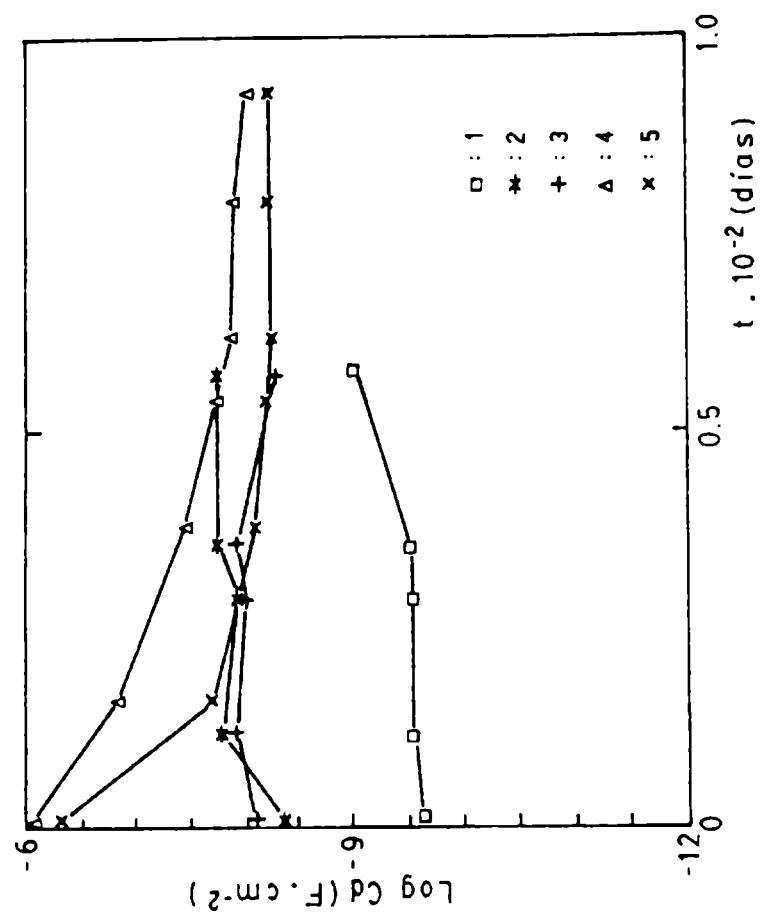


Fig. 4.- Variación de la capacidad dieléctrica interfacial C_d con el tiempo de inmersión en las cinco muestras ensayadas

potenciales de corrosión puede asociarse con el correspondiente a una cupla Fe/óxido de cinc, donde ya no habría protección catódica del acero por la pasivación del material de sacrificio (pigmento Zn).

Los datos experimentales de impedancia se ajustaron mediante la aplicación de algoritmos matemáticos a la función de transferencia correspondiente a un circuito eléctrico equivalente RC paralelo.

Los gráficos de la Fig. 3 señalan el efecto del ligante y del contenido de pigmento sobre los valores de la resistencia de transferencia de carga (R_t) a tiempos de inmersión crecientes. En el caso del ligante epoxídico, pinturas 2 y 3, al poseer una mayor concentración de Zn (60 % y 70 % respectivamente), exhiben valores menores y más estables de R_t (mayor velocidad de corrosión) que la pintura 1, la cual está menos pigmentada (40 % de Zn).

La relativamente poca variación observada en los valores de la resistencia de transferencia de carga y de la capacidad interfacial (C_d) a distintos tiempos de inmersión para las muestras 2 y 3 de pintura epoxídica, se atribuye a que, además del efecto de protección catódica aportado por el pigmento, el ligante retuvo sus buenas propiedades de barrera a la difusión del agua durante el período de ensayo, lo cual conduce a un aumento limitado de la corrosión del pigmento. Por otra parte, el mejor comportamiento dieléctrico observado para la muestra 1 (menor valor de C_d , Fig. 4) implica que la pintura con mayor proporción de ligante (60 % p/p) que de pigmento (40 % de Zn p/p) exhibe R_t más grande, lo cual puede ser atribuido a la menor permeabilidad al agua de la película polimérica. La mayor concentración de ligante que de pigmento, retarda la humectación de la pintura y, por lo tanto, limita aún más el proceso faradaico necesario para que tenga lugar la protección ejercida por la escasa cantidad de pigmento presente. A tiempos largos, sin embargo, el mayor gradiente del gráfico R_t vs tiempo para la muestra 1 es indicativo del deterioro más acelerado de las propiedades protectoras de este recubrimiento.

Independientemente del espesor de película seca, los valores iniciales de R_t correspondientes a las pinturas de silicato de etilo ricas en cinc (muestras 4 y 5, Fig. 3) son menores que para el ligante epoxídico, y varían de manera diferente durante el tiempo de inmersión. La mayor tendencia de las partículas de cinc a corroerse en estas pinturas, comparada con las epoxídicas ricas en cinc, se debe a que al no ser el silicato de etilo un ligante polar humecta con dificultad a las partículas de pigmento. En cambio el ligante epoxídico (polar) constituye un mejor medio dispersante. Esta diferencia explica la mayor porosidad de las películas de silicato de etilo y su mayor actividad como ánodo de sacrificio respecto a las epoxídicas. El aumento inicial de R_t indica la pérdida de actividad del pigmento debido, probablemente, a la pérdida de contacto eléctrico entre partículas y de éstas con el sustrato. El efecto barrera promovido por los productos de corrosión del Zn, sumado a la pasivación de sus partículas, podrían ser características adicionales.

La disminución de la capacidad interfacial (Fig. 4, muestras 4 y 5) sugiere un efecto sellante de la película formada por los productos de corrosión mencionados. Las sales de cinc formadas en el recubrimiento conducen al desarrollo de un "cemento" de silicato de cinc que confiere

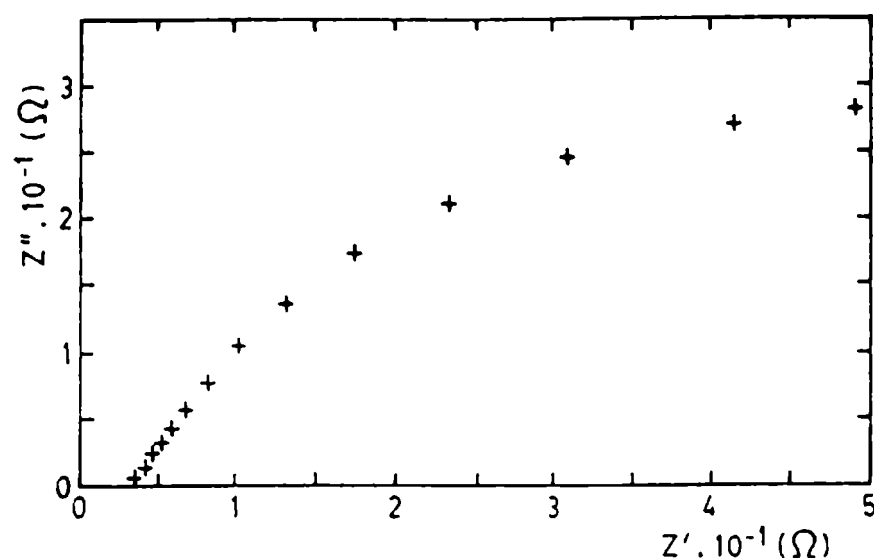


Fig. 5.- Diagrama de Nyquist expandido a las frecuencias más altas para la muestra 4, a los 16 días de inmersión

una protección adicional a la acción de sacrificio del pigmento. En cambio, en las ZRP epoxídicas, las partículas del pigmento conservan su individualidad [9].

En algunos casos de "primers" basados en silicato de etilo, la aparición de un segundo semicírculo capacitivo en el espectro de impedancia podría estar relacionada con la formación de la película de cemento. Sin embargo, en muchos casos el valor de esta constante de tiempo y la correspondiente al proceso de transferencia de carga pueden ser del mismo orden de magnitud, estando representadas en el gráfico por un solo lazo capacitivo donde se solapan ambas contribuciones.

Los altos valores iniciales de la capacidad interfacial de las muestras 4 y 5 ($C_d \approx 10^{-6} - 10^{-7} \text{ F.cm}^{-2}$, Fig. 4) revelan que el recubrimiento actúa como un electrodo metálico desnudo al comienzo del ensayo. Con el tiempo, dichos valores tienden a disminuir debido, probablemente, a que la presencia de la capa de cemento también contribuye a la desconexión eléctrica entre partículas de Zn y el acero base.

La suposición de los dos mecanismos de protección evita una interpretación ambigua de los resultados de impedancia y de la variación del potencial de corrosión en este tipo de recubrimiento.

Los resultados de impedancia guardan una buena correlación con el potencial de corrosión y generan parámetros del sistema que varían coherentemente en función del tiempo de inmersión. Sin embargo, el modelo simplificado propuesto para describir la relajación de los procesos interfaciales no considera las características de electrodo poroso que presentan estas pinturas. Tal consideración surge del valor del ángulo de fase a las frecuencias más altas que, corregido por caída óhmica, está próximo a 50° (Fig. 5). Esta respuesta introduce dudas respecto al modelo utilizado hasta el momento y, por tal motivo, se están ajustando los resultados de impedancia en base a un modelo de electrodo poroso con

geometría cónica, según un circuito equivalente del tipo línea de transmisión, con la intención de reducir la incertidumbre en el cálculo de R_t y C_d e informar además sobre la porosidad del recubrimiento.

Al hecho que el recubrimiento afecta considerablemente la cinética de los procesos de electrodo del Zn disperso en el ligante, podría sumarse que si bien los productos de corrosión del cinc son capaces de interrumpir el circuito eléctrico entre las partículas de pigmento, no pueden detener su disolución activa. Esta se encuentra efectivamente más restringida por las limitaciones de transporte dentro del recubrimiento. Por otra parte, la continua formación de productos de corrosión del Zn es considerada un factor esencial por la influencia que ejerce sobre la duración y eficiencia durante el período de protección parcial aportada por las ZRP.

Se pone de manifiesto que los valores de la resistencia de transferencia de carga (R_t) y de la capacidad interfacial (C_d) deberían ser corregidos teniendo en cuenta el área real de Zn expuesto, ya que su contenido cambia de una formulación a otra. Además, la porosidad de los recubrimientos que utilizan silicato de etilo como ligante es mayor que en el caso de los epoxídicos [9]. No obstante, y dada la imposibilidad de estimar el área real de los electrodos, los resultados son referidos al área geométrica de las muestras.

CONCLUSIONES

1. Los resultados de los ensayos electroquímicos acelerados y no destructivos empleados para evaluar el comportamiento de dos pinturas ricas en cinc mostraron una buena correlación entre sí y con lo observado visualmente.

2. Las medidas de impedancia, que a veces ofrecen dificultades para la correcta determinación de la resistencia de transferencia de carga y, por ende, de la velocidad de corrosión aporta información muy útil sobre los mecanismos y cinética de los procesos existentes en sistemas sustrato metálico/recubrimiento polimérico rico en cinc/medio acuoso.

3. Los resultados obtenidos muestran que la variación de los parámetros estudiados (potencial de corrosión, resistencia de transferencia de carga y capacidad interfacial) y, en consecuencia, la vida útil de la película de pintura, dependen del ligante usado en la formulación. Esto está relacionado con el mecanismo de protección, que es diferente en ambos casos: fundamentalmente por sacrificio del cinc en las epoxídicas y por este efecto más la formación del "film" de cemento en las de silicato de etilo. Esto no excluye que, si bien parece prevalecer la protección catódica, los compuestos del cinc actúen ejerciendo un efecto sellante en los recubrimientos epoxídicos. También debe mencionarse que en el caso de las pinturas de silicato de etilo no se observaron cambios significativos del comportamiento al aumentar el espesor de película seca.

4. Existe un primer período en el cual la protección depende fundamentalmente de un efecto catódico cuya intensidad es función del tipo de ligante y de la concentración de cinc. Luego un segundo período

en el cual la protección es en parte catódica y en parte por bloqueo de los poros del recubrimiento. Finalmente un tercer período en el cual la única protección es por efecto barrera. La relación entre dichos períodos es actualmente objeto de estudios más profundos.

5. Para acumular nuevos y mayores elementos de juicio sobre los mecanismos y cinética de los procesos electroquímicos que gobiernan el comportamiento protector de los recubrimientos ricos en cinc, se están desarrollando investigaciones sobre la influencia de factores tales como otros ligantes, tiempo de dispersión de los pigmentos, concentración de pigmento en volumen, tamaño de partícula, espesor del recubrimiento y preparación superficial del sustrato.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Comisión de Investigaciones Científicas de la Prov. de Buenos Aires (CIC) y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por el apoyo económico brindado para llevar a cabo el presente trabajo de investigación.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Mayne, J.E.O.- **Pigment Handbook**, vol. 3, Ed. Patton, T.C., J. Wiley & Sons, N.Y. (1973).
- [2] Fernández Prini, R., Kapusta, S.- **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, **62**: 92 (1979).
- [3] Ross, T.K., Wolstenholme, J.- **Corros. Sci.**: **17**, 341-351 (1977).
- [4] Hare, C.H., O'Leary, M.J., Wright, S.J.- **Modern Paint and Coatings**, **73(6)**: 30 (1983).
- [5] Mayne, J.E.O., Evans, U.R.- **J. Soc. Chem. Ind.**, **22**: 109-110 (1944).
- [6] Ross, T.K., Lingard, J.- **Trans. Inst. Metal Finish.**, **40**: 186-190 (1983).
- [7] De Levi, R.- **Electrochimica Acta.**, **9**: 1231 (1964).
- [8] Szauer, T., Brandt, A.- **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, **67(1)**, 13-15 (1984).
- [9] Munger, C.G.- **Good Painting Practice, Steel Structures Painting Manual**, Ed. J.D. Keane, Vol. 1, 125 SSPC, Pittsburgh (1982).

DESARROLLO DE UN SISTEMA PARA EL TRATAMIENTO MATEMATICO DE DATOS DE IMPEDANCIA

V. Ambrosi* y A. Di Sarli**

SUMMARY

An electrochemical impedance spectroscopy technique based on an equivalent circuit used for the evaluation of metallic substrate/organic coating/electrolyte systems as well as the importance of each parameter and the way to calculate it is analysed.

It is emphasized that the classical semicircumference in the complex plot, which describes the response of a parallel RC circuit, is not real axis centered. This fact makes necessary to consider the organic film and double layer capacitance as pseudo-capacitances which depend on a fractional power of the frequency.

Starting from mathematical relationships over the total impedance, algorithms to acquire, to storage, to fit and to plot the experimental data together a simulation subroutine were included in a programme alone.

INTRODUCCION

Los recubrimientos orgánicos juegan un papel muy importante como agentes anticorrosivos, no sólo al ejercer un efecto barrera frente a las especies agresivas para el sustrato metálico sino también porque el ligante regula la acción de los pigmentos inhibidores de la corrosión. Sin embargo, los naturales procesos de envejecimiento hacen que las propiedades protectoras de estas cubiertas se vayan perdiendo, especialmente en estructuras enterradas, sumergidas o expuestas a condiciones de alta agresividad atmosférica. El contacto permanente entre el recubrimiento y

*Carrera del Personal de Apoyo de la CIC.

**Miembro de la Carrera del Investigador Científico de la CIC.

el medio que lo rodea favorece la difusión de agua, oxígeno e iones hacia la interfase metal/polímero dando lugar a interacciones de tipo físico, químico y/o electroquímico que limitan la vida útil de la cubierta orgánica, particularmente cuando la formulación o el esquema de pintado elegido no es el más adecuado para la prestación requerida.

Las medidas de impedancia, que consisten en aplicar señales eléctricas de baja amplitud son, en esencia, una técnica transitoria o pseudoestacionaria que proporciona información sin necesidad de que el sistema alcance el estado estacionario, requisito este que se debe cumplir al utilizar métodos basados en corriente continua.

Conviene recordar que los ensayos con corriente continua, usados intensivamente ya que permiten, en primera instancia, determinar los parámetros cinéticos necesarios para calcular la velocidad de corrosión, presentan importantes limitaciones que, en muchos casos, pueden invalidar su empleo. Dentro de esas limitaciones merece destacarse la dificultad o imposibilidad de alcanzar el estado estacionario durante la polarización de un electrodo por fenómenos de adsorción, formación de películas pasivas, procesos difusionales, presencia de caída óhmica significativa, etc. Asimismo, en los ensayos a potencial constante (potenciostáticos) o corriente constante (galvanostáticos) la información que se extrae, respectivamente, de la variación de la corriente o del potencial identifica sólo el proceso más lento puesto en juego por el paso de la corriente.

Es también cuestionable la técnica potenciodinámica porque con ella surge la duda de si se escoge en cada caso la velocidad de barrido correcta. No debe perderse de vista que, frente a una señal eléctrica, los sistemas electroquímicos se comportan de un modo similar a una red de transmisión compuesta por elementos pasivos (resistores, capacitores, inductores), dando una respuesta que es función de la velocidad de variación de la perturbación eléctrica. En consecuencia, la determinación de los parámetros que definen la velocidad de corrosión podría ser, en cierta medida, arbitraria.

Los ensayos con corriente alterna no presentan estas limitaciones. La información que brindan permite deducir la estructura de la red de elementos pasivos, asociados al comportamiento de la compleja interfase metal/recubrimiento/electrolito (MRE), e interpretar su verdadero significado fisicoquímico. La limitación fun-

damental de la técnica está dada por el requerimiento de que las constantes de tiempo de cada uno de los procesos que tienen lugar en dicha interfase estén suficientemente alejadas entre sí para no solaparse en el espectro de impedancias.

El análisis de la dependencia de la impedancia de sistemas MRE con la frecuencia de la perturbación impuesta, permite desarrollar circuitos eléctricos equivalentes para interpretar procesos interfaciales. Como estas medidas son relativamente simples de ejecutar, no destructivas y reproducibles, existe un creciente interés en usarlas para obtener información mecanística y modelos de comportamiento bastante antes que se presenten signos visibles de ataque.

Las soluciones a las cuales son expuestas las muestras contienen iones agresivos con el objeto de simular las condiciones encontradas en usos prácticos. Los ensayos se aceleran aumentando la concentración de estos iones y/o la temperatura con el objeto de adquirir rápidamente información acerca de los parámetros que gobiernan los procesos de corrosión de especies metálicas y/o la degradación de sus recubrimientos bajo diferentes condiciones de exposición.

Los primeros resultados de impedancias medidas a una única frecuencia demostraron que si el estado fisicoquímico de la cubierta protectora es bueno, siempre se obtienen altos valores de las componentes resistivas (R) y reactivas (X), en tanto que dichos valores son bajos en muestras con cubiertas deterioradas (roturas mecánicas, fracturas, ampollamiento, etc.) y corrosión en el sustrato metálico.

Estos ensayos simples permiten comparar el comportamiento de especímenes con diferentes características pero no suministran información acerca de los procesos de electrodo ya que, resultados obtenidos a una sola frecuencia, no pueden ser interpretados en términos de valores de componentes individuales de un circuito eléctrico equivalente. En cambio, las medidas en un amplio intervalo de frecuencias (desde unos pocos mHz hasta decenas de KHz) pueden, al menos teóricamente, proporcionar un examen analítico de procesos interfaciales tales como reacciones químicas y electroquímicas de solvatación, adsorción y/o desorción de intermediarios y productos de reacción, transporte natural o forzado de materia, etc.. Esto se debe a que, ante una perturbación del electrodo con corriente alterna, son puestos en juego sólo aquellos procesos capaces de seguir la alternancia del campo eléctrico.

Por tal motivo, el requerimiento más importante para determinar el preciso significado físico de los parámetros obtenidos es que, como se mencionara precedentemente, las constantes de tiempo de esos procesos estén suficientemente alejadas entre sí como para que el barrido en frecuencias pueda discriminarlas.

La bibliografía consultada revela que a partir de los conceptos desarrollados por Wolstenholme [1], la evaluación de propiedades protectoras de recubrimientos orgánicos por técnicas electroquímicas exhibe marcados progresos. Leidheiser [2] reportó una extensa discusión de los resultados obtenidos con técnicas eléctricas y electroquímicas (capacidad dieléctrica, potencial de corrosión, curvas de polarización) y menciona los espectros de impedancia presentados por Menges y Schneider [3], para aceros recubiertos sumergidos en ácido nítrico y por Kendig y Leidheiser [4] para los mismos sistemas en soluciones de cloruro de sodio. En dichos espectros se muestra, a tiempos de inmersión crecientes, un evidente aumento de la capacidad dieléctrica del recubrimiento, desarrollo de poros y, en algunos casos, fenómenos de corrosión en la interfase metal/polímero.

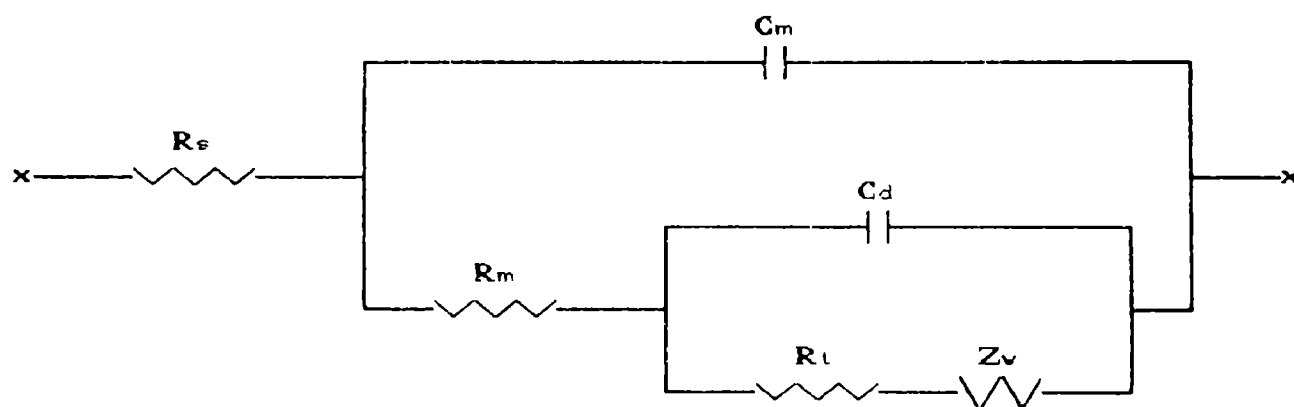


Fig. 1

El análisis de los trabajos publicados por diversos autores [5-14], demuestra que la mayoría de los espectros de impedancia pueden ser interpretados mediante el modelo general de circuito eléctrico equivalente de la Fig. 1, donde R_s , es la resistencia óhmica de la solución; C_m , la capacidad dieléctrica de la membrana; R_m , la resistencia en los poros a la migración iónica; C_d , la capacidad de la doble capa electroquímica en la interfase metal/solución (en la base de los poros o debajo de la membrana); R_t , la resistencia a la trans-

ferencia de cargas en el proceso faradaico de dicha interfase y Z_v es la impedancia difusional (normalmente llamada de Warburg).

Para conocer el valor de los parámetros asociados con cada elemento del modelo de la Fig. 1 es necesario medir la impedancia dentro de un intervalo de frecuencias desde por ej. 10^{-3} hasta 10^5 Hz. Así, al aplicar una señal de baja frecuencia, la resistencia total es $R_s + R_m + R_t + R_v$, donde R_v es la fracción de resistencia difusional correspondiente a dicha frecuencia. Por el contrario, si la frecuencia es suficientemente alta como para despreciar la impedancia de C_m frente a su circuito en paralelo, la resistencia total será R_s . Siguiendo el mismo razonamiento, es posible encontrar las resistencias $R_s + R_m$ y $R_s + R_m + R_t$ a determinadas frecuencias intermedias siempre que las constantes de tiempo $R_m C_m$ y $R_t C_d$ difieran en un factor ≥ 10 [15].

Al determinar los valores de C_m y C_d mediante el modelo matemático, se comprueba que ambas no son constantes sino que dependen de la frecuencia de la señal aplicada. El fenómeno de dispersión de la capacidad en electrodos desnudos ha sido considerado por diversos autores [16,17]. Scheider [18], atribuyó tal conducta a que heterogeneidades en la topografía del electrodo originarían líneas de corriente paralelas a la superficie del mismo; sugiere por ello reemplazar el capacitor por un circuito RC ramificado (tipo línea de transmisión). De estudios similares realizados sobre electrodos recubiertos puede inferirse que la interpretación anterior también explicaría la dispersión de C_m por cuanto en la membrana existen heterogeneidades capaces de dar lugar a líneas de corriente tangenciales a la superficie [19-21].

El COM-IMP es un sistema desarrollado en el CIDEPINT para la adquisición y análisis de datos provenientes de medidas de impedancia electroquímica, aplicadas a sustratos metálicos cubiertos con una película de pintura y sumergidos en electrolitos acuosos. Para que este desarrollo pudiese ser utilizado en una amplia variedad de equipos comerciales existentes en el mercado, se empleó una computadora personal tipo compatible con 640 Kb de memoria RAM.

El programa se implementó a través del lenguaje GWBASIC, que corre bajo el sistema operativo MS-DOS versión 3.20 y ocupa, aproximadamente, 40 Kb de memoria. La operatoria se facilitó creando, dentro del directorio raíz, el subdirectorio IMPALE en el que se

graban los archivos de datos generados durante la ejecución del programa y en el que se encuentra, además, el programa COM-IMP.BAS. Este sistema permite el ingreso de datos desde tres fuentes: un analizador de función de transferencia, un disco rígido (o diskette, según el caso) o bien desde el teclado. El programa incluye también una poderosa rutina de simulación basada en el empleo de circuitos eléctricos equivalentes a la interfase metal/ película de pintura/ medio acuoso.

La representación gráfica de los datos experimentales (o de los parámetros calculados a partir de ellos) puede hacerse mediante un graficador o una impresora con capacidad para hacerlo. En todo momento se tiene en pantalla el gráfico requerido, el cual puede seleccionarse de una lista de nueve disponibles. Asimismo, el empleo de símbolos diferentes para cada una de las curvas permite la superposición de varias de ellas con fines comparativos.

MEDIDAS DE IMPEDANCIA. FUNDAMENTOS DE LA TECNICA

Las interfases electroquímicas, tal como la superficie de un metal que está corroyéndose, pueden ser descritas como la combinación de elementos pasivos (resistores, capacitores, inductores) en un circuito eléctrico que se comporta de manera análoga a aquéllos. Por consiguiente, si entre dos electrodos de una celda electroquímica se impone un potencial de alterna V , de amplitud relativamente pequeña, circulará por ellos una corriente alterna I . Además, si V varía sinusoidalmente con el tiempo y con una frecuencia f , puede escribirse:

$$\hat{\Delta V} = \hat{V}_{\text{máx}} \text{ sen } \omega t \quad (1)$$

$$\hat{I} = \hat{I}_{\text{máx}} \text{ sen } (\omega t - \phi) \quad \text{y} \quad (2)$$

$$\hat{Z}_c = \frac{\hat{V}_{\text{máx}}}{\hat{I}_{\text{máx}}} \text{ arg } (\phi) = |\hat{Z}_c| \text{ arg } (\phi) \quad (3)$$

donde:

$\hat{\Delta V}$ amplitud pico a pico de la señal de tensión alterna

- $\hat{I}$ amplitud pico a pico de la señal de corriente alterna
 Z_c impedancia de la celda
 ω frecuencia angular de la perturbación $= 2\pi f$
 f frecuencia
 Φ ángulo de desfase entre $\hat{V}$ e $\hat{I}$

Esta notación posibilita representar la impedancia de una celda como un vector en el plano real e imaginario (Fig. 2). Dicho vector $\vec{Z}$ queda completamente definido por su módulo $|Z|$ y ángulo de fase (Φ), pudiéndose especificarlo como un número complejo en el que su componente real ($\vec{Z}_{real}$) representa un efecto disipativo y la imaginaria ($\vec{Z}_{im}$) un efecto reactivo:

$$\vec{Z} = \vec{Z}_{real} + j\vec{Z}_{im} = |Z| \cos\Phi + |Z| \operatorname{sen}\Phi \quad (4)$$

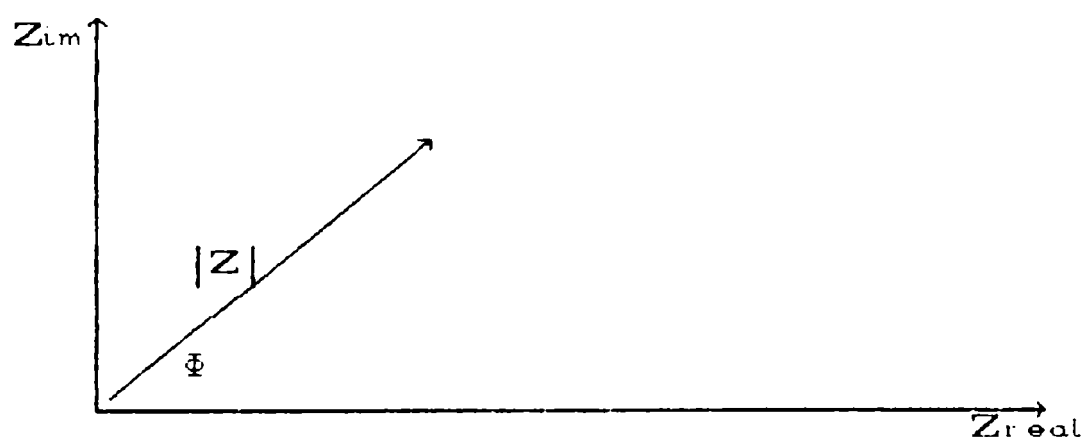
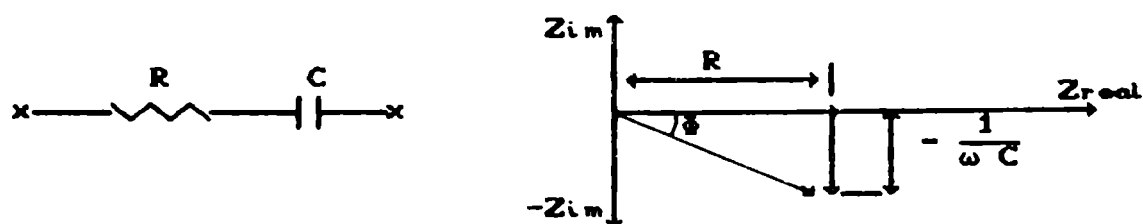


Fig. 2

Puesto que la anterior expresión de la impedancia indica una dependencia con ω , la frecuencia angular de la onda aplicada, tanto la magnitud como el ángulo de fase del vector impedancia variarán a medida que lo hace ω .

Una forma útil de representar esta variación es a través del diagrama de Nyquist (es una extensión del de Argand) que consiste en graficar la relación entre $\vec{Z}_{real}$ y $\vec{Z}_{im}$. Cada punto del diagrama corresponde a una frecuencia ω particular y si se lo une con el origen de coordenadas a través de un segmento, la longitud de éste es el módulo de la impedancia ($|Z|$) y el ángulo que forma con la abscisa es el desfase Φ .

Cuando ϕ es negativo, la corriente se adelanta al potencial en un ángulo ϕ y la impedancia puede representarse por los circuitos RC serie (Fig. 3 a) y paralelo (Fig. 3 b), donde las ecuaciones correspondientes a la Z_c están dadas en la forma compleja convencional con $j = \sqrt{-1}$.

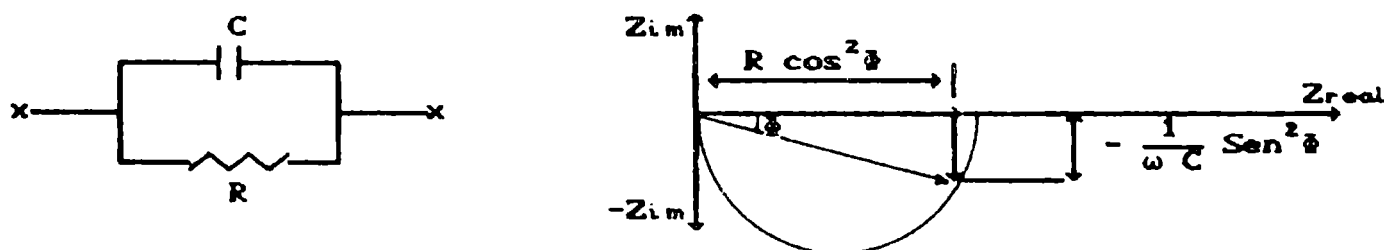


$$Z = R - j \frac{1}{\omega C} = R - j X_c \quad (5)$$

$$Z = R \left[1 + \left(-\frac{1}{\omega CR} \right)^2 \right] \arg \left[\arctan \left(-\frac{1}{\omega CR} \right) \right] \quad (6)$$

Fig. 3 a

Circuito serie y diagrama para $\phi < 0$



$$Z = \frac{R}{(1 + j\omega CR)} = \frac{R}{1 + (\omega CR)^2} (1 - j\omega CR) \quad (7)$$

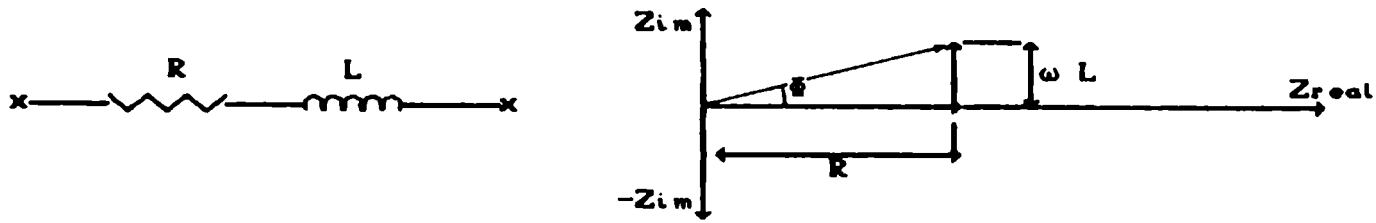
$$Z = \frac{R}{[1 + (\omega CR)^2]^{1/2}} \arg \left[\arctan (-\omega CR) \right] \quad (8)$$

Fig. 3 b

Circuito paralelo y diagrama para $\phi < 0$

Inversamente, cuando ϕ es positivo, la corriente se retrasa respecto al potencial en un ángulo ϕ y la impedancia puede ser representada por una de las

siguientes figuras.

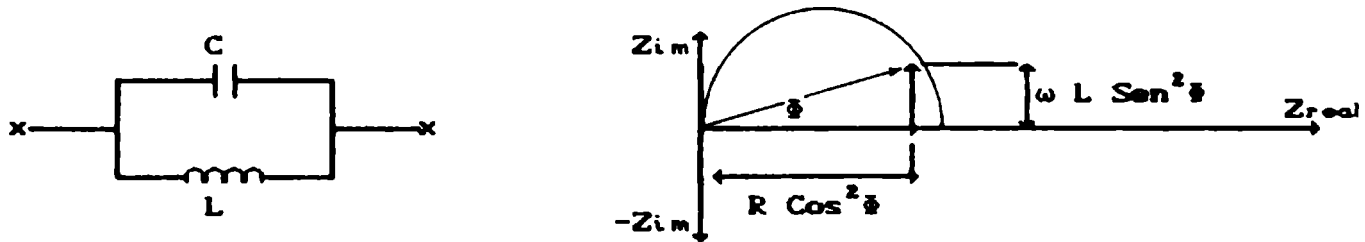


$$Z = R + j \omega L = R + j X_L \quad (9)$$

$$Z = R \left[1 + \left(\frac{\omega L}{R} \right)^2 \right]^{1/2} \arg \left[\arctan \left(\frac{\omega L}{R} \right) \right] \quad (10)$$

Fig. 4 a

Circuito serie y diagrama para $\phi > 0$



$$Z = \frac{R}{1 - j \frac{R}{\omega L}} = \frac{R}{1 + \left(\frac{R}{\omega L} \right)^2} \left(1 + j \frac{R}{\omega L} \right) \quad (11)$$

$$Z_c = \frac{R}{\left[1 + \left(\frac{R}{\omega L} \right)^2 \right]^{1/2}} \arg \left[\arctan \left(\frac{R}{\omega L} \right) \right] \quad (12)$$

Fig. 4 b

Circuito paralelo y diagrama para $\phi > 0$

Como en las celdas electroquímicas es más usual encontrar reactancias capacitivas, para su representación en la práctica se usa el primer cuadrante del plano complejo.

Para analizar la variación de la impedancia de una celda electroquímica (Z_c) con la frecuencia, es conveniente considerar el siguiente e hipotético circuito equivalente (Fig. 5).

Si no tiene lugar ninguna reacción al variar el potencial eléctrico, la corriente que fluye entre los electrodos es debida solamente a la carga y descarga de

la doble capa electroquímica (C_d).

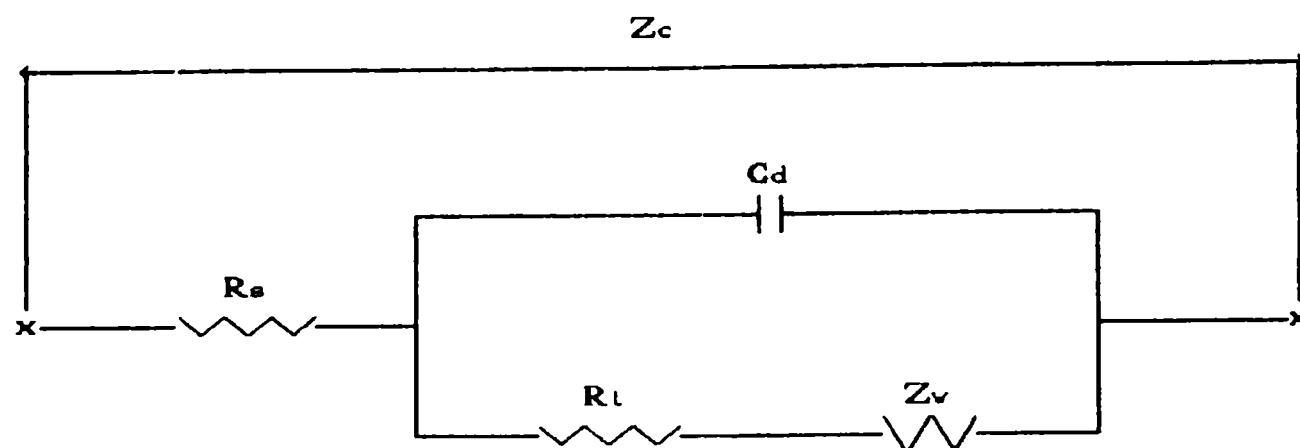


Fig. 5

Circuito de Randles modificado por la presencia de control difusional

Cuando sí existen reacciones, la corriente que fluye como resultado de las variaciones de la tensión aplicada depende del potencial de los electrodos y de la concentración superficial de las especies involucradas en las posibles reacciones. La parte de la corriente que depende del potencial de los electrodos y está en fase (es decir, $\phi = 0$) con la tensión puede representarse por una resistencia a la transferencia de cargas R_t . La parte que depende de la concentración de especies está, a su vez, determinada por el proceso de difusión de las mismas [14,15] y Warburg demostró que fluye a través de una impedancia Z_w , consistente en una componente resistiva y una capacitiva conectadas en serie, cuyas magnitudes son inversamente proporcionales a la $\sqrt{f}$.

Este elemento Z_w (llamado impedancia de Warburg o difusional) describe la impedancia relacionada con los procesos de difusión de las especies reactivas y tiene la forma de un número complejo:

$$Z_w = \sigma \omega^{-1/2} (1 - j) [\tanh (\delta \sqrt{\omega / D_p})] \quad (13)$$

donde:

σ coeficiente de Warburg
 D_p coeficiente de difusión medio de las especies activas

δ espesor de la película difusional
 j y ω tienen el mismo significado anterior.

El término entre corchetes se utiliza cuando el espesor (δ_{cc}) de la película difusional, originada por la circulación de una corriente continua, es similar al espesor de la película difusional (δ_{ca}) debida a la corriente alterna, pero es despreciable (tiende a 1) si $\delta_{cc} \gg \delta_{ca}$, lo cual constituye el hecho más frecuente. En este último caso, la expresión de Z_w se reduce a:

$$Z_w = (1 - j) \sigma \omega^{-1/2} \quad (14)$$

implicando que, a cualquier frecuencia ω , las partes real e imaginaria de Z_w son iguales entre sí y proporcionales a $\omega^{-1/2}$. En el diagrama del plano complejo esta impedancia se representa por una línea recta a 45° respecto de los ejes coordenados.

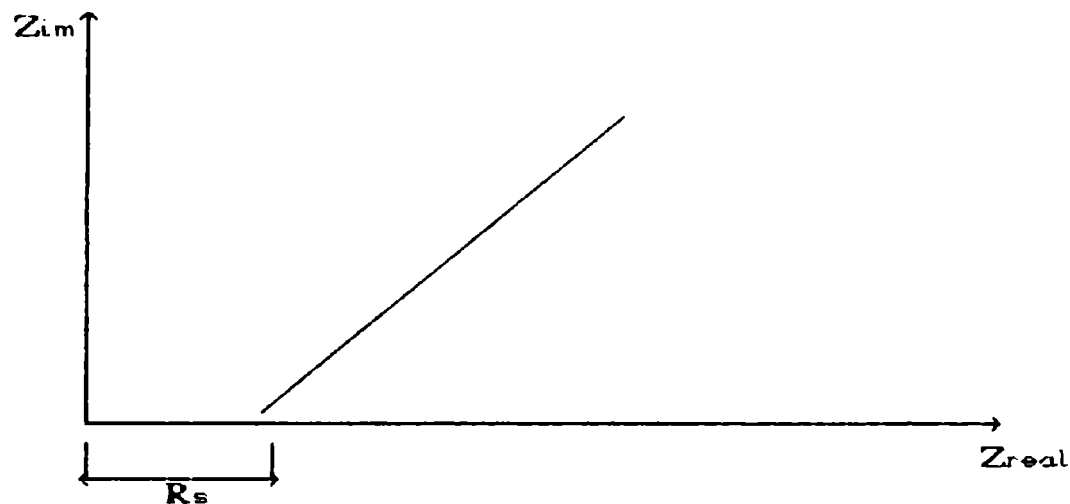


Fig. 6

Espectro de la impedancia de Warburg

A altas frecuencias, el término $\omega^{-1/2}$ es pequeño ya que la impedancia de Warburg describe un proceso de transferencia de masa que involucra difusión iónica, consecuentemente, es observado sólo a bajas frecuencias y la respuesta completa es similar a la de la Fig. 7.

El coeficiente de Warburg (σ) se define como:

$$\sigma = \frac{RT}{(2n^2 F^2)^{1/2}} [(C_R D_R)^{-1/2} + (C_O D_O)^{-1/2}]$$

donde:

R constante general de los gases
T temperatura absoluta
n número total de electrones puestos en juego
F constante de Faraday
 C_R concentración de la especie reducida
 D_R coeficiente de difusión de la especie reducida
 C_O y D_O son, respectivamnente, la concentración y el coeficiente de difusión de la especie oxidada.

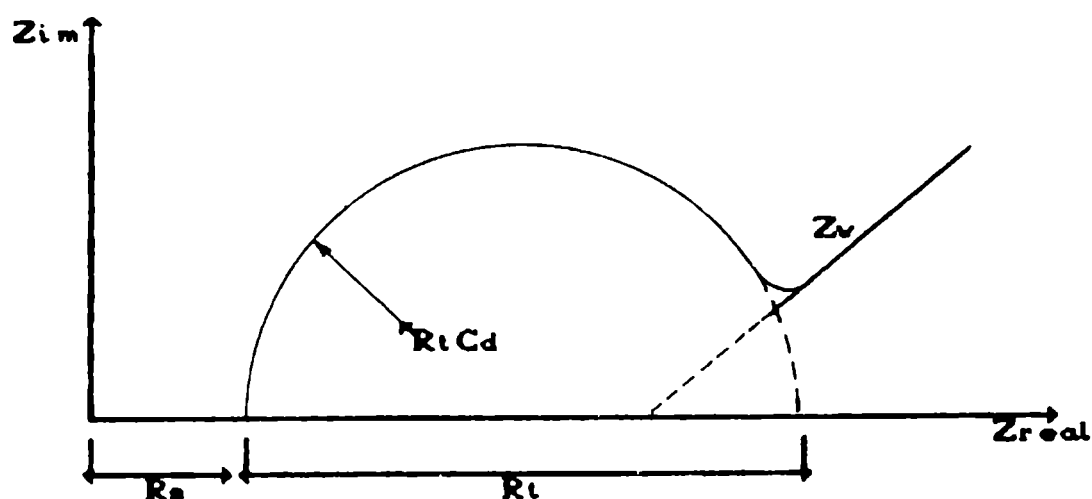


Fig. 7

**Espectro de impedancia del circuito
modificado de Randles**

Las reacciones electroquímicas que tienen lugar con el electrolito están gobernadas por constantes de velocidad y por especies intermedias adsorbidas sobre el electrodo. Si el adsorbato no es electroactivo, su efecto es modificar el valor de C_d (la disminución de ésta debida a la adsorción de impurezas de la solución es un efecto muy conocido). Si, en cambio, las especies adsorbidas son capaces de sufrir una reacción redox, el efecto es una resistencia y una capacidad extras incorporadas en derivación con la doble capa (Fig. 8). Puesto que la adsorción cubre sólo una fracción del área total del electrodo, dicha fracción fluctúa a la misma frecuencia pero difiere en fase con el potencial. La corriente podría entonces adelantarse a la tensión, en cuyo caso el proceso de adsorción se representa por una pseudocapacidad C_1 en paralelo con un resistencia R_1 . Si la reacción envolviese dos intermediarios adsorbidos, una malla equivalente adicional consistente en una pseudocapacidad C_2 conectada en paralelo con una R_2 se sumaría en serie con la primera combinación de R_1 y C_1 .

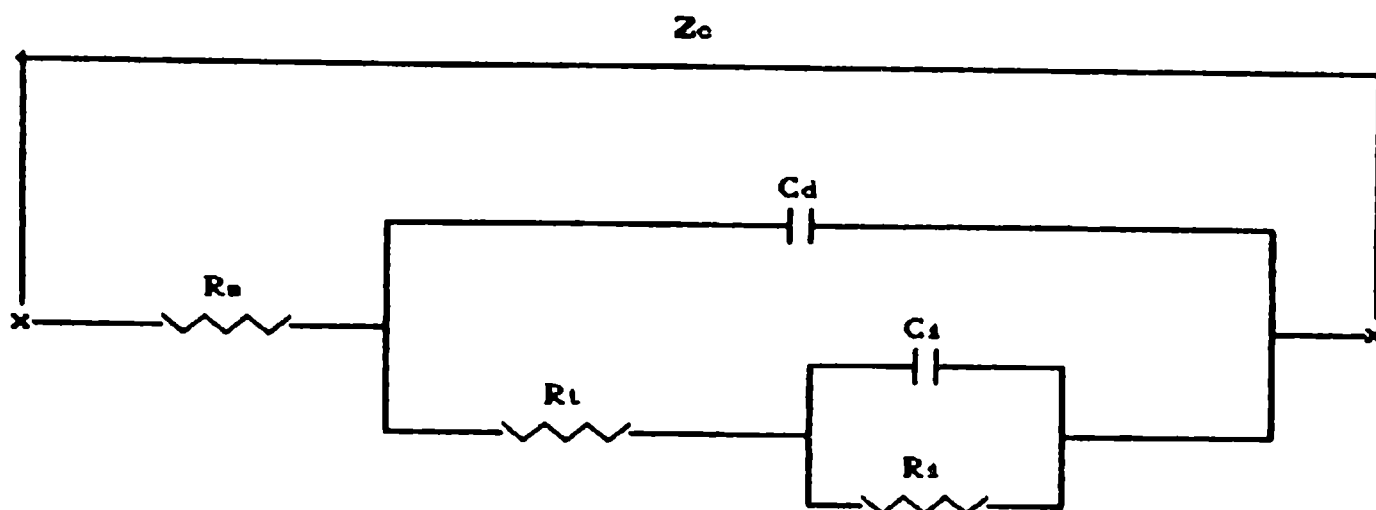


Fig. 8

Circuito equivalente para un proceso faradaico
con adsorción

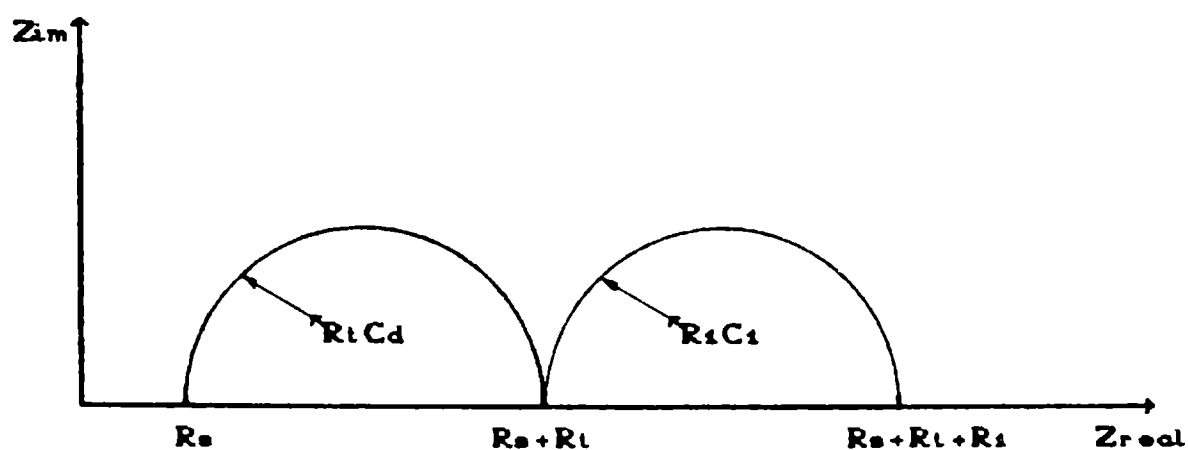


Fig. 9

Diagrama de Nyquist correspondiente
al circuito de la Fig. 8

Si además existe una contribución difusional, la respuesta de frecuencia en el plano complejo es la mostrada en las Figs. 10 y 11.

Algunas veces la impedancia contiene una reactancia inductiva predominante, la cual ha sido medida a bajas frecuencias con soluciones de hierro y baterías, pero también a altas frecuencias en otras condiciones. Una de las formas por la cual el sistema puede comportarse como un inductor es cuando existe una demora entre la llegada de corriente y su absorción en el cuerpo del electrodo, particularmente posible si la superficie es rugosa. Suponiendo que el tiempo (t_p) empleado por la

corriente es el mismo para todas las frecuencias,

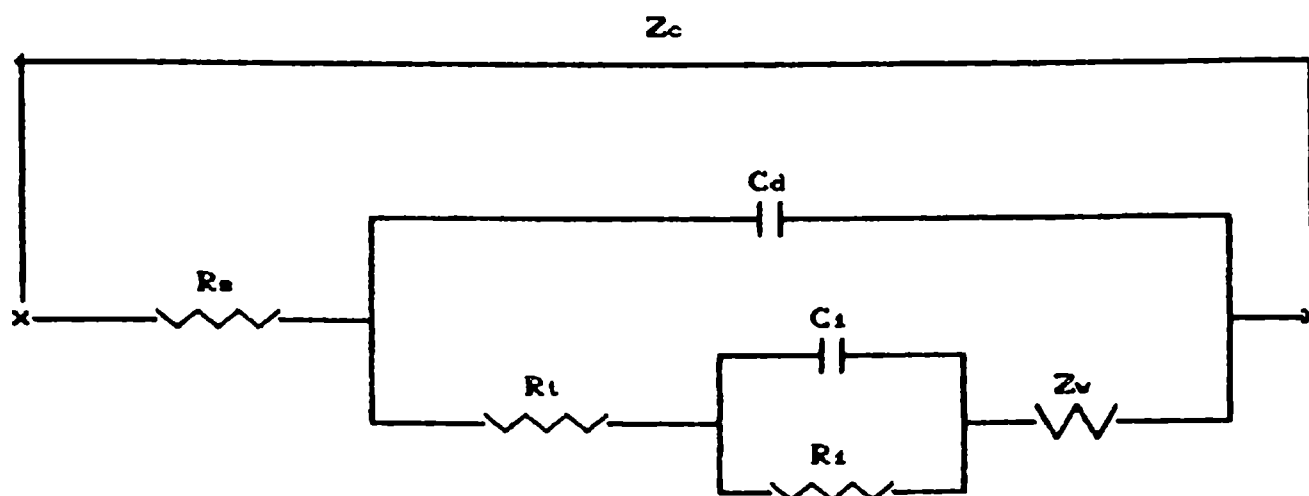


Fig. 10

Circuito equivalente para un proceso faradaico
con adsorción y contribución difusional

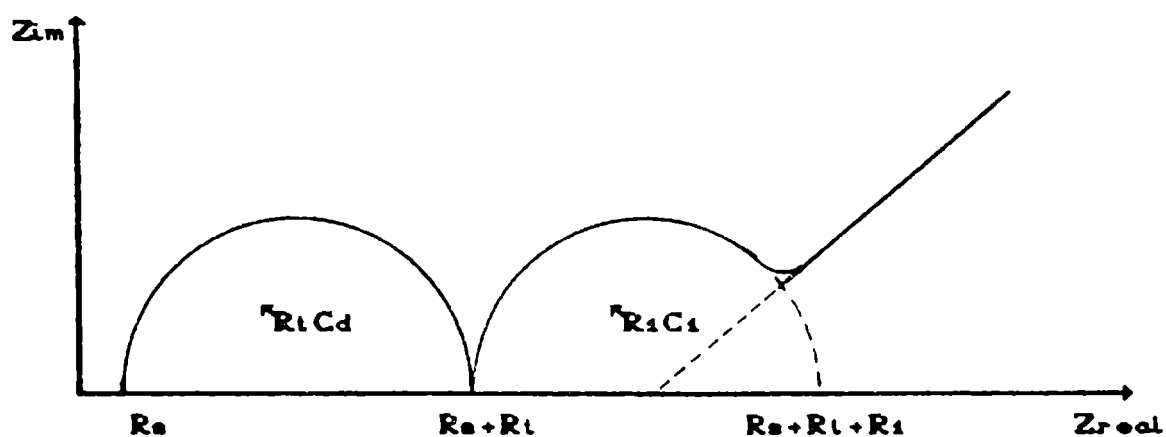


Fig.11

Diagrama de Nyquist correspondiente
al circuito de la Fig. 10

entonces el ángulo de fase de la demora es ωt_p . Esta puede ser introducida en el circuito equivalente atribuyendo a R_t un argumento en el plano complejo mientras su módulo permanece constante. Así, la resistencia a la transferencia de carga se expresa como $R_t \exp(j\omega t_p)$; a bajas frecuencias ($\omega t_p \ll 1/t_p$), la expresión se reduce a la resistencia R_t como antes.

Asimismo, la celda podría comportarse como una reactancia inductiva si un cambio en el grado de cubrimiento de las especies adsorbidas fuese inversamente proporcional al correspondiente cambio en el potencial

de alterna V . Si la densidad de corriente permanece constante, el efecto sería una capacitancia negativa

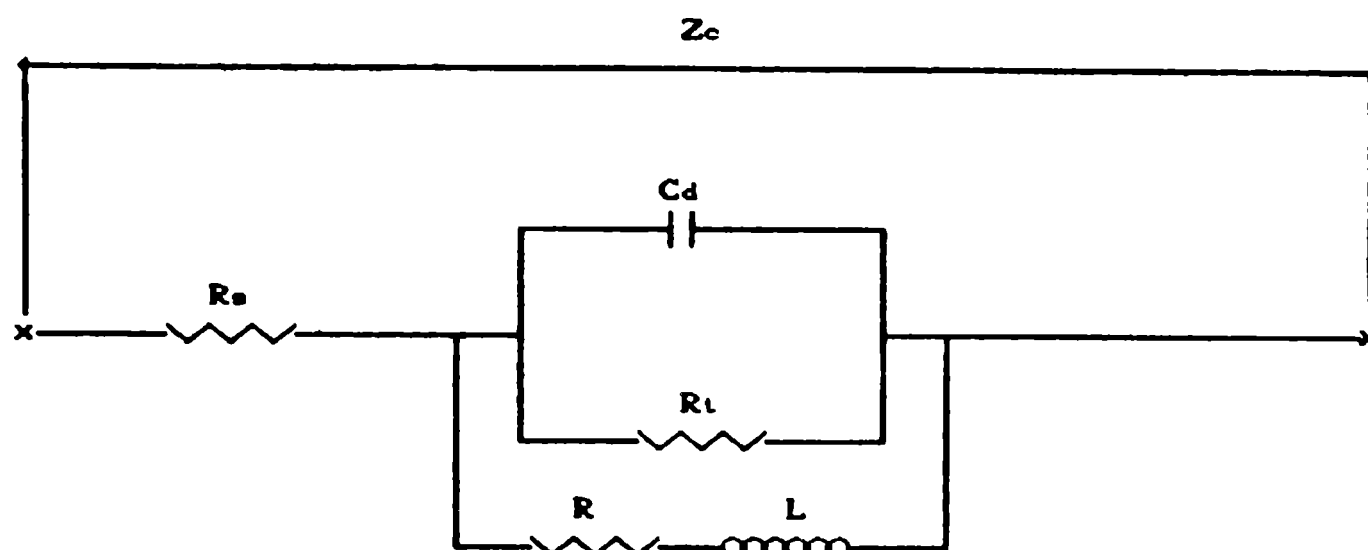


Fig. 12

Circuito equivalente para un proceso faradaico
con una demora en la corriente

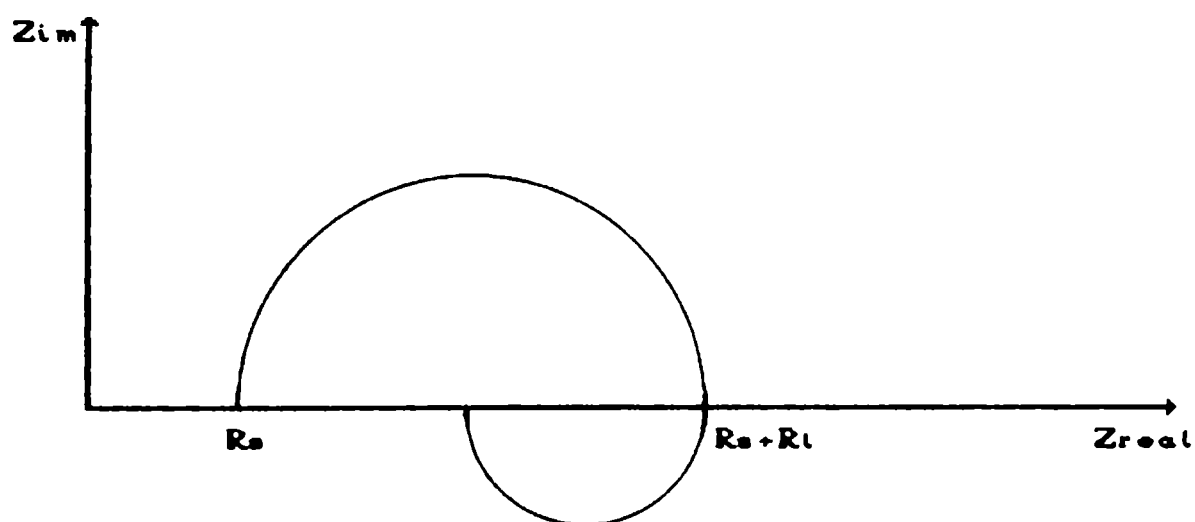


Fig. 13

Diagrama de Nyquist correspondiente
al circuito de la Fig. 12

($C = -dq/dV$) pero si C es una constante a todas las frecuencias, la pseudoinductancia equivalente tendría un valor dependiente de la frecuencia según $(1/\omega^2 C_\theta)$.

Puesto que un cambio del potencial no puede ser

seguido inmediatamente por un cambio en la fracción de área adsorbente y el hecho de que la densidad de corriente es, en sí misma, una función del potencial, se pone de manifiesto en el circuito equivalente por

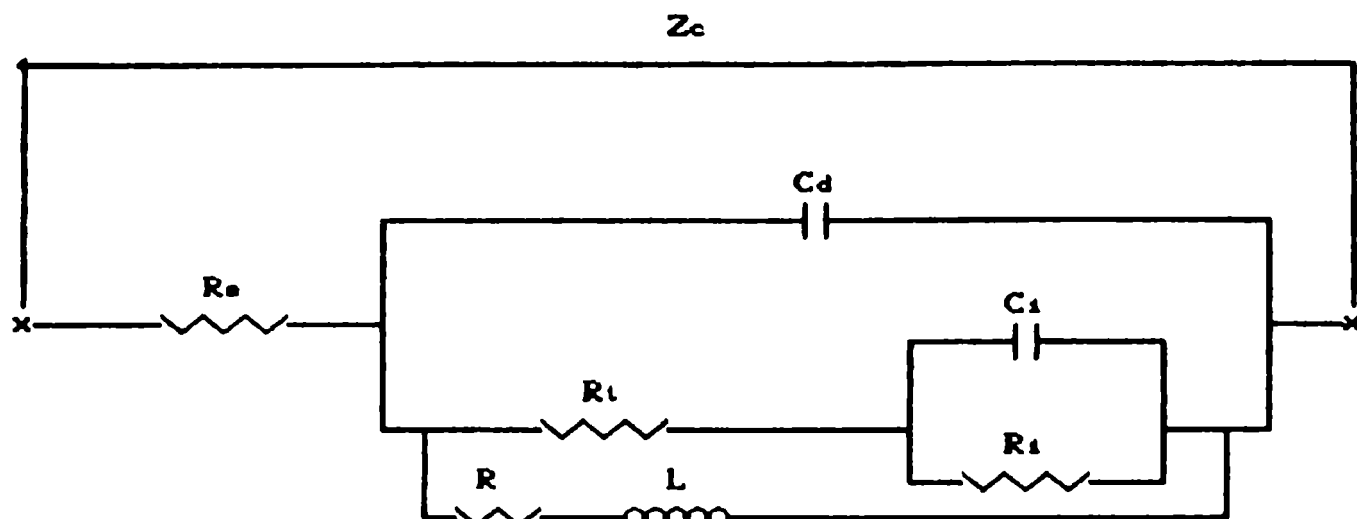


Fig. 14

Circuito para un proceso faradaico
con cambio en el grado de cubrimiento

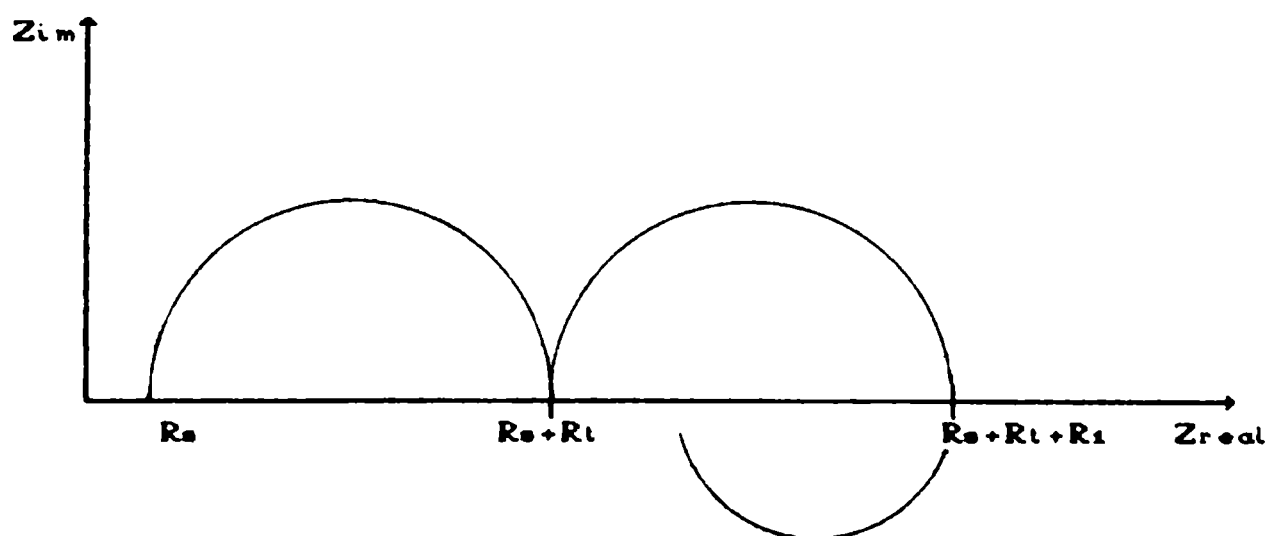


Fig. 15

Diagrama de Nyquist correspondiente
al circuito de la Fig. 14

la resistencia en serie R_t , representativa de la resistencia a la transferencia de cargas por unidad de área del electrodo si, y sólo si, se cumple que la fracción mencionada se mantiene constante.

El valor de R_t determina la velocidad de la reacción de corrosión y es una medida de la transferencia de

electrones en la interfase metal/solución [22]. En procesos controlados por activación se lo emplea en la ecuación de Stern-Geary para calcular la densidad de corriente de corrosión:

$$i_{\text{corr}} = \frac{b_a \cdot b_c}{2,3 (b_a + b_c)} \frac{1}{R_t} \quad (15)$$

donde b_a y b_c son las pendientes de Tafel de las reacciones anódicas y catódicas, respectivamente.

En la práctica R_t y C_d no son elementos lineales, es decir, su valor numérico depende del potencial aplicado. Esta dificultad puede superarse considerando la respuesta de la celda a un voltaje sinusoidal de frecuencia ω y de amplitud suficientemente pequeña para que la no linealidad de la respuesta de la celda sea despreciable.

Cuando se incorpora un recubrimiento orgánico al sistema descrito, el modelo general de circuito eléctrico equivalente propuesto para simular las interfases metal/recubrimiento/solución es el representado en la Fig. 16.

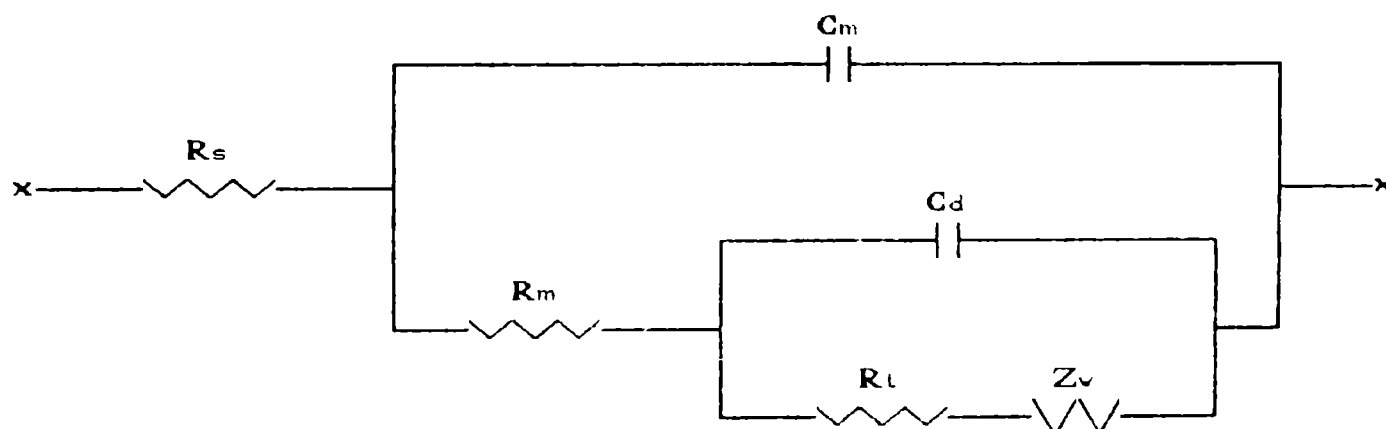


Fig. 16

Circuito equivalente simplificado del sistema
metal/recubrimiento/solución

El valor de C_m , asociado con el de la constante dieléctrica de la película, suele incrementarse con el tiempo debido a la absorción de agua e iones presentes en el electrolito.

La resistencia R_m caracteriza la facilidad con que las especies iónicas pueden atravesar el recubrimiento y alcanzar la superficie del metal, siguiendo los caminos o poros resultantes de las imperfecciones, ya sean

éstas intrínsecas o producidas por daños mecánicos. Su valor depende del tamaño, movilidad y carga de los iones como también del número y dimensiones de los poros por unidad de área electródica. El progresivo deterioro de la película hace que la magnitud de R_m generalmente disminuya a medida que aumenta el tiempo de exposición.

En estos sistemas es posible detectar tres fases (tiempos cortos, intermedios y largos) cuyos diagramas de impedancia respectivos se describen esquemáticamente en las Figs. 17-21, así como también los circuitos equivalentes asociados a cada una de ellas.

Inicialmente (Fase I, Fig. 17), cuando el recubrimiento está intacto, el diagrama complejo muestra una línea recta desplazada un cierto ángulo con respecto al eje real, debido a que C_m no es un dieléctrico ideal sino que experimenta pérdidas por efecto Debye o Maxwell-Wagner-Sillars, producidas por procesos de relajación de dipolos y polarización interespacial [23-25].

En este caso se define el comportamiento del sistema como "netamente capacitivo" y se lo asocia con una alta capacidad dieléctrica del recubrimiento en paralelo con una elevada (pero finita) resistencia en los poros.

A tiempos crecientes, la degradación de la cubierta origina la formación y crecimiento de poros que aumentan su conductividad y, a las frecuencias más bajas, el espectro adquiere la forma de un arco de circunferencia (cupla R_mC_m , Fase II, Fig.18).

Finalmente, cuando se desarrollan procesos de corrosión en el sustrato metálico recubierto (Fase III, Figs. 19-21), el espectro de impedancia puede tomar diferentes formas, según sea la etapa controlante (proceso más lento) de la corrosión. Así, si está controlada por transferencia de cargas, el diagrama en el plano complejo muestra dos arcos de circunferencia (Fig. 19); el correspondiente a altas frecuencias se atribuye a la presencia de la cubierta orgánica (cupla R_mC_m) mientras que el de bajas frecuencias corresponde al proceso electroquímico de corrosión en la interfase metal/solución (cupla R_tC_d). Si en cambio el control antes mencionado es por transferencia de materia (Fig. 20), el arco a altas frecuencias atribuido a la cubierta está seguido por una línea recta que forma un ángulo de 45° con el eje real. Una tercera posibilidad es un control mixto (Fig. 21), en cuyo caso el diagrama esta-

rá formado por dos semicircunferencias seguidas por una línea recta.

Tal como se expresara, si las constantes de tiempo de estos sistemas no están suficientemente alejadas

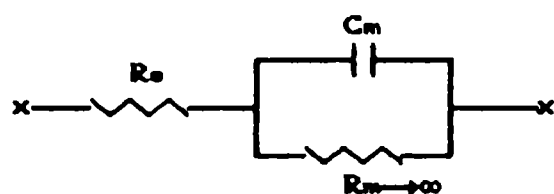
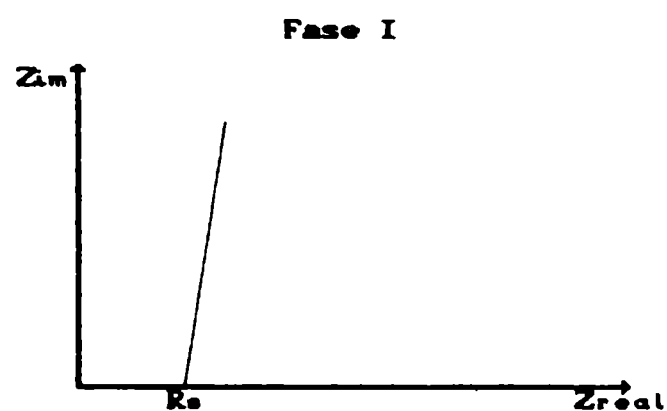


Fig. 17

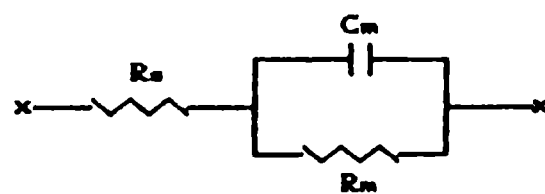
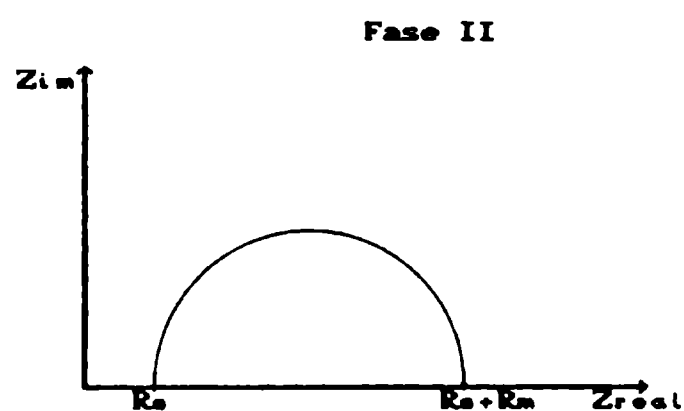


Fig. 18

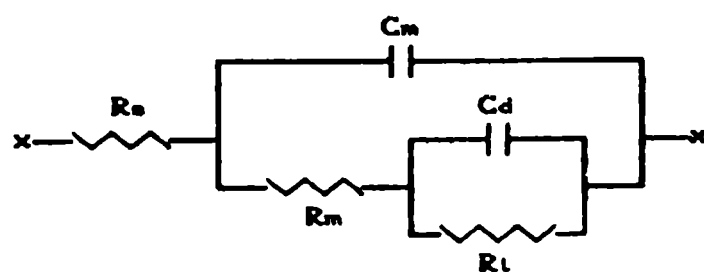
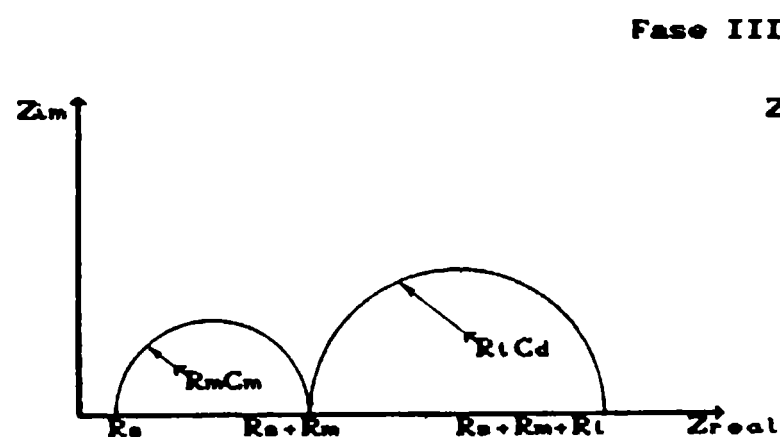


Fig. 19

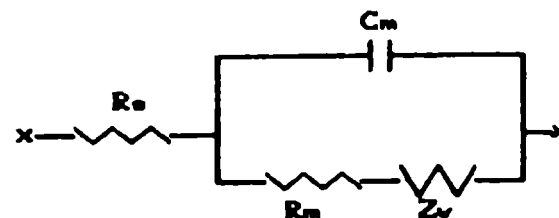
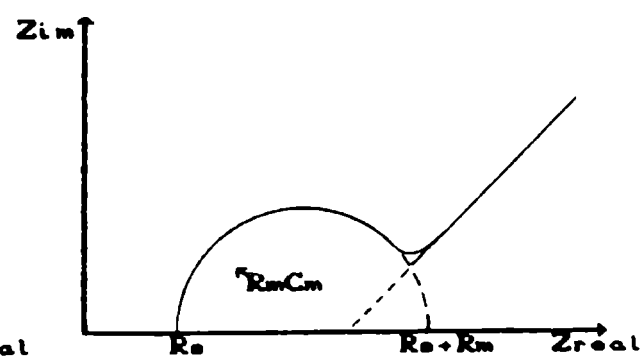


Fig. 20

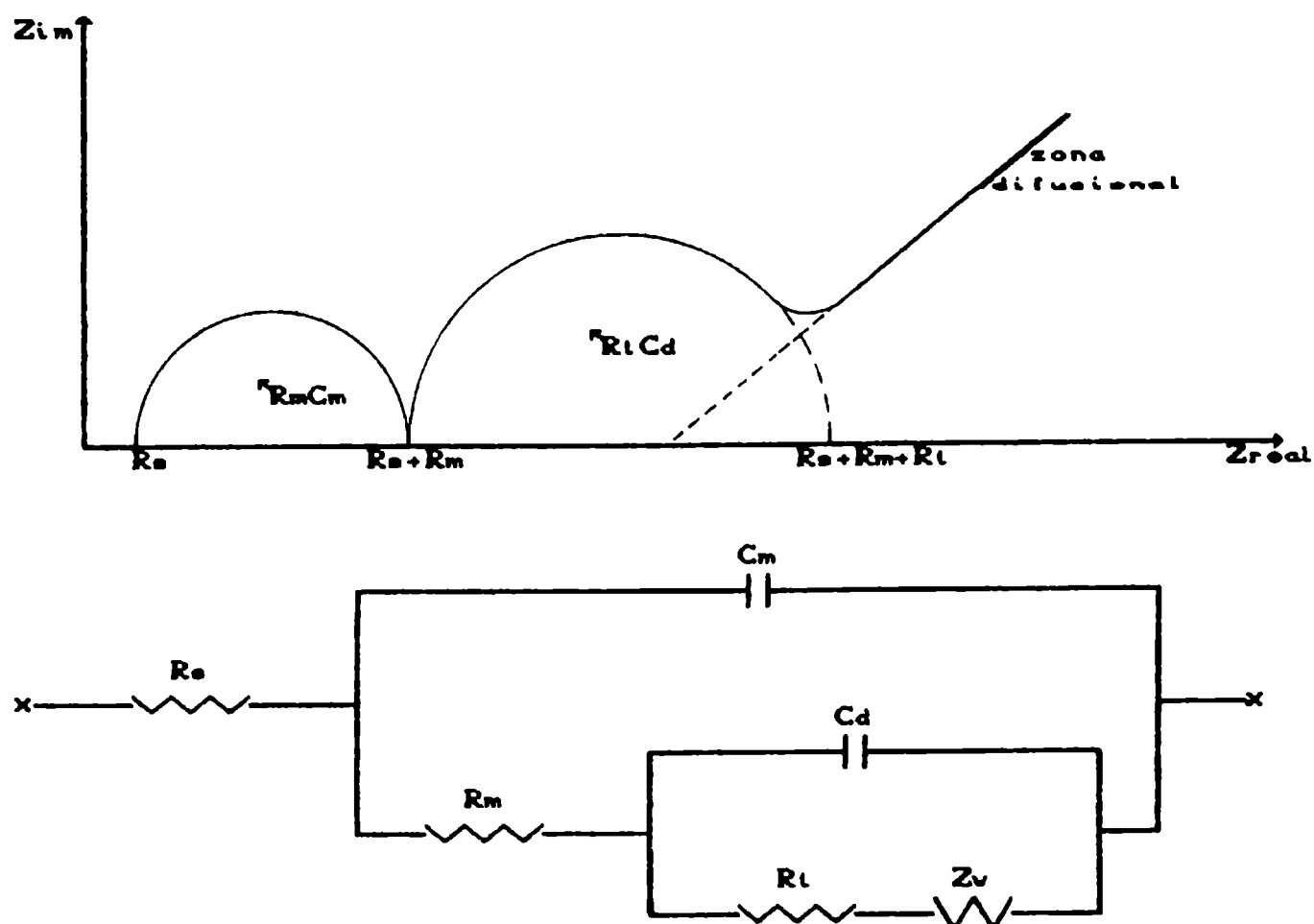


Fig. 21

entre sí, se dificulta el análisis exacto del espectro de impedancias, debiéndose recurrir a técnicas de ajuste numérico que permiten clarificar notoriamente este tipo de situaciones.

MEDIDAS DE IMPEDANCIA

Las medidas de impedancia pueden llevarse a cabo con un alto grado de exactitud usando técnicas digitales. Los analizadores de función de transferencia (AFT) utilizan tales técnicas para la generación de ondas sinusoidales con amplitud y frecuencia estables. Mediante los correladores digitales se compara, calcula y muestra información respecto a la magnitud de la impedancia y del ángulo de fase para una celda con dos electrodos (Fig. 22).

Puesto que la impedancia de entrada del amplificador tiende a infinito, y por lo tanto consume muy poca corriente, la corriente que circula por ambos lazos es la misma. Por la ley de Ohm:

$$\left. \begin{array}{l} IZ_c = V_o \\ IR = V_s \end{array} \right\} Z_c = R \frac{V_o}{V_s} \quad (16)$$

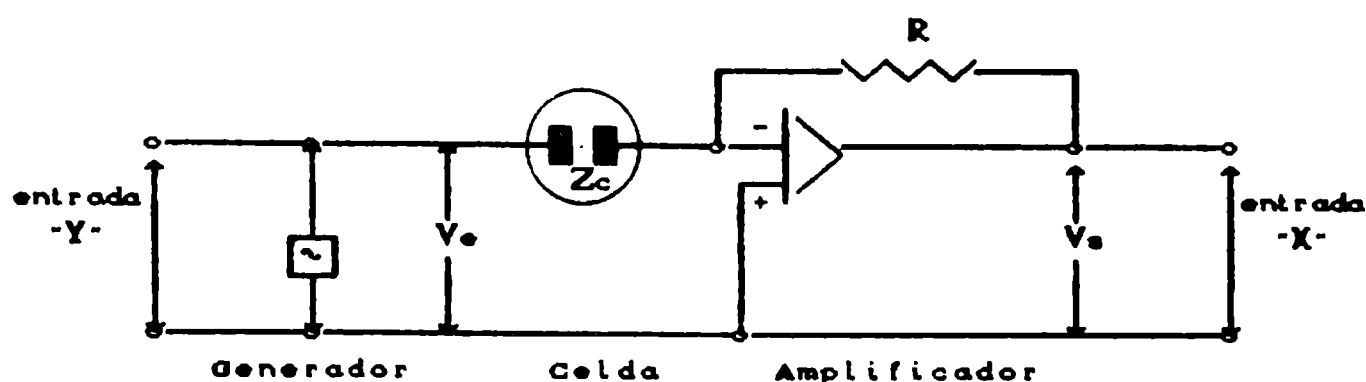


Fig. 22

**Circuito para medidas de impedancia
con dos electrodos**

El AFT mide la relación entre las tensiones de entrada y de salida (V_o/V_s) y como R (ganancia del circuito amplificador) es conocida, la impedancia de la celda (Z_c) puede ser calculada. Esta configuración también posibilita que la tensión aplicada a la celda sea fácilmente controlada y mantenida igual a V_o , la tensión a la salida del generador.

Siempre que el valor elegido de R sea el adecuado para mantener un factor de realimentación razonablemente alto, el amplificador operacional introducirá un error muy pequeño en la medida realizada. Los amplificadores operacionales poseen impedancias de entrada del orden de $10^{14} \Omega$ lo cual hace que, usando la R adecuada, impedancias de hasta $10^{12} \Omega$ puedan ser medidas con un alto grado de exactitud.

Las técnicas digitales de correlación son selectivas en frecuencia, es decir, pueden mejorar la relación señal/ruido en varios órdenes de magnitud, reduciendo el ancho de banda de la respuesta a sólo la frecuencia de medida. De esta manera, se facilita la detección de señales profundamente encubiertas en sistemas "ruidosos" tales como las celdas electroquímicas. Asimismo, la exactitud y precisión de las medidas son mejoradas si la respuesta se integra para un número grande de ciclos de las frecuencias aplicadas.

MEDIDAS POTENCIOSTATICAS

Las celdas con dos electrodos son útiles para determinar velocidades de corrosión en el potencial de reposo, pero se obtiene mayor información si se cuenta con la capacidad de trabajar a potenciales desplazados del de reposo o corrosión. Para ello, es necesario utilizar una celda con tres electrodos en combinación con un potenciostato. Uno de los métodos más adecuados es el mostrado en la Fig. 23.

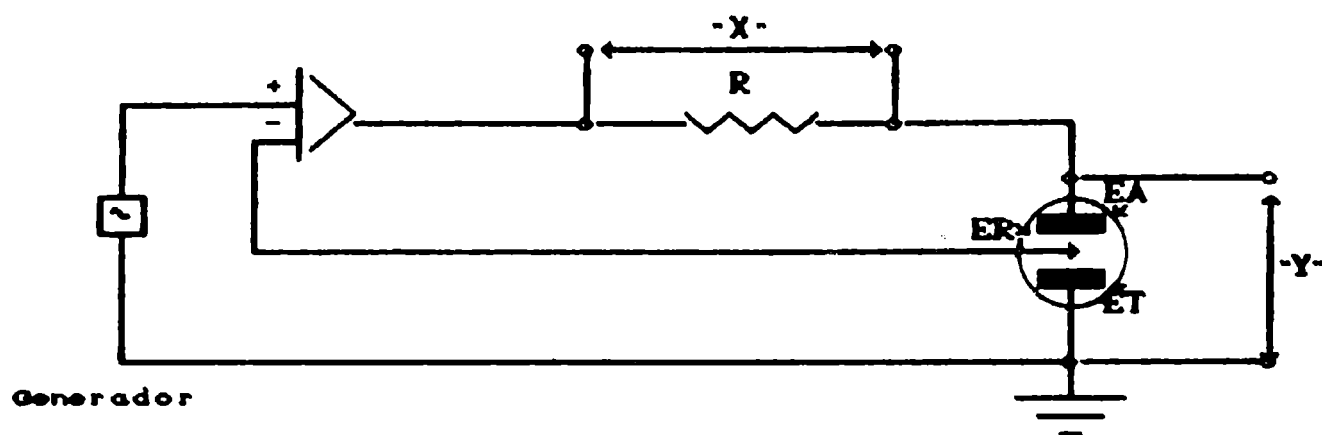


Fig. 23

Circuito para medidas de impedancia empleando un potenciostato: EA (electrodo auxiliar); ER (electrodo de referencia); ET (electrodo de trabajo)

El generador está conectado a la entrada externa del potenciostato. La entrada ("X") del sensor de corriente del AFT está conectada a través del resistor R y la del sensor de voltaje ("Y") entre el electrodo de trabajo (ET) y el electrodo auxiliar (EA). Esta distribución no convencional tiene la ventaja de eliminar cualquier cambio de fase que ocurra en el potenciostato.

Para que la impedancia del contraelectrodo (EA) sea despreciable frente a la del electrodo de trabajo (ET), es necesario que el área de aquél sea mucho mayor.

CORRELACIONES MATEMATICAS

Para obtener los parámetros descriptos es necesario simplificar el circuito correspondiente al modelo generalmente usado cuando se estudian metales recubiertos con una película de pintura. Dentro de un determinado

intervalo de frecuencias suficientemente altas, la impedancia que aporta C_d es pequeña y el circuito simplificado se reduce al de la Fig. 24.

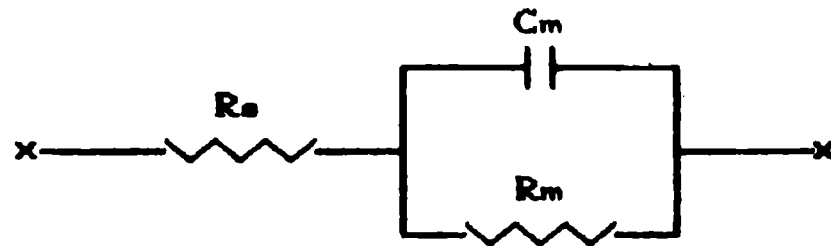


Fig. 24

En cambio, en el intervalo de menores frecuencias, la impedancia de C_m es elevada y se obtiene el caso de la Fig. 25:

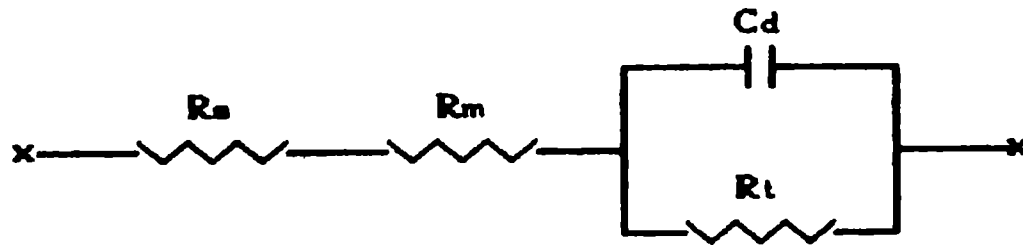


Fig. 25

Por lo tanto, el análisis matemático del problema se referirá al modelo de la Fig. 26:

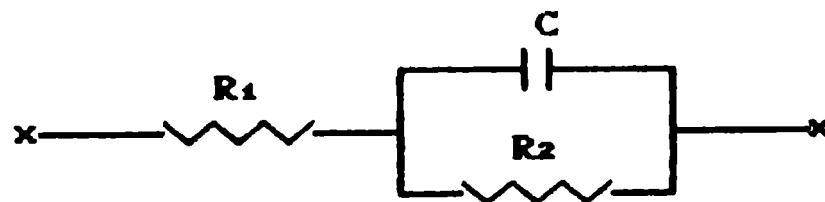


Fig. 26

La impedancia total del circuito de la Fig. 26 es:

$$Z_c = R_1 + \frac{1}{\frac{1}{R_2} + j \omega C} = R_1 + \frac{R_2}{1 + j \omega R_2 C} = R_1 + \frac{1}{1 + j \omega \tau} \quad (17)$$

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

$$Z = X - j Y \quad (18)$$

donde:

$$X = R_1 + \frac{R_2}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (19)$$

$$Y = \frac{R_2 \tau \omega}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (20)$$

Reordenando algebraicamente se tiene:

$$\left[X - \left(R_1 + \frac{R_2}{2} \right) \right]^2 + Y^2 = \left(\frac{R_2}{2} \right)^2 \quad (21)$$

Esta es una ecuación similar al de una circunferencia $(X - X_0)^2 + (Y - Y_0)^2 = r^2$, con su centro ubicado en $X_0 = R_1 + \frac{R_2}{2}$ e $Y_0 = 0$, intersectando al eje real en R_1

y $R_1 + R_2$, como puede verse en la Fig. 27.

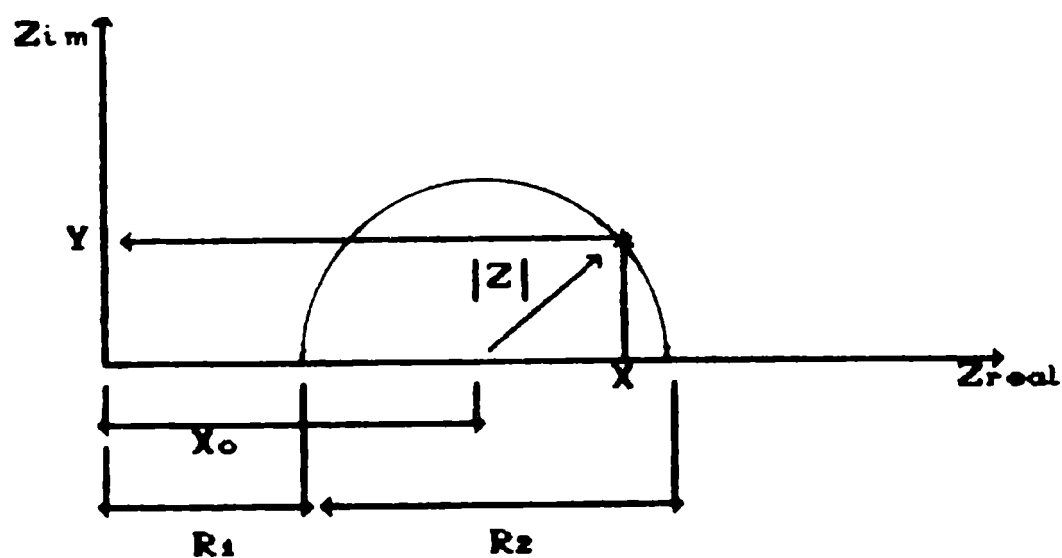


Fig. 27

Sin embargo, experimentalmente se comprueba que el centro de la semicircunferencia no se encuentra sobre el eje real. Manteniendo la convención, según la cual las intersecciones con el eje real valgan R_1 y $R_1 + R_2$,

la dispersión debe atribuirse a la impedancia capacitiva, debiéndose modificar la ecuación (21) para obtener un arco de circunferencia con $Y_0 \neq 0$ tal que [26]:

$$Z = R_1 + \frac{R_2}{1 + (j \omega \tau)^\gamma} \quad (22)$$

donde γ es un coeficiente comprendido entre 0,5 y 1. Scheider [18], llegó anteriormente a una relación empírica para describir la capacidad en función de ω :

$$C = \text{cte} \cdot \omega^{-\alpha} \quad (23)$$

donde α es una constante que toma un valor entre 0 y 0,5. Haciendo $\gamma = 1 - \alpha$ y aplicando las transformaciones de Kramer y Kronig para sistemas electroquímicos [27] sobre la ecuación (23), se obtiene un resultado similar a la ecuación (22).

Es importante destacar que la constante de tiempo τ de la ecuación (22) no es la misma que en la ecuación (17) pero para asignarle un significado físico se mantiene el concepto del producto $R_2 C$, lo que parece estar en buena concordancia con los resultados experimentales.

Las componentes real e imaginaria de la ecuación (22) son:

$$X = R_1 + \frac{R_2 (1 + (\tau\omega)^\gamma \cos(\gamma\pi/2))}{(1 + (\tau\omega)^\gamma \cos(\gamma\pi/2))^2 + ((\tau\omega)^\gamma \sin(\gamma\pi/2))^2} \quad (24)$$

$$Y = \frac{R_2 ((\tau\omega)^\gamma \sin(\gamma\pi/2))}{(1 + (\tau\omega)^\gamma \cos(\gamma\pi/2))^2 + ((\tau\omega)^\gamma \sin(\gamma\pi/2))^2} \quad (25)$$

Reordenando se tiene la siguiente expresión (26):

$$(X - (R_1 + \frac{R_2}{2}))^2 + (Y + \frac{R_2}{2} \frac{\cos(\gamma\pi/2)}{\sin(\gamma\pi/2)})^2 = (\frac{r}{2 \sin(\gamma\pi/2)})^2 \quad (26)$$

En este caso, los parámetros de la circunferencia

son:

$$X_0 = R_1 + \frac{R_2}{2} \quad (27)$$

$$Y_0 = -\frac{R_2}{2} \cotg(\gamma\pi/2) \quad (28)$$

$$r = \frac{R_2}{2 \operatorname{sen}(\gamma\pi/2)} \quad (29)$$

En la Fig. 28 se esquematiza la curva mostrando que la intersección inferior de esta curva con el eje real es R_1 y la superior $R_1 + R_2$.

Una vez obtenido el valor de R_2 y de γ , se puede calcular la capacidad C , conociendo los valores de X e Y para un dado valor de ω .

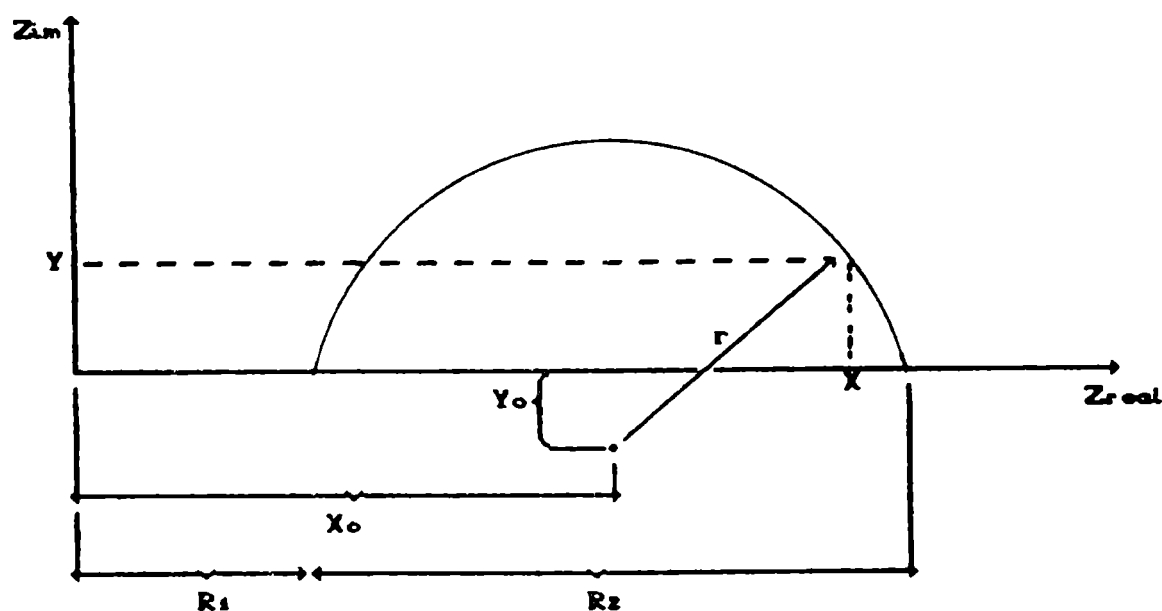


Fig. 28

Diagrama complejo de impedancia
según ec.(26)

La expresión matemática de la impedancia difusional Z_v está dada por la ecuación (13). Cuando ω es suficientemente elevado, el término que contiene la tangente hiperbólica tiende a 1 y la ecuación (13) se reduce a:

$$Z_v = \sigma \omega^{-1/2} - j \sigma \omega^{-1/2} \quad (14)$$

Haciendo $X' = \sigma \omega^{-1/2}$ e $Y' = -\sigma \omega^{-1/2}$, que son las componentes real e imaginaria después de haber

descontado a la impedancia total los aportes correspondientes a las demás componentes del circuito, se puede determinar el coeficiente de Warburg por:

$$\sigma = \frac{X' + Y'}{2} \omega^{1/2} \quad (31)$$

OPERACION DEL PROGRAMA

Una vez cargado el GWBASIC desde el sistema operativo, se hace lo propio con el programa COM-IMP desde el subdirectorio IMPALE con la siguiente orden: LOAD "\IMPALE\COM-IMP. Luego se corre el programa presionando RUN (tecla F2).

En su estado inicial, el programa muestra en la línea inferior de la pantalla un menú principal que se maneja a través de las teclas de función o de usuario F1 a F10:

- F1 selección del tipo de gráfico (CPLLOT)
- F2 selección de escalas (SCALE)
- F3 selección del tipo de símbolo para graficar (OVER)
- F4 salida del gráfico por impresora (DRAW)
- F5 ingreso de datos (INPUT)
- F6 salida de datos (OUTPUT)
- F7 edición de datos (EDIT)
- F8 ajuste por cuadrados mínimos (LSQF)
- F9 unión mediante segmentos de los puntos representados (JOIN)
- F10 salida del programa (QUIT)

que direccionan el flujo del programa hacia la subrutina correspondiente. En este estadio, el programa queda a la espera de la activación de alguna de las teclas de función mencionadas y, al finalizar la rutina elegida, vuelve al menú principal hasta el ingreso de una nueva orden. Las teclas de usuario deben ser usadas siguiendo un cierto orden; por ej., la salida de datos puede ocurrir sólo después de un ingreso de los mismos.

Para evitar errores de operatoria, como podría ser la activación prematura de alguna tecla, partes del teclado permanecen bloqueadas durante la ejecución del programa excepto que para proseguir éste último solici-

te el ingreso de una orden o variable. La ejecución puede ser detenida en cualquier momento presionando CTRL + BREAK y luego reestablecida escribiendo la palabra CONT; asimismo, es posible una salida irreversible presionando RESET o bien ALT + CTRL + DEL, aunque lo conveniente es hacerlo en forma normal mediante la tecla F10 (EXIT) del menú principal.

En un cierto número de casos el programa requerirá una respuesta por SI o por NO. El ingreso de S o s será tomado como SI; cualquier otra respuesta, incluyendo RETURN, como NO. El valor de DEFAULT (omisión) es NO.

La secuencia de operación usual es: ingreso y almacenamiento de datos, representación gráfica de los mismos, cálculo de parámetros y, finalmente, impresión en papel de los dos últimos ítems.

SISTEMA DE IMPEDANCIA

La primera etapa a ejecutarse dentro del programa "COM-IMP" es la inicialización del sistema, donde se establece que se pasa a trabajar con pantalla en modo gráfico y super resolución (640 x 400 pixeles) para poder manejar tanto gráficos como textos. Se establece además que el índice más bajo de un vector será 1 y se direcciona el subdirectorio IMPALE que contendrá los archivos de datos. Se dimensionan los arreglos utilizados por el programa que incluyen el vector de abscisas $X(I)$, de ordenadas $Y(I)$, de simulación $S(I)$, la matriz $A_{90 \times 9}(I,J)$ que contiene la frecuencia (f), parte real (Re) e imaginaria (Im) y el string de títulos.

Como el BASIC utilizado no tiene el valor de π (3,141593) hay que asignárselo a una variable, también se debe inicializar los contadores utilizados a lo largo del programa y cargar los $S(I)$ con sus valores iniciales (ésto se describe más adelante).

Tras la etapa de inicialización, se accede al menú principal.

SECUENCIA DE OPERACION

1. F5 Ingreso de datos (INPUT)

El ingreso de datos no necesita ningún tipo de chequeo y puede hacerse desde cuatro fuentes distintas: disco rígido (o diskette), teclado, simulación y analizador de función de transferencia (AFT).

En pantalla aparece el siguiente submenú:

MENU DE INPUT

Fuente de datos

1 = Disco 2 = Simulación 3 = Teclado 4 = AFT

Seleccionar opción:

La selección de una de estas opciones activa la subrutina correspondiente.

Fuente 1.- Disco rígido (o diskette)

Al comenzar a ejecutarse, esta subrutina le solicita al usuario que ingrese el nombre del archivo de datos. Por convención, éste debe ser un string de ocho caracteres; los dos primeros corresponden al número de experiencia, los tres siguientes al número de muestra y los tres restantes al tiempo de inmersión. Si alguna de estas variables tiene menos dígitos que los requeridos, se debe completar con ceros (0). Por ej., la muestra 1 se identifica 001.

Si en vez de ingresar un nombre, se presiona ENTER o RETURN, el programa generará un listado en pantalla con todos los nombres de archivos de datos existentes en el subdirectorio IMPALE, el cual puede servir de consulta para saber el estado actual de lo almacenado. Si, en cambio, el ingresado es un nombre existente, el archivo correspondiente es abierto caso contrario en la pantalla aparecerá un mensaje de error.

Una vez abierto el archivo, lo almacenado en él es leído en forma de título o comentario del mismo, cantidad de puntos y luego los datos de la matriz $A(I,J)$. El programa termina con una verificación del título existente y una pregunta sobre si se desea cambiarlo o no. Cumplimentada esta opción, retorna al menú principal.

Fuente 2.- Simulación

Esta subrutina calcula la impedancia del circuito eléctrico equivalente mostrado más abajo. La frecuencia es incrementada logarítmicamente entre sus valores máximo $F(a)$ y mínimo $F(b)$. En principio, es posible simular la respuesta de un proceso interfacial genérico simple, factible de ser representado por un circuito RC paralelo, usando sólo los valores de default. De ser

necesario, dicho circuito puede ser alterado mediante la incorporación de nuevos elementos; el programa recorrerá las primeras 15 variables del vector S(I) mostrando sus valores originales (default); éstos pueden ser aceptados, presionando RETURN como respuesta a cada pregunta, o modificados desde el teclado mediante el ingreso del valor deseado.

La rutina controla que $S(1) \neq 0$, $S(2) \neq 0$ y $S(3) \neq 0$. Luego verifica si:

$$(\log(S(1)) - \log(S(2)) * S(3)) > 99$$

donde 99 es el número máximo posible de ternas de datos. De no verificarse estas condiciones comienza de nuevo, caso contrario pregunta si el tipo de depresión es nula (N, valor de default), simétrica (S) o asimétrica (A). Los parámetros S(1) hasta S(15) (Fig. 29) son los siguientes:

S(1)	$\Rightarrow$ F(a)	frecuencia máxima (Hz)
S(2)	$\Rightarrow$ F(b)	frecuencia mínima (Hz)
S(3)	$\Rightarrow$ ΔF	incremento (Hz/década)
S(4)	$\Rightarrow$ R_{ω}	resistencia de la solución (Ω)
S(5)	$\Rightarrow$ R_m	resistencia del recubrimiento ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
S(6)	$\Rightarrow$ C_m	capacidad dieléctrica del recubrimiento ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)
S(7)	$\Rightarrow$ β_m	ángulo de depresión del recubrimiento (grados)
S(8)	$\Rightarrow$ R_t	resistencia a la transferencia de cargas (Ω)
S(9)	$\Rightarrow$ C_d	capacidad de la doble capa electroquímica ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)
S(10)	$\Rightarrow$ β_t	ángulo de depresión en la transferencia de carga (grados)
S(11)	$\Rightarrow$ R_s	resistencia debida a la sorción (Ω)
S(12)	$\Rightarrow$ C_s	capacidad debida a la sorción (F)
S(13)	$\Rightarrow$ σ_1	coeficiente de Warburg
S(14)	$\Rightarrow$ K_1	constante de Warburg
S(15)	$\Rightarrow$	tipo de depresión

A partir de éstos, y definiendo funciones trigonométricas hiperbólicas, los parámetros "invisibles"

S(16) a S(23) se calculan usando números complejos como sigue:

$$S(16) = \log_{10} (S(2)) \quad S(20) = \tau_s = S(12) * S(11)$$

$$S(17) = \log_{10} (S(1)) \quad S(21) = 1/S(13)$$

$$S(18) = \tau_m = S(6) * S(5) \quad S(22) = 1 - S(7)/90$$

$$S(19) = \tau_l = S(9) * S(8) \quad S(23) = 1 - S(10)/90$$

Una vez obtenidos, se calcula la matriz $A_{v \times g}(I, J)$.

El tiempo de cómputo depende de la complejidad del circuito elegido y del número de puntos considerados, siendo del orden de 60 s ó menos.

Antes de salir, la rutina pide una verificación del título.

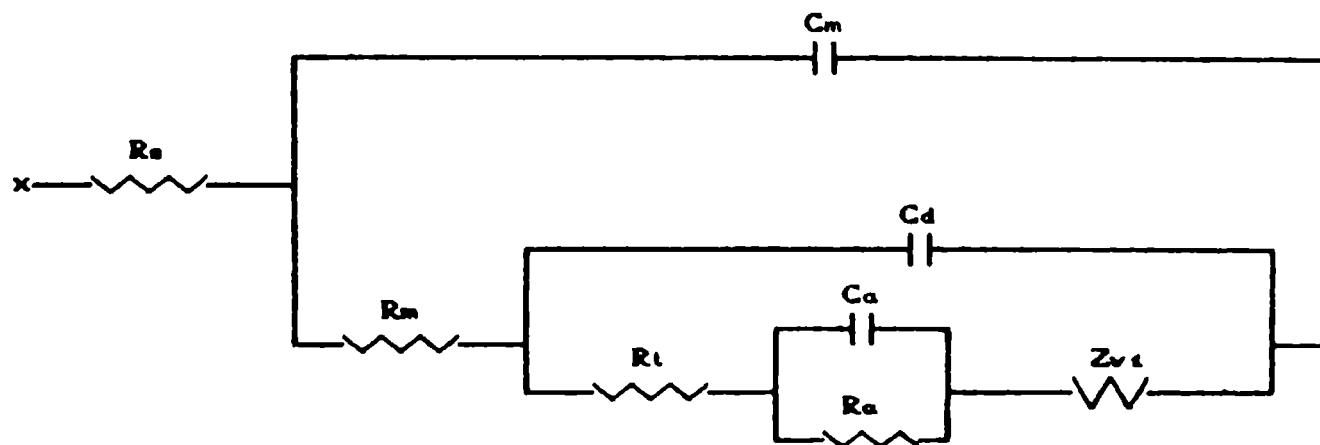


Fig. 29

Fuente 3.- Teclado

La rutina posibilita el ingreso de datos desde teclado como valores de frecuencia, parte real y parte imaginaria de la impedancia; la etapa finaliza ingresando 0,0,0 o cuando lo han hecho 99 ternas. Previo a esto, el programa solicita el valor del potencial de corrosión (Ek). Los pasos siguientes son la verificación del título y el retorno al menú principal.

Fuente 4.- Analizador de la función de transferencia (AFT)

Inicialmente, el programa solicita se ingrese el

valor de un contra-resistor (Ω) y el área del electrodo (cm^2). La rutina no activa al AFT sino que debe hacerlo el usuario desde el panel frontal del equipo; hecho esto, al presionar el comando CONT comienza el barrido de frecuencias que se prolonga hasta alcanzar su límite mínimo $F(b)$ o acumular 99 ternas de valores. El barrido puede ser abortado en cualquier momento presionando la tecla de usuario F1 pero para detener al AFT pueden ser necesarias varias presiones. Desde el registro interno de éste, e independientemente del modo mostrado en su panel frontal, los datos obtenidos son directamente transferidos como valores de frecuencia, parte real, parte imaginaria y gráficos en pantalla a medida que se van generando. La rutina define y modifica automáticamente la escala de los ejes coordenados, multiplicando por un factor 3 cada incremento para acelerar la transferencia. Cada una de éstas produce un beep y el dato ingresado es impreso. Al finalizar el barrido, el gráfico en pantalla puede ser enviado a impresora junto a una serie de anotaciones pertinentes. Siempre que los parámetros seleccionados sean aún aceptables, para repetir el barrido no es necesario resetear el AFT.

La experiencia demuestra que es más cómodo programar al AFT desde su panel frontal ya que este contralor está confinado a acceder a los registradores internos del AFT y a la decodificación de los datos transferidos. El equipo es activado en el modo de medida "simple" y la finalización del barrido se detecta vía el GPIV SR9 que interrumpe la comunicación con la computadora.

2. F1 Selección del tipo de gráfico (CPLLOT)

Al graficar variables correlacionadas por la función de transferencia, esta rutina permite analizar la respuesta de frecuencia correspondiente al circuito considerado; cargados los datos en la matriz $A(I,J)$, el programa queda a la espera de que el usuario elija uno de los nueve gráficos disponibles; si en ese momento ya existe uno en pantalla, pregunta si se desea borrarlo o no posibilitando con ello la superposición de diagramas.

La secuencia de gráficos está fijada en un orden lógico. Así, los números más altos usualmente requieren el ingreso de parámetros adicionales del circuito eléctrico equivalente determinados en gráficos anteriores.

Gráfico 1.- Z_{real} vs Z_{im}

Conocido como **diagrama de Nyquist**, éste es un gráfico estándar. No requiere ningún parámetro adicional y puede ser usado para determinar la resistencia R_s ; con este fin, desde la rutina de EDICION (F8) pueden eliminarse los puntos necesarios para hacer una expansión de la porción a alta frecuencia, próxima al origen de coordenadas. Al rehacer el gráfico, la intersección con la abscisa define el valor de R_s quedando almacenada en el vector $X(I)$ la parte real de la impedancia y en el vector $Y(I)$ la parte imaginaria de la misma. Las ternas con frecuencia negativa ($A(I,1) < 0$) no son tenidas en cuenta pues ello indica que han sido marcadas para borrarlas.

Asimismo, como se muestra en la Fig. 30 puede determinarse: a) Por extrapolación de la semicircunferencia capacitiva el valor de R (de la membrana (R_m) o del proceso faradaico (R_t)) según el sistema y el intervalo de frecuencias que se esté analizando; b) En el punto donde la parte imaginaria alcanza un máximo se define $\omega_{max} = 1/RC$, por lo tanto, conociendo la magnitud de R_m o R_t puede calcularse, respectivamente, C_m o C_d ; c) De la contribución difusional, el correspondiente coeficiente de Warburg (σ).

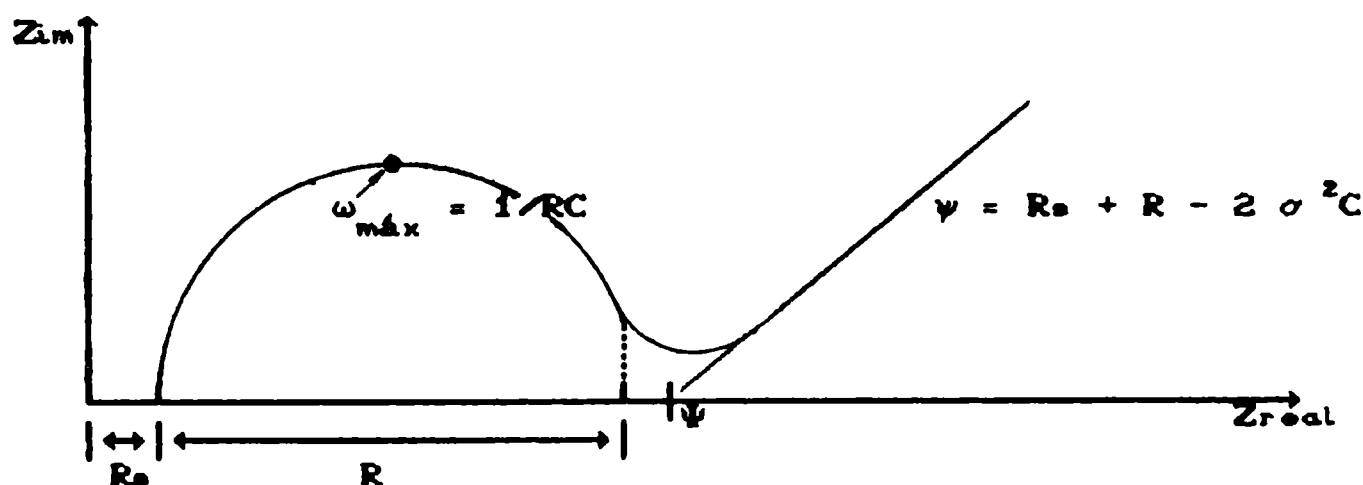


Fig. 30

Gráfico 2.- $Z_{im}\omega$ vs Z_{real}

Este gráfico, Fig. 31, no requiere parámetros adicionales. Almacena en $X(I)$ la parte imaginaria de la impedancia multiplicada por la frecuencia angular y en $Y(I)$ la parte real de la misma. El ajuste por mínimos

cuadrados de la zona recta del gráfico permite obtener el valor de la constante de tiempo (τ) y de la resistencia (R) pertenecientes a la porción del circuito considerado.

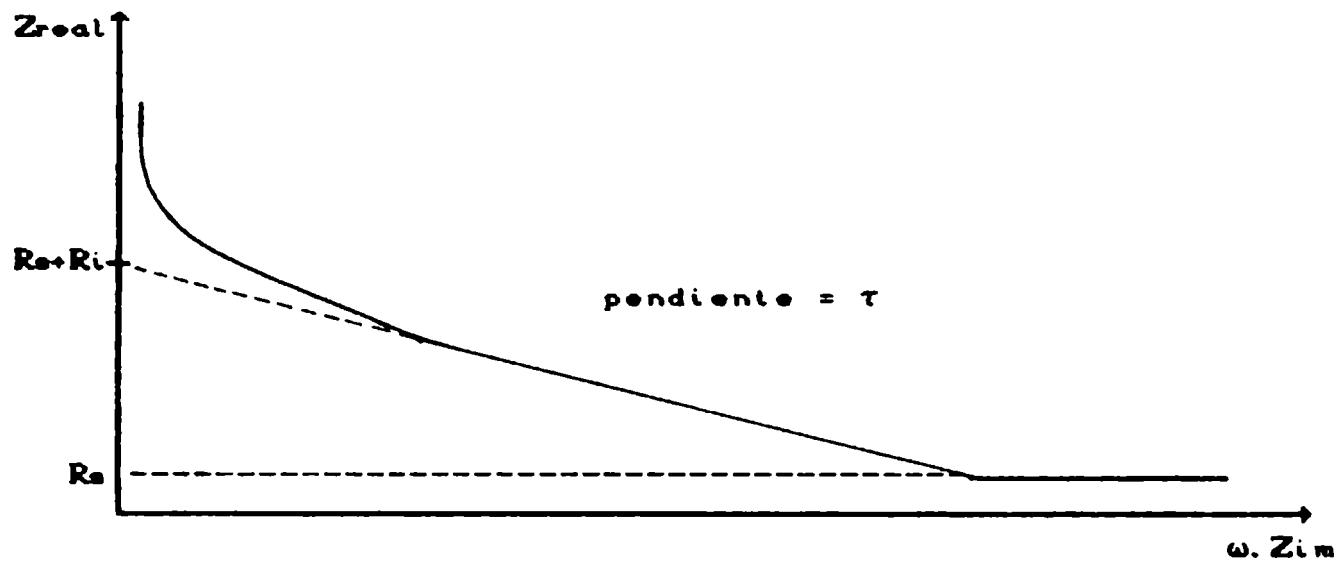


Fig. 31

Gráfico 3.- $1/\sqrt{\omega}$ vs Z_{real}

Este gráfico (Fig. 32), no requiere parámetros adicionales y da una recta de cuya pendiente se obtiene el coeficiente de Warburg (σ). En X(I) se almacena la inversa de la raíz cuadrada de la frecuencia angular y en Y(I) la componente real de la impedancia.

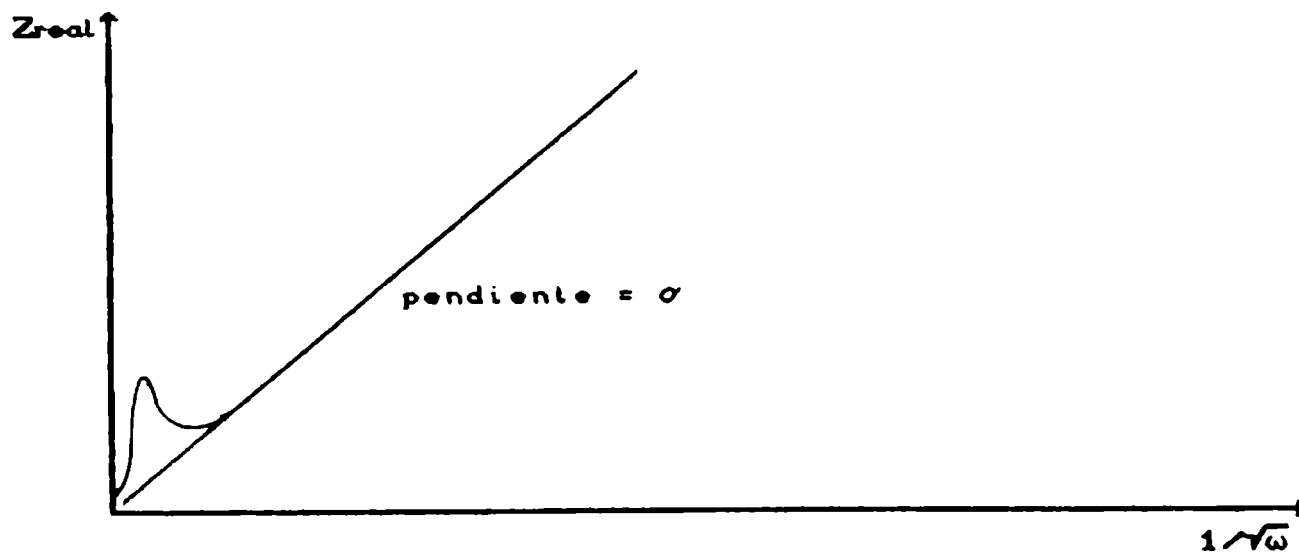


Fig. 32

Gráfico 4.- $\log \omega$ vs $\log |Z|$

Este es el diagrama de Bode de la impedancia del circuito (Fig. 33). La rutina requiere el ingreso del valor de la resistencia de la solución R_s . Dicho valor puede ser conocido por la aplicación de otras técnicas o a través del gráfico 1. Si resulta desconocido debe ingresarse 0 para poder continuar operando; en este caso, la única perturbación será un cierto desplazamiento del diagrama cuya pendiente expresa el ángulo de depresión (β) y se calcula entrando a la rutina de ajuste. Un valor de pendiente -1, indica que la depresión es nula.

En $X(I)$ se almacena el $\log \omega$ y en $Y(I)$ el $\log |Z|$ donde:

$$Y(I) = .5 \log_{10} (E_1^2 + A(I,3)^2)$$

$$E_1 = A(I,2) - R_s$$

$$A(I,2) = Z_{real}$$

$$A(I,3) = Z_{im}$$

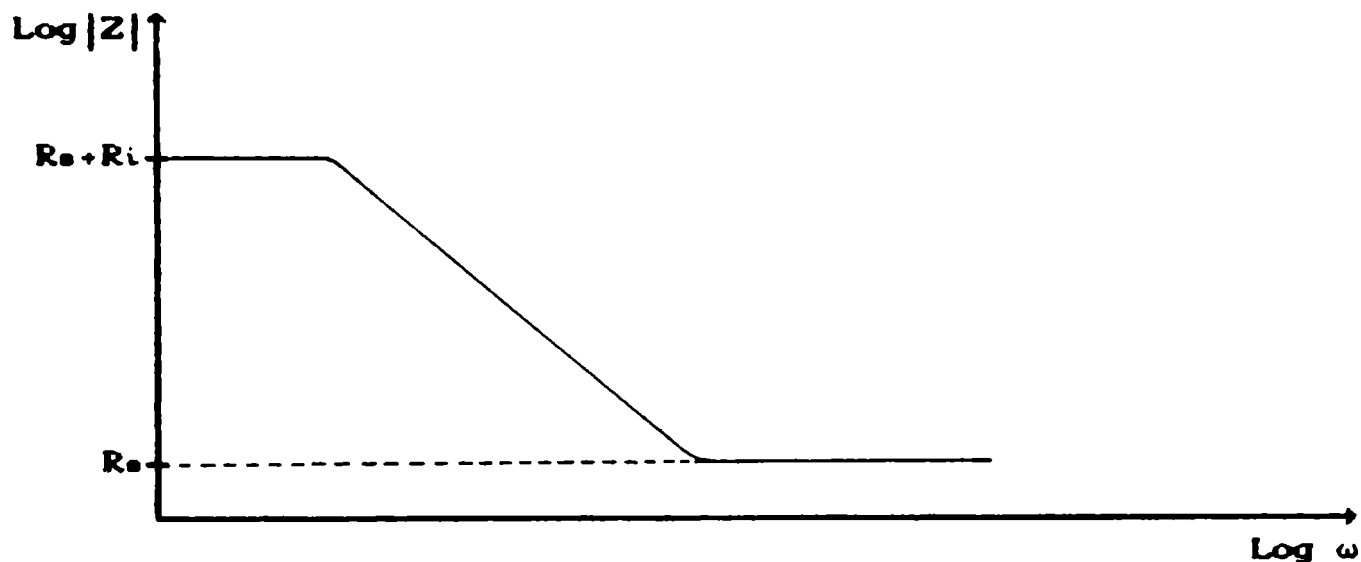


Fig. 33

Gráfico 5.- $\log \omega$ vs ángulo de fase (Φ)

No requiere parámetros adicionales y se utiliza para observar la distribución del ángulo de fase a lo largo del barrido de frecuencias (Fig. 34). En $X(I)$ almacena el $\log \omega$ y en $Y(I)$ el ángulo de fase definido

como:

$$\phi(I) = \arctg [A(I,3)/A(I,2)] * 180/\pi$$

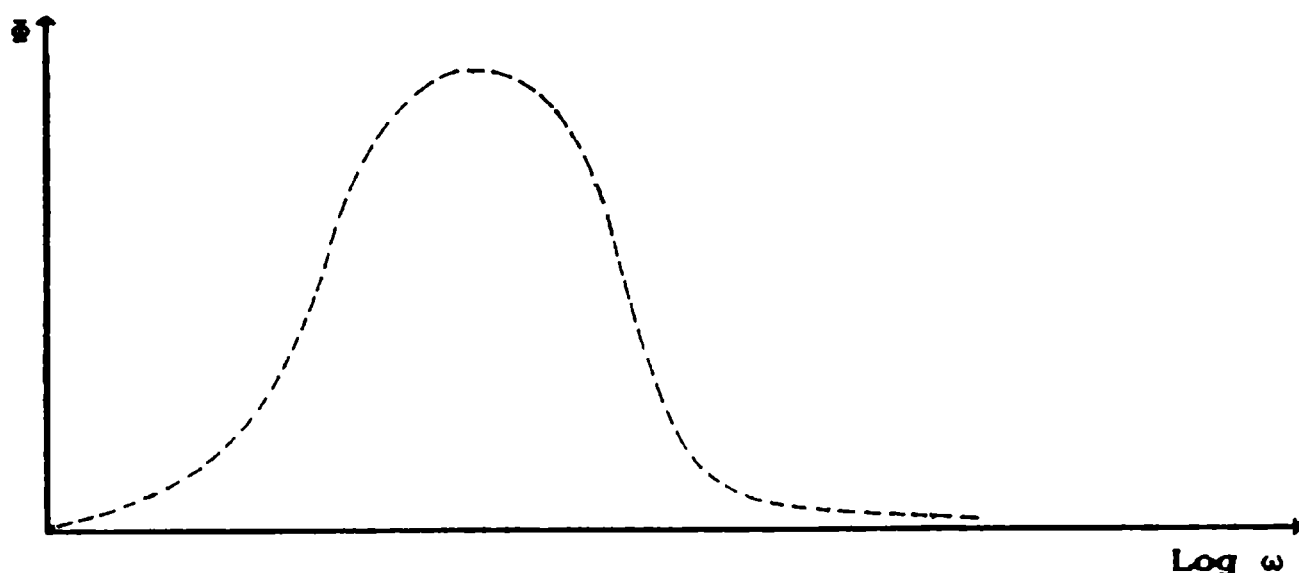


Fig. 34

Gráfico 6.- $\sqrt{\omega}$ vs $\sqrt{\omega} / Y_{real}$

El uso de esta rutina requiere los siguientes parámetros adicionales: R_s , β , tipo de depresión y τ . Del ajuste de la parte recta del gráfico (Fig. 35) se obtiene la resistencia a la transferencia de cargas R_t o la resistencia en los poros del recubrimiento R_m (según sea la parte del circuito considerada) y, de su extrapolación hasta el eje de coordenadas, el coeficiente de Warburg (σ).

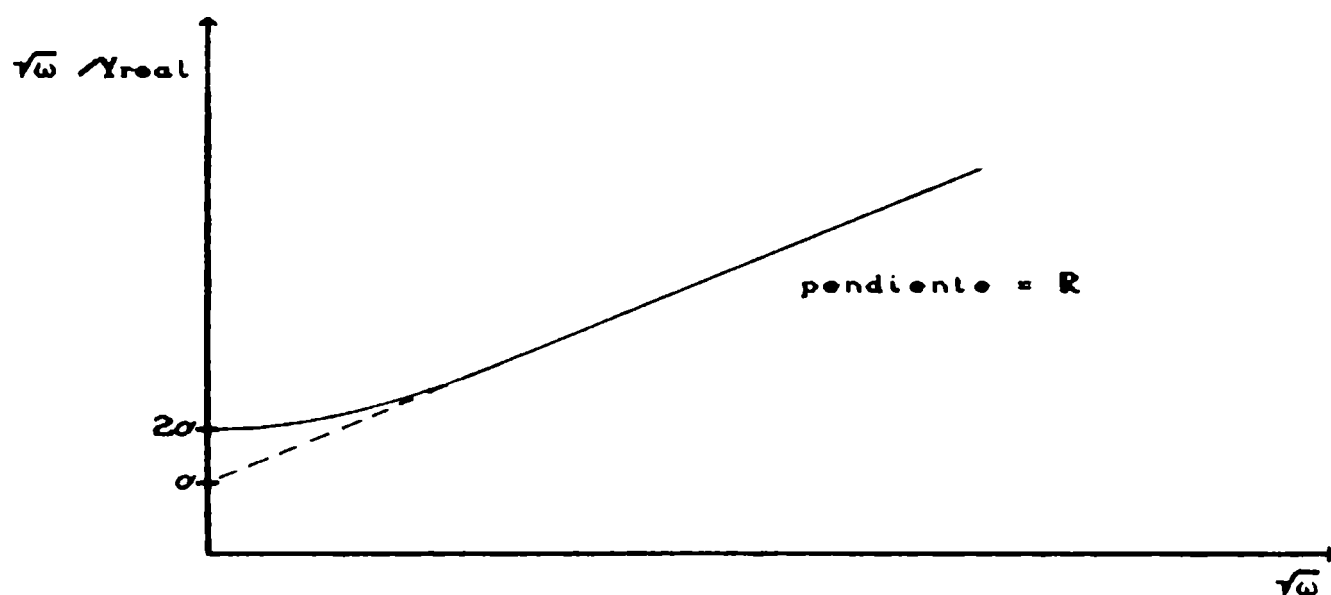


Fig. 35

Gráfico 7.- ω vs Y_{im}

Este gráfico (Fig. 36) requiere un valor de R_s y, según la parte del circuito considerado, aporta un valor de la capacidad dieléctrica de la doble capa electroquímica (C_d) o del recubrimiento (C_m).

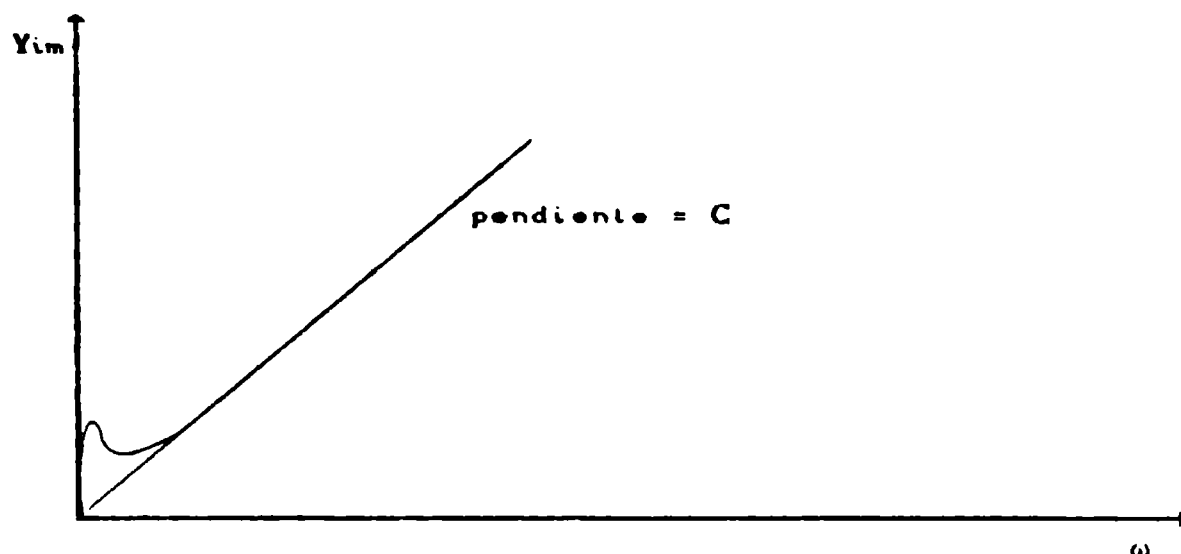


Fig. 36

Gráfico 8.- Y_{real} vs Y_{im} . (Fig. 37)

La rutina solicita el ingreso de un valor de R_s . Suele utilizarse en los casos en que el diagrama de Nyquist no tenga una clara definición y en base a las ecuaciones que relacionan la admitancia con la impedancia pueden obtenerse los mismos parámetros que en en gráfico 1.

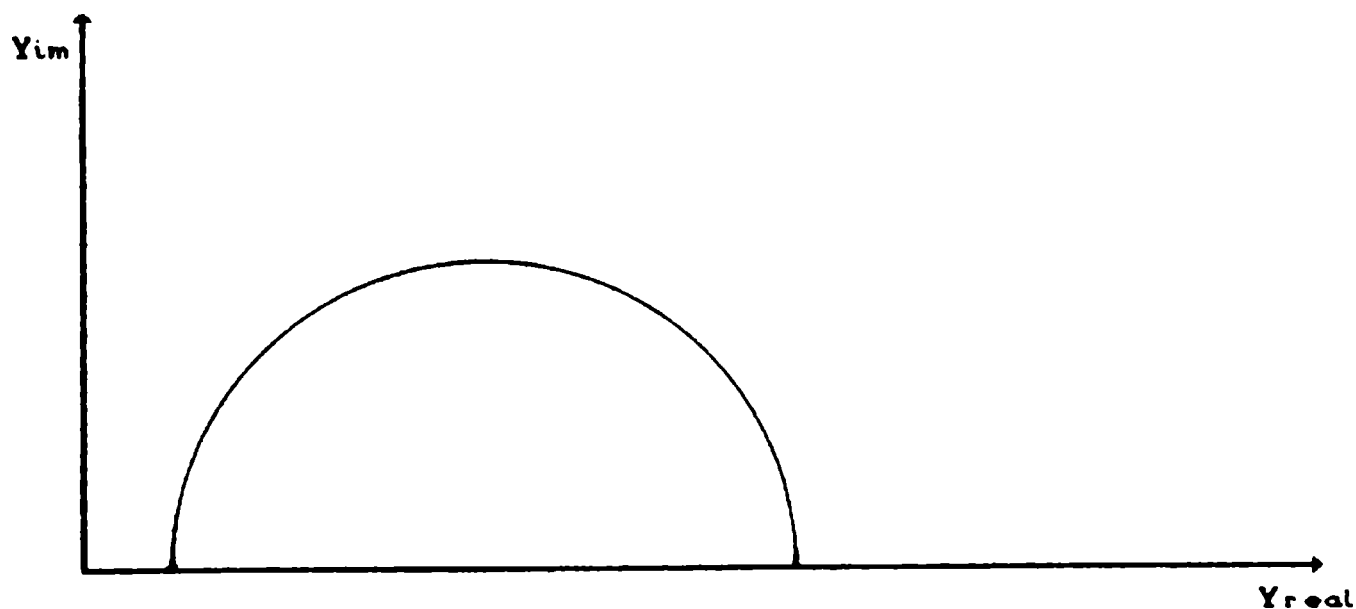


Fig. 37

Gráfico 9.- Tiempo vs Parámetros

En esta rutina, el parámetro a graficar puede ser seleccionado dentro de un grupo de siete posibilidades. En realidad se trata de valores que han sido ingresados manualmente o bien calculados de los gráficos correspondientes e interrelacionados mediante algoritmos matemáticos y almacenados en forma automática. La única excepción a esta última posibilidad son los valores del potencial de corrosión (E_k) cuyo ingreso debe ser siempre manual.

Los parámetros en cuestión son los siguientes: potencial de corrosión (E_k), resistencia iónica en los poros del recubrimiento (R_m), capacidad dieléctrica del mismo (C_m), resistencia a la transferencia de cargas (R_t), capacidad de la doble capa electroquímica (C_d), constante de tiempo del recubrimiento (R_mC_m), del proceso faradaico (R_tC_d), densidad de corriente de corrosión real (I_r) y aparente (I_a).

La rutina solicita el ingreso del área del electrodo (en cm^2), del número de experiencia y de muestra deseados, debiéndose identificarlos con dos (2) y tres (3) dígitos respectivamente. Esto se utiliza para leer, del archivo correspondiente a esa experiencia y muestra, todos los tiempos de inmersión existentes. Luego aparece en pantalla en siguiente submenú:

MENU DE GRAFICACION TIEMPO vs PARAMETRO

1 = E_k	2 = R_m	3 = C_m	4 = R_t	5 = C_d	6 = R_mC_m
8 = I_r	9 = I_a				
Seleccionar opción:					

En este punto, el sistema queda a la espera del ingreso de la opción. En función de la elegida, y tras la lectura de los valores correspondientes, el programa almacenará en el vector $X(I)$ los tiempos de inmersión, en el $Y(I)$ los parámetros (correspondientes a esos tiempos) leídos y en un contador llamado *auxi* la cantidad de elementos encontrados. Así, el parámetro seleccionado se almacenará en $Y(I)$ como:

$$Y(I) = -E_k$$

$$Y(I) = R_m$$

$$Y(I) = C_m$$

$$Y(I) = R_mC_m$$

$$Y(I) = R_tC_d$$

$$Y(I) = I_r$$

$$Y(I) = R_t$$

$$Y(I) = I_a$$

$$Y(I) = C_d$$

que, según corresponda, ya están multiplicados (las resistencias) o divididos (las capacidades y corrientes de corrosión) por el área del electrodo. Posteriormente, aparece en pantalla un submenú que posibilita seleccionar un tipo de gráfico:

MENU DEL TIPO DE GRAFICO

1 = Lineal-Lineal 2 = Lineal-Log 3 = Log-Lineal

4 = Log-Log

Seleccionar opción:

En función de lo elegido, el programa calculará (si corresponde) el logaritmo decimal de la abscisa y/o de la ordenada. En general, para graficar E_k se usa la opción 1 y para los restantes parámetros la 2; las opciones 3 y 4 sólo en el caso de tiempos de inmersión muy grandes. Tras este paso, se imprime en papel el tipo de gráfico seleccionado y se accede a una rutina de ordenamiento por tiempos crecientes del vector $X(I)$. El sistema retorna al menú principal desde el cual se puede ingresar al proceso de graficación propiamente dicho.

Los gráficos (E_k vs t , Fig. 38; R_t vs t , Fig. 39 y C_m vs t , Fig. 40) son representativos de los resultados obtenidos en una experiencia de laboratorio realizada en el CIDEPINT.

3. F2 Selección de escalas (SCALE)

Esta rutina puede ejecutarse tras la selección de un tipo de gráfico, de no ser así, retorna al menú principal; define el área del gráfico en forma automática pero también permite que el usuario lo haga manualmente. En primera instancia es conveniente utilizar la definición automática para tener una idea de la magnitud del diagrama y luego sí seleccionar la manual para obtenerlo con la mejor definición posible.

En escala manual, el sistema solicita se ingresen los límites mínimo y máximo de los ejes coordenados.

En autoescala, el sistema determina los valores máximos y mínimos de los vectores $X(I)$ en abscisas e $Y(I)$ en ordenadas. Cuando los mínimos o máximos en

EXP1

NOMBRE DEL ARCHIVO: 01004001

GRAFICO DE Tiempo - Parámetros

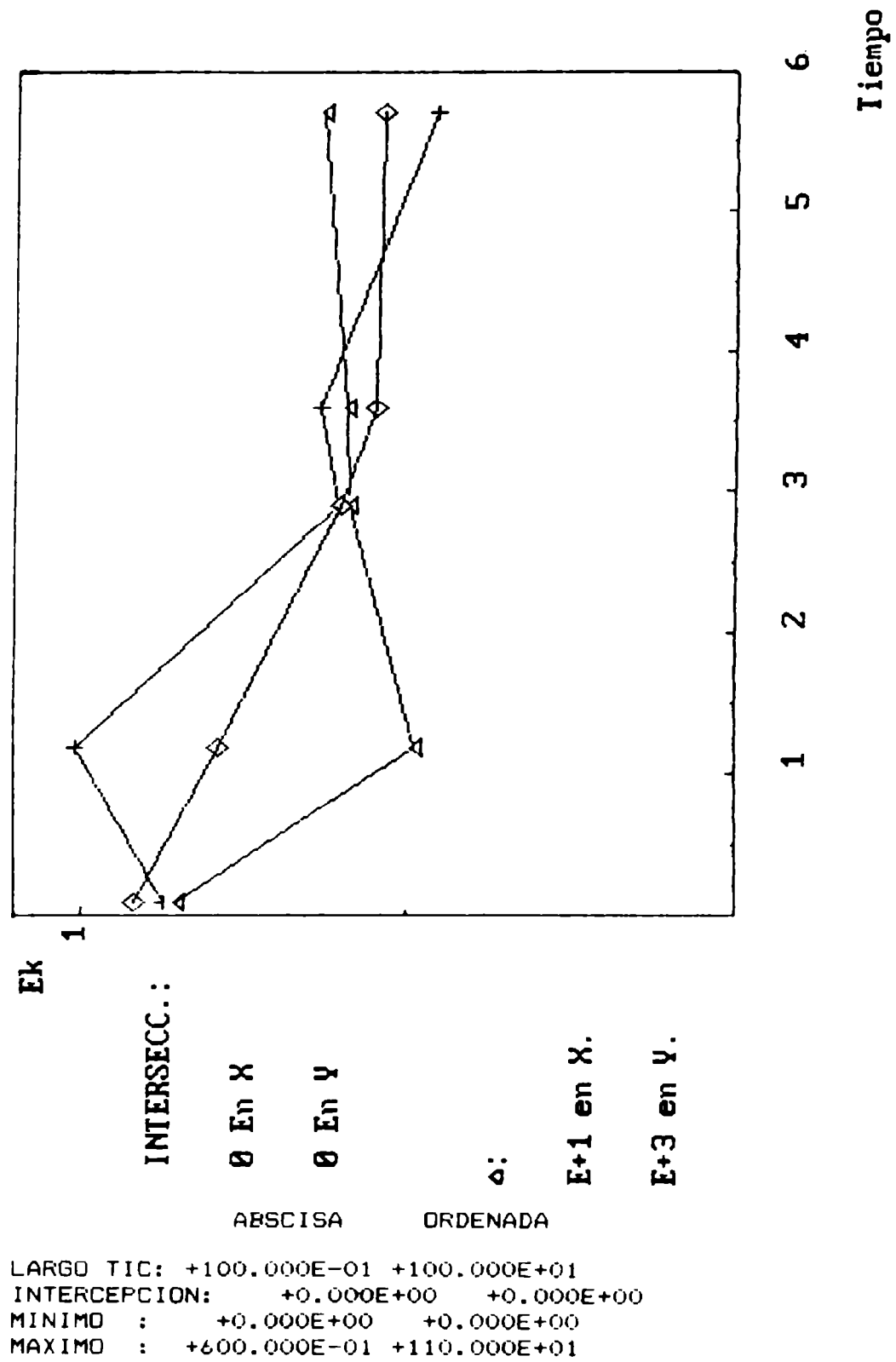


Fig. 38

EXP1

NOMBRE DEL ARCHIVO: 01004001

GRAFICO DE Tiempo - Parámetros

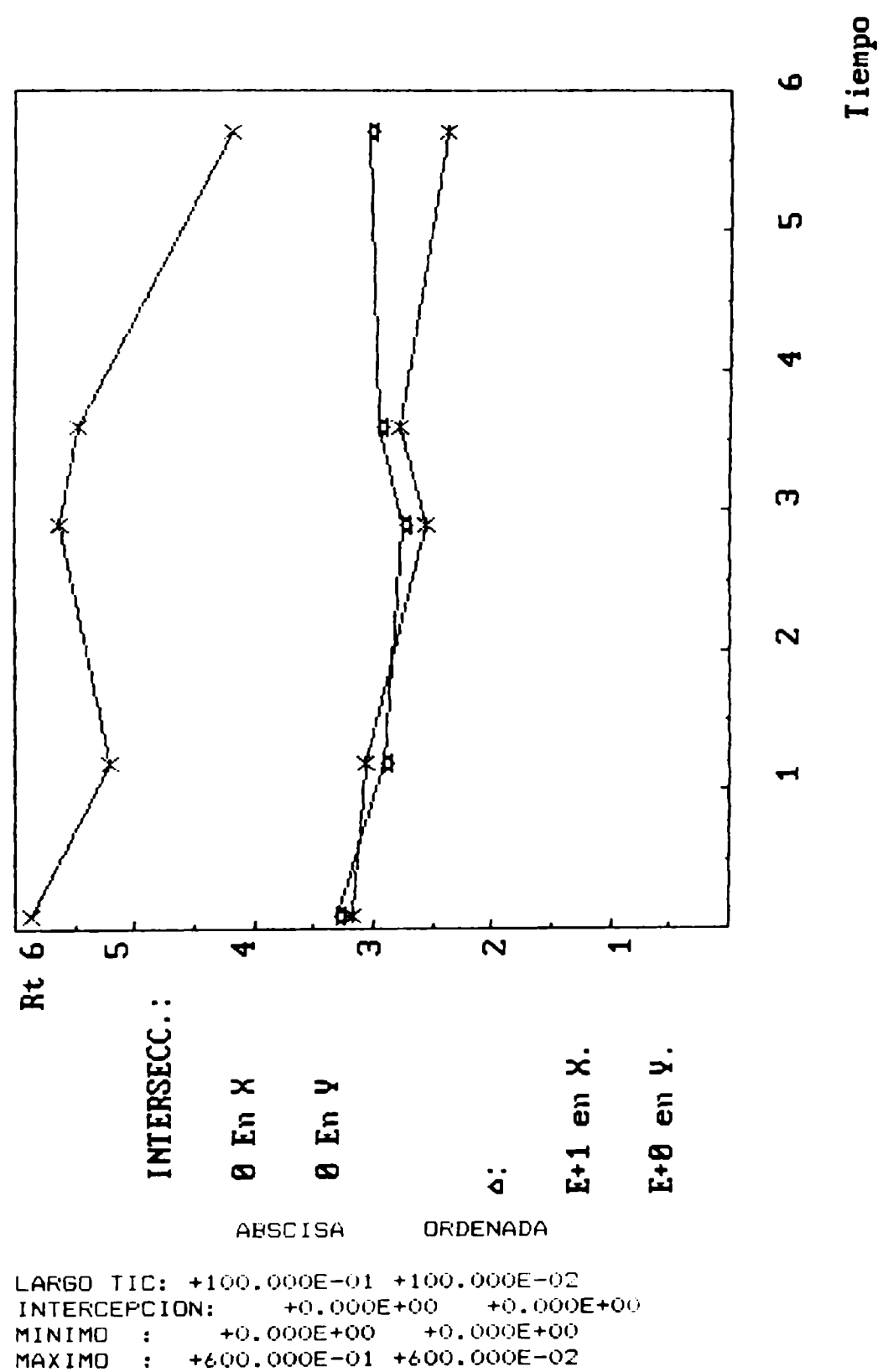


Fig. 39

EXP1

NOMBRE DEL ARCHIVO: 01004001

GRAFICO DE Tiempo - Parámetros

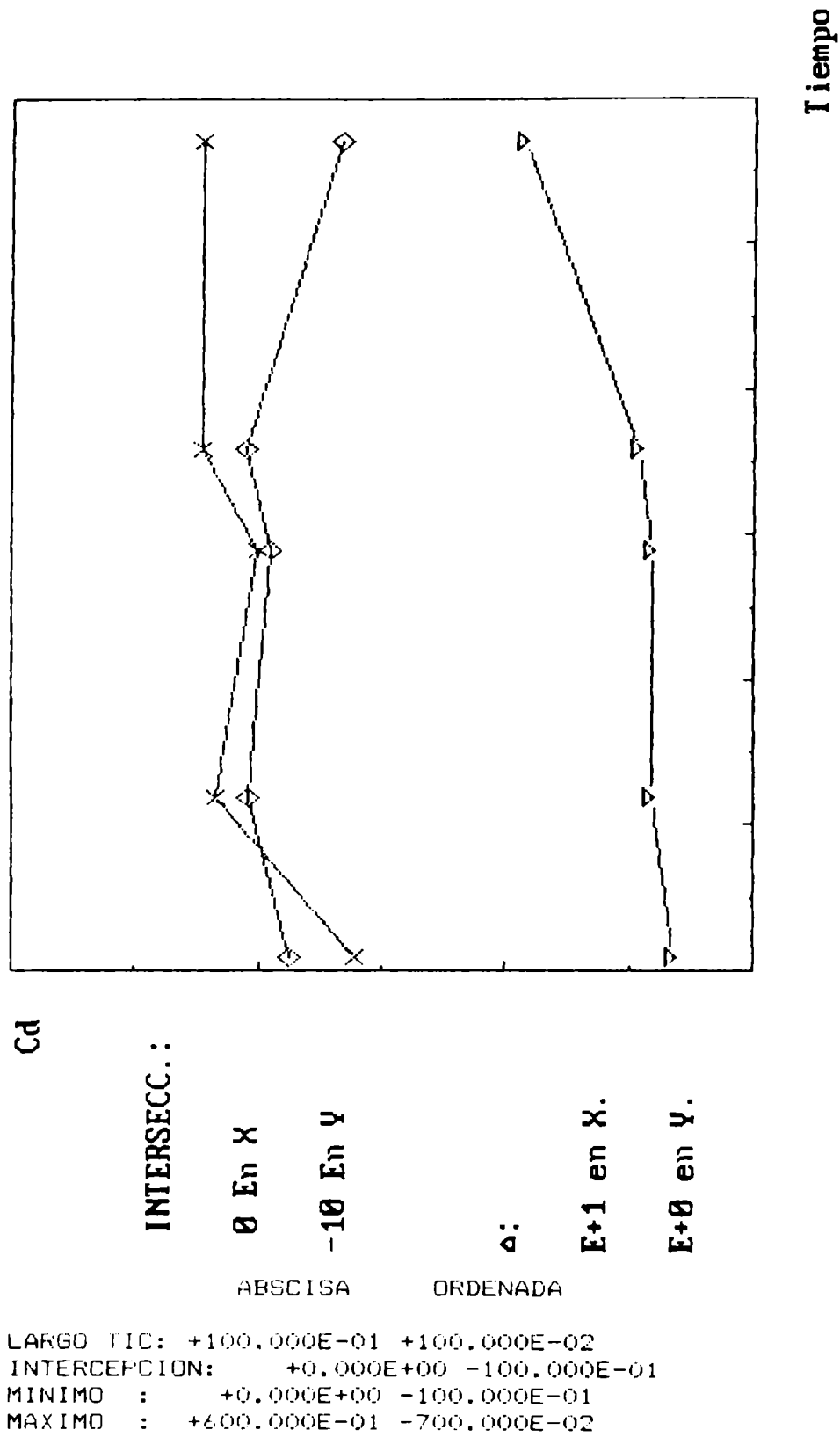


Fig. 40

X(I) o en Y(I) coinciden, el sistema sale automáticamente de autoescala y pasa al modo manual. En éste, controla que el máximo ingresado sea mayor que el mínimo y si no se cumple la premisa el usuario es invitado a ingresarlos nuevamente. Posteriormente se lo consulta respecto al tipo de escala que puede ser isotrópica o no. Si la respuesta es afirmativa, los límites del gráfico se ordenan de modo tal que las longitudes físicas de cada división sean coincidentes, teniéndose siempre en cuenta el eje de mayor longitud.

El programa calcula luego un espaciado óptimo para las divisiones de los ejes mediante la fórmula:

$$X_3 = 10^{\wedge \text{Int}(\log_{10}(X_{\text{máx}} - X_{\text{mín}}))}$$

$$Y_3 = 10^{\wedge \text{Int}(\log_{10}(Y_{\text{máx}} - Y_{\text{mín}}))}$$

y determina la intersección de los ejes, tratando que caiga en el origen de coordenadas (0,0). Si esto último no es posible, efectúa un corrimiento de los ejes calculando un nuevo punto de intersección (X₄,Y₄) tal que:

si $X_{\text{mín}} \leq 0$ y $X_{\text{máx}} \geq 0 \Rightarrow$ intersección en $X_4 = 0$; $Y_4 = 0$

si $Y_{\text{mín}} \leq 0$ e $Y_{\text{máx}} \geq 0 \Rightarrow$ " " $X_4 = 0$; $Y_4 = 0$

si $X_{\text{mín}} < 0$ y $X_{\text{máx}} < 0 \Rightarrow$ " " $X_4 = X_{\text{máx}}$

si $Y_{\text{mín}} < 0$ e $Y_{\text{máx}} < 0 \Rightarrow$ " " $Y_4 = Y_{\text{máx}}$

En caso contrario $X_4 = X_{\text{mín}}$ e $Y_4 = Y_{\text{mín}}$.

Si el gráfico es logarítmico, la intersección se fijará en (X_{mín}, Y_{mín}).

Finalizada esta etapa el programa usa la sentencia VIEW del GWBASIC para definir las dimensiones y posición de la ventana física para los gráficos. VIEW delimita un área rectangular en la pantalla, la ventana física en la que se visualizan los diagramas, especificando las coordenadas de las esquinas superior izquierda e inferior derecha. Luego se utiliza la sentencia WINDOW que define la ventana lógica y permite dibujar objetos en un espacio no delimitado por las dimensiones físicas de la pantalla. Esto se logra empleando coordenadas arbitrarias (llamadas lógicas), definidas por el programador, que son automáticamente convertidas en coordenadas físicas por el GWBASIC. De esta manera, a

las coordenadas lógicas le son asignados los valores máximos y mínimos calculados por el programa.

A "posteriori", la rutina dibuja en pantalla los ejes coordenados teniendo en cuenta el punto de intersección calculado anteriormente. Si el gráfico es de tipo logarítmico, los ejes se cierran formando un cuadrado; sobre los mismos se dibujan las divisiones y se coloca tanto en abscisa como en ordenada el título que los identifica. Si la intersección está en (0,0), debajo de cada división aparece su magnitud pues se trata de números enteros. En cualquier otro caso, tales números no aparecen pues podrían ser de muchos dígitos y superponerse unos con otros dificultando su lectura. Además, a la izquierda de la pantalla se reserva una ventana en la cual se anotan los valores del punto de intersección de los ejes y del incremento en abscisa y ordenada. Graficados los valores de $X(I)$ e $Y(I)$ que caen dentro del área del diagrama, se retorna al menú principal para seguir con otra operación.

En la práctica es posible especificar $X_{\min} = 0$, $X_{\max} = 100$, $Y_{\min} = 0$ e $Y_{\max} = 1$ dejándolos hasta que el programa altere en forma concordante el $Y_{\max}$ graficado.

4. F3 Selección del tipo de símbolo (OVERPLOT)

La rutina se ejecutará si existe un arreglo de puntos y un gráfico en pantalla, de no cumplirse estas condiciones retorna al menú principal. Al permitir modificar los símbolos utilizados para representar diferentes conjuntos de datos, también posibilita la superposición de varios gráficos lo que es particularmente útil para comparar datos experimentales y/o provenientes de la simulación. En pantalla aparece el siguiente submenú:

MENU DE SIMBOLOS

Menú de Símbolos		
1 = .	4 = *	7 = 
2 = +	5 = Δ	8 = 
3 = x	6 = ∇	
Seleccionar Símbolo:		

quedando el sistema a la espera del ingreso de una opción; una vez elegida la misma, los puntos son automáticamente redibujados. Finalmente se accede al menú

principal desde desde el cual, presionando la tecla de función F9 (JOIN), se pueden unir los puntos graficados mediante segmentos.

5. F4 Salida del gráfico por impresora (DRAW)

Esta rutina permite imprimir una copia del gráfico en pantalla.

La impresión comienza con el título o comentario del archivo de datos, el nombre de dicho archivo y el tipo de gráfico. Luego de presionar SHIFT + PRT SC imprime el diagrama y finalmente un listado con los parámetros de escala.

En caso de haberse utilizado la rutina de ajuste por mínimos cuadrados (tecla de función F7 = LSQF) para cuantificar un componente determinado del circuito equivalente, el nombre y valor del mismo es impreso si se traza la recta que pasa por los puntos ajustados.

6. F6 Salida de datos (OUTPUT)

Para poder ejecutar esta rutina es necesario que existan datos en la matriz A(I,J) caso contrario se vuelve al menú principal. Permite la salida de datos hacia algún dispositivo determinado y para ello aparece en pantalla el siguiente submenú:

MENU DE OUTPUT

1 = Disco 2 = Pantalla 3 = Graficador 4 = Impresora Seleccionar opción:

Destino 1. Disco

Esta subrutina es la que graba los datos residentes en la memoria luego de solicitar el ingreso de un nombre de archivo, que debe ser un string de ocho dígitos, correspondiendo los dos primeros al número de experiencia, los tres siguientes al número de muestra y los tres restantes al tiempo de inmersión. La rutina se encarga de controlar que la longitud del nombre del archivo sea ocho de lo contrario se solicita el ingreso de uno nuevo. Cuando este sea correcto, la rutina abrirá un archivo al que le asignará el nombre ingresado y en el que se grabará su título o comentario, la

cantidad de puntos considerados, las ternas de datos en cuestión (matriz $A(I,J)$) y si se quiere los valores medidos y/o calculados de E_k , R_m , C_m , R_t , C_d , I_r e I_a .

En el siguiente paso la rutina controla si el nombre del archivo creado existe en el archivo de nombres; si la respuesta es negativa, lo graba. El objeto de esta operación es evitar que al grabar los datos para una determinada experiencia se creen nuevos archivos en vez de actualizar los ya existentes.

Una vez validado el comentario, se retorna al menú principal.

Destino 2. Pantalla

Esta elección mostrará en la pantalla un listado de datos. El usuario es consultado si desea visualizar parámetros (E_k , R_m , C_m , R_t , C_d , I_r e I_a) o datos de la matriz $A(I,J)$. Como dicho listado aparece en las últimas tres líneas de la pantalla, pues el resto está reservado para gráficos, para verlos a todos se definieron las teclas de usuario F1 (listar página a página) y F4 (salir de la rutina y volver al menú principal).

F1 = List	F4 = Esc
-----------	----------

Destino 3. Graficador

Esta parte del programa comprende un conjunto de rutinas que sirven para operar el graficador. Con éste, pueden dibujarse ejes, puntos con diferentes símbolos, escribir comentarios y anotaciones dentro y fuera de los límites del área de graficación propiamente dicha y unir los puntos mediante segmentos.

La rutina utiliza las teclas de usuario F1 a F7 para llevar a cabo las operaciones y cuando comienza a ejecutarse verifica que exista un gráfico válido en pantalla. De no ser así, retorna al menú anterior. Un detector de errores controla que no se produzcan fallas en el graficador; luego se dimensionan las coordenadas del gráfico y se asignan las teclas de usuario:

1 = Drawaxes	3 = Title	5 = Digitize	7 = Write
2 = Drawpts	4 = Esc	6 = Joinpts	

Al finalizar el proceso de graficación, las teclas de usuario son reasignadas y el diagrama vuelve a pantalla.

Tecla 1. Drawaxes (Dibujo de ejes)

Esta selección dibuja los ejes, marca las divisiones y los rotula. En este punto, el usuario es invitado a ingresar el número de decimales en cada división. Una ayuda para tomar la decisión puede ser la lectura de los últimos parámetros de escala impresos. Luego el graficador dibujará el conjunto de ejes rotulados y el programa solicitará el nombre de los mismos.

Tecla 2. Drawpts (Dibujo de puntos)

Dibuja los datos residentes en memoria usando el símbolo elegido por el operador entre los siete disponibles. Además solicita la definición de una "distancia entre símbolos" para evitar solaparlos y con ello desmejorar la definición del gráfico. Los valores usuales son 1 GU para el tamaño y de 1 a 3 GU para su separación.

Tecla 3. Title (Título)

Prevía validación escribe el título del archivo que se está procesando.

Tecla 4. Esc (Escape o Salida)

Al presionarla se retorna al menú principal.

Tecla 5. Digitize (Digitalizar)

Permite identificar puntos graficados. El usuario será instruido para posicionar (mediante controles del graficador) la pluma cerca del punto deseado y presionar la tecla ENTER del mismo. El programa buscará entre los datos hasta ubicar el punto más cercano al marcado, cuyos datos más relevantes son mostrados en pantalla.

Tecla 6. Joinpts (Unir puntos)

Une los puntos graficados con segmentos de recta.

Tecla 7. Write (Escribir)

Esta rutina puede usarse para escribir un mensaje de hasta 65 caracteres en cualquier lugar del gráfico. Para ello, se coloca la pluma del graficador en el lu-

gar deseado y se lo activa para que ejecute la orden.

Destino 4. PRINT (Imprimir)

Es similar a la rutina que envia los datos a pantalla. La diferencia radica en que salen impresos en forma de tabla.

7. F7 Ajuste por mínimos cuadrados (LSQF)

Mediante el método de mínimos cuadrados esta rutina ajusta la parte recta del gráfico en pantalla, previa delimitación de sus coordenadas.

Al comenzar su ejecución verifica que exista un gráfico en pantalla y que los datos del vector de gráficos sean válidos, sino retorna al menú principal. El sistema pide se ingrese el número de divisiones de los ejes coordenados que abarcan el segmento de recta a ajustar las que, como mínimo, deben incluir dos puntos. El ajuste dará como resultado un conjunto de valores que, según el tipo de gráfico usado, serán convertidos en parámetros de la porción de circuito equivalente considerado.

Al finalizar el proceso de ajuste, el programa permite graficar la recta obtenida e imprimir los valores calculados identificándolos con el o los parámetros de interés. Debe tenerse en cuenta que si bien podría ajustarse un número ilimitado de líneas rectas dando distintas áreas, el programa sólo reconocerá los últimos parámetros del ajuste.

8. F8 Edición de datos (EDIT)

Esta rutina permite la edición de los datos de la matriz $A(I,J)$ y con ello modificar o borrar el/los puntos cuyos ternas fueron ingresadas con algún error o que perturben los cálculos a realizar con los datos residentes en la memoria.

La operación de edición está dirigida por un submenú que utiliza las siguientes teclas de función:

1 = #	2 = Up	3 = Down	4 = Change	5 = Esc	6 = Del
-------	--------	----------	------------	---------	---------

Tecla 1. #

Esta elección permite verificar los datos de cual-

quier punto del conjunto residente en la memoria. Para ejecutarlo, el sistema solicitará se ingrese el número de orden del punto que interesa, entre 1 y 99, el cual será identificado por una flecha que aparece señalándolo en el gráfico. Para obtener el número de orden, ordenar un listado de los datos a papel o impresora.

Tecla 2. Up (Hacia arriba)

Cada presión a esta tecla mueve el puntero un lugar hacia arriba en el ordenamiento de datos. Tal movimiento es acompañado por el desplazamiento de la flecha de identificación del punto en la pantalla.

Tecla 3. Down (Hacia abajo)

Es la operación inversa a la Tecla 2.

Tecla 4. Change (Cambiar)

Esta elección permite modificar los datos de un punto para lo cual el primer paso es posicionarse en él mediante la tecla de función F1 y luego presionar F4. A continuación se muestran, e invita a corregirlas, la frecuencia y las partes real e imaginaria de la impedancia; si en vez de hacerlo se presiona RETURN, sus valores permanecerán inalterados. Para que las modificaciones queden almacenadas en forma definitiva, se debe entrar al menú de OUTPUT y grabarlas en el archivo correspondiente.

Tecla 5. Esc (Escape o Salida)

La presión sobre esta tecla permite salir del modo EDICION y retornar al menú principal.

Tecla 6. Del (Borrar)

Esta subrutina permite eliminar transitoriamente de la memoria los puntos previamente marcados anteponiendo un signo negativo al valor de la frecuencia. Mediante este artificio, el sistema de impedancia no los tendrá en cuenta al calcular los valores de los diferentes componentes resistivos y capacitivos que forman el circuito equivalente.

Siempre que la magnitud de las constantes de tiempo de los procesos involucrados estén suficientemente separadas para poder discriminarlas, el usuario es consultado si desea:

1 = Borrar para calcular $R_m - C_m$

2 = Borrar para calcular $R_t - C_d$ 3 = Otros motivos

Seleccionar opción:

En el caso de metales pintados y sumergidos en medios acuosos agresivos, cuya respuesta de frecuencia en el plano complejo es, en la mayoría de los casos dos semicircunferencias, se utilizan las opciones 1 y 2 para calcular, respectivamente, los parámetros de la pintura y del proceso faradaico usando las mismas ecuaciones ya que responden al mismo tipo de circuito eléctrico equivalente (un RC paralelo).

Después de seleccionar una de las opciones, el operador es invitado a ingresar los puntos inicial y final del intervalo a borrar. Tras esta operación, el sistema imprime en papel el número de orden de dichos puntos. Debe tenerse en cuenta que: a) Una vez borrados los puntos, debe rehacerse el gráfico y comenzar a operarse nuevamente porque de lo contrario se seguiría trabajando con los valores originales de los vectores $X(I)$ e $Y(I)$; b) Los puntos borrados pueden ser recuperados ingresando nuevamente los puntos inicial y final y presionando la Tecla 6 (DELETE); c) Para que el borrado sea permanente, los datos remanentes deben ser regrabados.

9. F9 Unión de puntos (JOIN)

La subrutina permite, mediante segmentos de recta, unir todos los puntos del gráfico residente en pantalla. Es independiente de lo explicitado para el graficador.

10. F10 Salida del sistema (EXIT)

Esta subrutina permite salir de la ejecución del programa y retornar al ambiente GWBASIC. Tras la presión de esta tecla tanto la pantalla como las teclas de usuario recuperan el estado original para tal ambiente.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CIC) y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por el apoyo económico brindado para la ejecución de este trabajo.

REFERENCIAS

- [1] Wolstenholme, J.- *Corros. Sci.*, **13**: 521-530 (1973).
- [2] Leidheiser, H. Jr.- *Corrosion Control by Coatings*. Science Press, Princeton, 143 (1979).
- [3] Menges, G., Schneider, W.- *Kunststofftechnik*, **12**: 265, 316 (1973).
- [4] Kendig, M.W., Leidheiser, H. Jr.- *J. Electrochem. Soc.*, **123**: 982-989 (1976).
- [5] Macdonald, A.A., Mc Kubre, M.C.H.- *Electrochemical Impedance Techniques in Corrosion Science, Electrochemical Corrosion Testing*. ASTM STP 727, Florian Mansfeld & Ugo Bertocci Ed., American Soc. for Testing and Materials: 110-149 (1981).
- [6] Beaunier, L., Epelboim, I., Lestrade, J.C., Take-nouti, H.- *Surf. Techn.*, **4**: 237-254 (1976).
- [7] Szauer, J.- *Progr. Org. Coatings*, **10**: 171-183 (1982).
- [8] Reinhardt, G., Scheller, O., Hahn, K.- *Plaste und Kautschuk*, **22**: 56 (1975).
- [9] Scantlebury, J.D., Ho, K.N.- *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, **62**: 89-92 (1979).
- [10] Scantlebury, J.D., Sussex, G.A.M.- *Corrosion, Control by Organic Coatings*. Ed. Leidheiser, H. Jr., NACE: 51 (1981).
- [11] Callow, L.M., Scantlebury, J.D.- *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, **64**: 83-86; 119-123; 140-143 (1981); **66**: 93-96 (1983).
- [12] Potente, H., Brashes, E.- *Adhesion*, **11**: 34 (1979).
- [13] Piens, M., Verbist, M.- *Corrosion Control by Organic Coatings*, Lehigh University, Bethlehem, Pennsylvania: 163-177 (1981).
- [14] Mansfeld, F., Kendig, M.W., Tsai, S.- *Corrosion*, **38**: 478-485 (1982).
- [15] Walter, G.W.- *J. Electroanal. Chem.*, **118**: 259-273 (1981).
- [16] Cole, K.S., Cole, R.- *J. Chem. Phys.*, **9**: 341-351 (1941).
- [17] De Levie, R.- *Electrochemical response of porous and rough surfaces*. En: *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*. P. Delahav

- (Ed.), 6: 329 (1967).
- [118] Scheider, H.- J. Phys. Chem., 79: 127-135 (1975).
 - [119] De Levie, R.- Electrochimica Acta, 9: 1231-1242 (1964).
 - [120] Szauer, T., Brandt, A.- J. Oil Col. Chem. Assoc., 67(1): 13-15 (1984).
 - [121] Armas, R., Gervasi, C., Di Sarli, A., Real, S., Vilche, J.- CIDEPINT-Anales: 97-106 (1991).
 - [122] Caprani, A., Epelboim, I., Morel, Ph., Takenouti, H.- 4th Europ. Symposium on Corrosion Inhibitors, Ferrara (1975).
 - [123] Beguin, U., Gauman, T.- Helv. Chim. Acta, 41: 1951 (1958).
 - [124] Curtis, A.J.- Progr. in Dielectrics, Heywood, London (1960).
 - [125] Van Beek, L.H.K.- Progr. Dielectr., 7: 69 (1967).
 - [126] Kendig, M., Meyer, E., Lindberg, G., Mansfeld, F.- Corros. Sci., 23: 1007-1012 (1983).
 - [127] Van Meirhaeghe, R., Dutoit, E., Cardon, F., Gomes, W.- Electrochimica Acta, 20: 995-999 (1975).

ANTICORROSIVE PROTECTION BY ZINC-ETHYL SILICATE PAINTS. A REVIEW

R. Romagnoli*, V. Vetere**

RESUMEN

Las pinturas con alto contenido de polvo de cinc y ligante de tipo epoxídico fueron definitivamente aceptadas por los ingenieros alrededor del año 1965. Actualmente, en menos de dos décadas, las pinturas a base de polvo de cinc y ligante silicato de etilo han sido incorporadas a la lista de imprimaciones con aceptación creciente. Las ventajas y desventajas de estas pinturas han sido exploradas desde los comienzos y están registradas en la literatura corriente. Los mecanismos de formación de la película, la adhesión de la misma al sustrato y sus propiedades anticorrosivas son todavía objeto de investigación.

Las formulaciones de las pinturas comerciales son propiedad exclusiva de las compañías productoras, aunque se han publicado algunas formulaciones típicas. A partir de éstas se han desarrollado nuevas formulaciones, mejoradas, para sistemas de uno y de dos envases.

El presente trabajo es una revisión de la literatura existente, para dar al lector un panorama completo de los progresos realizados en la tecnología de las pinturas a base de polvo de cinc y ligante silicato de etilo. La bibliografía básica sobre este tema es bastante limitada, aunque se han publicado muchos artículos técnicos. Se encontró que varios temas necesitan ser investigados con mayor amplitud, particularmente aquéllos que tienen que ver con la formulación y la aplicación de estas pinturas.

* Miembro de la Carrera del Investigador Científico del CONICET.

** CIC y Responsable del Area Estudios Electroquímicos aplicados a problemas de Corrosión y Anticorrosión del CIDEPINT.

INTRODUCTION

Zinc rich paints with epoxy binders had been accepted by engineers from 1965. At present, in less than two decades, zinc-ethyl silicate paints have been incorporated to the list of primers with an increasing acceptance. The advantages and disadvantages of these paints have been explored and are registered in the current literature. Film formation mechanisms as well as adhesion and anticorrosive properties of the films are still object of research and they have not been fully understood yet.

Formulations of commercial zinc ethyl silicate paints belong to the domain of the producing companies, although some typical formulations have been published. From these new improved products for one and two package systems have been developed.

The object of the present paper is to make a review of the existing literature giving the reader a state of the art. The basic bibliography on zinc-ethyl silicate paints is rather limited, although many technical articles were published. It was found that several subjects need a further investigation, as well as the aspects that deal with formulation and application.

GENERAL CHARACTERISTICS

Ashman [1] classified zinc dust paints into two groups. The first one, metallic zinc paints, includes conventional zinc paints. These paints do not conduce the electrical current and this is the reason by which they do not protect at distance. It is supposed that they protect the steel by both a combined chemical action and a barrier effect. Conventional zinc paints contain in their formulation not only zinc powder but also, in some cases, extender pigments such as zinc oxide, asbestos fiber, mica, etc. The characteristic PVC value is in the range 30-45 % and different binders were employed. One of the most common formulations contains zinc powder and zinc oxide as pigments and linseed oil, alkyd or phenolic varnishes as binders [2]. Mayne [3] supposed that zinc soaps were formed

when an oleoresinous binder was used.

The second group, zinc rich paints, is constituted by paints with a high level of metallic zinc in the dried film (85-95 % by weight). The vehicle may be organic or inorganic. These paints mainly protect the steel by cathodic protection combined with a barrier effect. Alkaline metal silicates and alkyl silicates are the most important inorganic binders. The organic binders currently employed are chlorinated rubber, epoxy-esters, epoxy resins, phenoxide, poliurethanes, polyesters, alkyd resins, etc. Zinc rich paints showed electrical conductivity all along the film. Zinc content ranges between 75-95 % and the PVC value between 45-80 %. These paints also contain additives in such a proportion that they do not alter the electrical conductivity of the film. Binder content is about 5 %.

The present paper makes a revision about zinc-ethyl silicate paints.

REQUIREMENTS, ADVANTAGES AND DISADVANTAGES OF ZINC-ETHYL SILICATE PAINTS

The general requirements of these paints are those asked for any primer [4]. They must protect steel for at least 10-12 months, dry quickly giving an adherent and elastic film able to resist abrasion, handling and bending operations. They will also resist welding and oxy-cutting operations without evolving toxic gases. Particular requirements for zinc-ethyl silicate paints and in general for zinc rich paints are optimum zinc content, high purity zinc dust and adequate shape and size of zinc particles. Binder must resist alkaline substances generated at cathodic areas according to the following reaction:



The binder must be chosen assuring a film of adequate polarity, adhesion and permeability. These facts would allow the zinc particles to react with the environment maintaining the electrical contact and minimizing the use of additives.

The advantages of inorganic films are electrical conductivity, chemical and physical adhesion, resistance to atmospheric expositions, resistance to organic solvents and chemical agents and high temperatures [5].

The main disadvantages are concerned with the price of zinc powder, the relatively poor adhesion to the substrate, the tendency to blistering when subjected to immersion or wet environments, the evolution of toxic gases during welding operations, the unsatisfactory adhesion of sealers or finishing coats, the gas evolution, critical surface cleaning operations and unsatisfactory performance in continuous immersion [5-7].

ZINC-ETHYL SILICATE PAINTS COMPONENTS

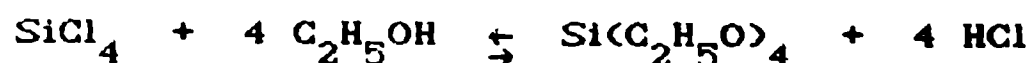
Binder

Under ethyl silicate denomination several products are commercialized: the tetraethyl ortho-silicate monomer (99 % SiO_2) or condensed polymeric species which contain a silica percentage ranging from 15 % up to 40 % by weight. Monomers, dimers, trimers, tetramers and cyclic polysilicates, in partially hydrolysed mixtures, are used in paints elaboration. High concentration monomer solutions are also employed, which may be previously hydrolysed [8,9].

The ethyl ortho-silicate is prepared as follows [10]: dehydrated chlorine is passed by silicon in a furnace at 400°C to form silicon tetrachloride which is collected in a refrigerated flask. The reaction taking place is:



Afterwards the alcoholysis of silicon tetrachloride is performed letting it to drop slowly in a refrigerated flask containing dehydrated ethyl alcohol:



Hydrochloric acid and the excess of alcohol are eliminated by heating the system; the remainder is treated with sodium ethylate and the ethyl ortho-sili-

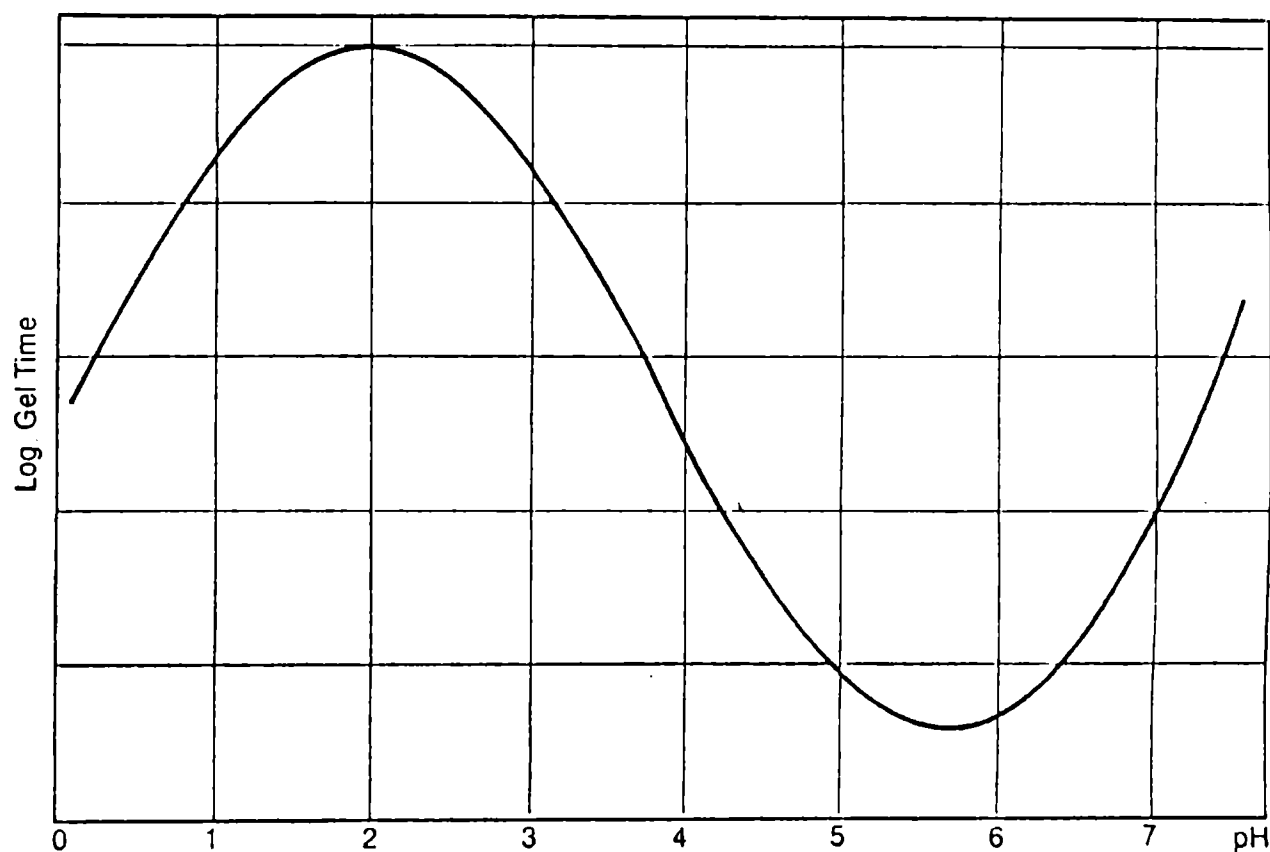


Fig. 1
Logarithm of gelation time vs pH of the binders [9]

cate separated by decantation. The product is purified by distillation.

Ethyl ortho-silicate and derived products must be protected from long storage periods at temperatures higher than 20°C. It is convenient to storage these products indoors at a temperature below 20°C. Contamination with moisture or ferric oxide must be avoided. Drums properly sealed and stored preserve the whole properties of non hydrolysed products; hydrolysis highly reduces the useful life of materials [8,9].

Hydrolysis of ethyl ortho-silicate yields the formation of polysilicic acids. Silica gels are the result of the bonding of polysilicic acid molecules. Gelation rate depends on a series of factors, especially the pH of the medium. The relationship between gelation time and pH is shown in Fig. 1. Gelation is faster when pH is in the range 5-6; in this case, the system sets irreversibly. Although the

maximum stability is achieved in the pH range 5-6, the operational one is 4-6 for practical reasons. At alkaline pH values silica sols are stable because of the repulsion of the negative charges on the colloidal particles. Silica sols are gelated by lowering the pH of the medium up to the above mentioned range or by adding to the medium a positive charged electrolyte [8,9].

Zinc powder

Zinc rich paints protect the steel cathodically when the zinc powder content is higher than 50 % [11]. Best results were obtained for contents higher than 85 %; however, for lowering costs contents of about 72-80 % were adopted in some formulations [12].

The required physical and chemical characteristics are [2]:

- a) Particle diameter comprised between 1-44 μm
- b) Average particle diameter: 3-8 μm
- c) Specific surface: 0.105-0.28 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$
- d) Density: 7.0-7.1 $\text{g}.\text{cm}^{-3}$
- e) Apparent density: 1.6-2.8 $\text{g}.\text{cm}^{-3}$
- f) Particle size diastribution: 99.9 % passing through 200 mesh (74 μm) and 98.0 % passing through 325 mesh (44 μm)
- g) Particle shape: spherical
- h) High purity

The last requisite is particularly important in the food industry [13], for which lead and cadmium content must be lower than 0.1 %.

Zinc powder is manufactured by distillation of liquid zinc and condensing it in a chamber. Temperature of both vaporized zinc and chamber, controls the particle size [14]. This is a very important aspect, due that particle size affect the electrochemical behaviour of these paints [12]. When zinc content in the dry film is lower than 85 %, the zinc powder with fine grains (approximately 2.5 μm in diameter) is more efficient on protecting steel. For paints with a zinc content higher than 85 % in the dry film the anticorrosive behaviour is independent on the particle

size. Fine granulometry zinc powders usually increase the tendency of paints films to cracking.

There is a zinc powder with lamellar structure which has higher antisetling efficiency than the spherical shaped one [15]. When this powder is added in small proportions to the spherical shaped zinc powder, the anticorrosive performance of the film is improved. Leclercq [16] has studied the characteristics of the zinc powder prepared by different techniques.

Comparing zinc powder pellets with aluminium or magnesium powder pellets, Mayne [3] found that the zinc pellets showed the lowest values for the electrical resistance and the aluminium pellets the highest ones.

In order to reduce the undesirable effects derived from the presence of zinc powder in the paint film, a fraction of this powder was replaced by a filler like diiron phosphide [17]; in this case film protective characteristics were diminished.

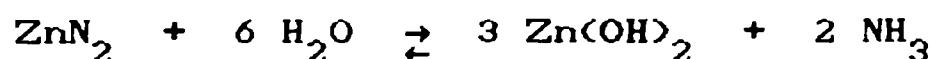
Szaver and Miszczyk [17] developed a new pigment similar to the zinc powder but being able to better the properties of the film. Pigment formula is $(\text{Mn}_y\text{Zn}_{1-y})\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($x = 0.8-1.0$ and $y = 0.5-0.8$). It was obtained by grinding together zinc powder with zinc and manganese ferrite. The pigment has a high hardness and fragility and protected the steel panels submerged in water, by two mechanisms: cathodic protection during an initial period followed by a barrier effect. In paints containing this pigment, the tendency to blistering is reduced and the zinc powder content can be lowered to a 40 % level. These facts led to better welding characteristics and to the improvement of the adhesion of finishing coats.

A cored pigment, with a conducting diiron phosphide nucleus encapsulated in metallic zinc, was employed too [7]. The pigment was prepared by milling diiron phosphide in a ball mill for 24 hours until the particle diameter was $6.5 \mu\text{m}$; then, it was mixed with zinc powder $400-500 \mu\text{m}$ in diameter and subjected to a new grinding for 24 hours. The so prepared pigment is constituted by three different layers: a) a central diiron phosphide nucleus, b) an interfacial diffusion layer and c) fine zinc particles ($0.3-0.5 \mu\text{m}$) surrounding the covered pigment.

Zinc rich paints with chlorinated rubber as binder and the cored pigment with different $\text{Zn}/\text{Fe}_2\text{P}$ ratios (5-95 %, 10-90 %, etc.) were prepared. Panels were

exposed to salt spray according to ASTM B 117-73 and unreacted zinc was determined by hydrogen evolution. It was noticed that pigment containing 25 % of zinc powder was the most adequate to elaborate organic and inorganic zinc rich coatings.

Zinc powder obtained processing zinc scrap may cause instability in one package systems. Sometimes, zinc scrap contains ammonium chloride which can react with zinc in the presence of atmospheric nitrogen to form zinc nitride on the condensed zinc particles. Zinc nitride hydrolyses according to the following equation:



This reaction takes place during long storages in humid areas and at temperatures between 25 and 35°C. The instability consists in gelation of the binder by the action of both zinc ions and ammonia gas evolution [14].

FORMULATION OF ZINC-ETHYL SILICATE PAINTS

The pigment content exceeds the critical pigment volume concentration (CPVC) to assure a close contact among the zinc particles and an adequate porosity in the film. Electrical contact among particles and between particles and the substrate does depend on binder characteristics [15].

The organic binders density is lower than the silicates ones. Epoxy resins have a 1.10 g.cm⁻³ density, while ethyl silicate shows a 2.60 g.cm⁻³ value. This leads to the conclusion that two paints with the same zinc content in the dry film have different PVC values; the epoxy paint will show the lower value. This would imply that for ethyl silicate paints the binder volume necessary to agglutinate the same number of zinc particles is smaller than for epoxy paints. This fact improves electrical contact among zinc particles in the film and between the film and the substrate. A paint film with 75 % zinc powder content and ethylsilicate as binder shows better anti-corrosive performance than an epoxy paint with higher

zinc powder content (85-90 %).

Zinc dust paints also incorporate additives with different purposes. Colouring, anti-settling, curing as well as anti-gas and thixotropic agents are added [2,13]. Zinc oxide may be incorporated at percentages as high as 20%. It slows down the settling rate and makes the precipitated spongy and easily to mix with the rest of paint. The application properties are enhanced but the anticorrosive power is diminished [4]. Additives must be incorporated in small quantities, without altering the electrical conductivity of the film; this is the reason for which the anticorrosive properties of the film worsen as the zinc oxide content is increased.

Binder stability is affected by the acid employed to catalyze the hydrolysis and the stability is improved when the hydrolysis degree is diminished. For two package systems ethyl silicate is hydrolyzed to an extent of about 80-90 % in order to achieve a balance between stability and curing rate. For one package systems a 40-50 % hydrolysis degree is preferred [18] and additives to react with moisture are added too [8].

A typical formulation for one package systems is [8]:

Prehydrolysed ethyl silicate (17.5-19.5 % SiO₂ by weight), 24.1 %
Fillers: Celite 499 2.1 % by weight
Bentone 27 0.3 % by weight
Zinc powder 73.5 % by weight

In two package systems fillers and anti-gas additions are not necessary.

Hitoshi and Masayuki [19] developed another formulation for one package systems which did not exhibit alterations within a reasonable pot life. The binder basically consisted of:

Ethyl silicate (minimum silica content 40 %): 1000 parts
Zinc chloride: 200 parts
Methyl-ethyl-ketone: 400 parts
Isopropyl alcohol: 400 parts

100 parts of this binder was mixed with 4 parts of BENTONE SD 2 (rheological additive) and 162 parts of zinc powder. The paint was sprayed in 20 μ m, thickness and protected the steel satisfactorily for more than 500 hours in a salt spray test.

Sano [20] developed a zinc rich paint able to resist corrosion and heat treatments, having the following formulation:

Prehydrolysed ethyl silicate (minimum silica content 40 %): 41.1 parts
Zinc powder: 28.6 parts
Titanium dioxide: 7.8 parts
Mica: 2.9 parts
Isopropyl alcohol: 19.6 parts

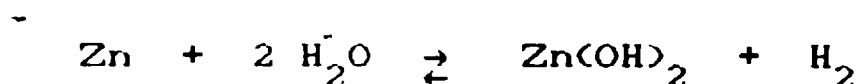
In some formulations based on organic binders high leafing aluminium powder was employed successfully [4]. It was added up to a 5 % extent to the zinc powder and decreased the tendency to blistering and oxidation; however, it was not employed with ethyl silicate binders.

Fast drying inorganic zinc primers have been formulated using carefully balanced solvents blends, choosing the starting basic materials adequately and controlling rigidly manufacturing variables such as time and extent of hydrolysis to build a suitable large polymer in the vehicle [26].

PACKING OF ZINC-ETHYL SILICATE PAINTS

Pot life is determined by:

a) resistance to hydrogen evolution according to the reaction:



b) homogeneity of mixture; and
c) absence of settling.

Settling and gas evolution are avoided employing the two package system. Some time ago, hydrogen gas production from moisture was prevented by adding lime to paint formulation [13].

Industrial requirements caused the one package system development. In this case, the product must be stable during six months and having a curing time of

about 30-40 minutes. Desired binder stability is one year.

APPLICATION OF ZINC- ETHYL SILICATE PAINTS

To protect adequately steel, the metal need a correct surface preparation. Zinc-ethyl silicate paints do not show neither good adhesion nor adequate wetting properties owing to the nature of binder. Adhesion improves when a good roughness is achieved. Surface to be painted is prepared by gritblasting untill a Sa 2 1/2 degree (SIS 05 59 00 specification). For severe environmental conditions and for water based inorganic silicate primers a Sa 3 degree is recommended [21,22]. The mean roughness must fall between 10 and 25 μm [21], although other authors recommend the 40-50 μm interval [22].

These paints are applied by conventional or airless spray techniques. The important aspects in application are to properly mix the two components of the product, strain them carefully and use the correct type of clean spray equipment. The spray pot should be equipped with a mechanical agitator. These paints must be sprayed slower avoiding a too high film build up or deposition of a dry, powdering coating on the surface [23].

Climatic conditions influence coating application. The applicator can control three operative variables to compensate inconvenient climatic conditions: atomization pressure, fluid flow rate and distance from nozzle to surface [23]. It is necessary to take into account that a low humidity retard curing and a high temperature and wind lead to rapid solvent evaporation which cause the coating to dust on.

A 65-85 % zinc powder loading is enough for moderate exposures and it is not necessary a topcoat [24].

A zinc-ethyl silicate paint film must be topcoated when exposed to highly aggressive media to control the reaction among zinc and water vapor, oxygen and carbon dioxide coming from the environment. Usually, for severe ones, topcoating is accompanied by an increasing in the zinc content; although, this has more topcoat blistering.

The most common problem associated with topcoating

is bubble and pinhole formation in certain organic topcoats [23]. This phenomenon is observed when self-curing inorganic silicate binders are employed. The dry film of most self-curing inorganic zinc silicate paints is very porous. When certain reasonably fast drying organic topcoats are sprayed over a dry self-curing inorganic zinc coating several things happen. Topcoat seals off pores in the inorganic zinc film trapping air and, possibly, some gaseous reaction products formed during the curing process. As the topcoat dries, its surface hardens and the lower portion of the coat remains relatively wet. As the topcoat binder and solvent gradually flow into the pores in the inorganic film, they displace the air which pushes up the surface of the organic topcoat. If the topcoat's surface has set or cured and its cohesive forces are strong enough to prevent the film from cracking, a bubble is the visible result. If bubble bursts and film is not liquid enough to flow back into a smooth flat surface, pinholing or cratering of the paint film occurs.

Certain application techniques can be used to minimize or eliminate bubbling of various topcoats when they are sprayed on a self-curing inorganic zinc silicate [23]. These techniques include: a) thinning coatings with less volatile slower releasing solvents; b) build the topcoat up gradually while breaking and closing the bubbles or pinholes which are formed; c) use of airless spray methods more than conventional ones; d) use of sealers or barrier coats over the self curing inorganic zinc coating; and e) allow the inorganic zinc film to weather before topcoating.

The most common paints used as topcoatings are formulated with epoxy, vinyl, chlorinated rubber and acrylic resins. Also coal tar epoxies were employed [14,21,25].

In marine environments it is usually desirable the use of topcoat inorganic zinc coatings to extend the servicelife. Under immersed marine conditions, not more than two years of protection to steel can be expected without topcoating [14]. Ruvolo Filho et al [25] tried with epoxy-polyamide and epoxy-bituminous topcoating systems for immersed panels without arriving at satisfactory results. Foster and Aannensen [26] reported the use of the following painting scheme: one coat zinc-silicate, 75 μm ; one coat pure epoxy primer 50 μm ; one coat pure epoxy sealer 125 μm ; two coats self-polishing antifouling, 50 μm each (total film

thickness 350 μm). This scheme, which combines anti-corrosion with antifouling protection, proved to be useful in offshore platforms to stop underwater corrosion. However, the United States Navy does not use zinc inorganics on submerged portions of hulls, but these paints are used for steel fuel and water ballast tanks [14]. Zinc powder-zinc oxide based paints with phenolic or epoxy polyamide binders were employed for tank lining service successfully for 7 years [14].

Topcoated zinc inorganics are extensively used in the atmospheric zone of steel offshore platforms [14,26].

U.S. Navy ships currently utilizes two topcoated zinc inorganic systems for topside use [14]. First consist of a zinc inorganic primer, an epoxy sealer coat and an epoxy non skid coat for decks and second is a zinc inorganic primer, an epoxy sealer coat and a decorative top coat (e.g. silicone alkyd) for vertical surfaces.

Possibility of extending the underwater protection period of zinc-silicate paints it is being investigated using zinc anodes which are anodic to the coating as well as to the steel [14].

A general recommended practice for topcoating is to employ a 60-90 μm thick inorganic zinc coating with a high-build epoxy polyamide topcoat, 100-150 μm thickness. Recently, it was suggested that a 35-50 μm thick urethane-acrylic coating can be applied on the epoxy coating in order to improve its resistance to chalking and increasing gloss retention when exposed to sunlight. This painting scheme may last for 10-15 years without refreshing the topcoat. This operation must be performed at the end of a 6-8 years period if the urethane-acrylic topcoat is not applied [14].

Increasing inorganic film and topcoat thickness may cause film cracking

The topcoating system must be applied after the inorganic film has cured. When a zinc silicate coated surface must be painted again an adequate cleaning of the surface is recommended; if this surface was exposed during a long period, the inorganic film must be cleaned off by intense sandblasting. Less severe contaminations can be eliminated by cleaning with vapour or washing with water pressure jet [15, 21, 43].

For less severe environments, coloured inorganic zinc coatings have been introduced, which do not

TABLE I
SPECIFICATIONS FOR ZINC-ETHYL SILICATE PAINTS [30]

TEST	AVERAGE ACCEPTED VALUES	TESTING PROCEDURE
Applicability	Satisfactory, with air or airless spray gun	IRAM 1109, Method A-IV
Homogeneity	Satisfactory, settlement easily incorporated by stirring with spatula	IRAM 1129, Method 3.2
Stability (5-35°C)	Minimum 1 year	IRAM 1195, General Condition D 4
Odour	Not objectionable (according to raw materials employed in the formulation).	----
Colour	RAL - K1 7000/7001	IRAM DEF D 10-54 181
Total solids content, by weight	Minimum 75 %	DIN 53216
Total solids content, by volume	Minimum 40 %	DIN 53219
Zinc content in the dry film	Minimum 85 %	IRAM 1129, Method 8.5
Stormer viscosity, 20°C (UK)	50-90	ASTM D 562-55
Useful life of the mixture	Minimum 8 hours	----
Density (g.cm ⁻³)	2,5-3,2	ASTM D 1475-60
Aspect of the painted surface	Good	IRAM 1109, Method B-II
Touch drying time	Maximum 20 minutes	ASTM 1640-69
Hard drying time	Maximum 2 hours	----
Dry film thickness by coat	Minimum 50 µm	ASTM D 1186-53
Pull-off strength test (kg.cm ⁻²)	20	ASTM D 4541-85
Water resistance (72 hours)	It must not be appreciated any difference in the film	ASTM D 1647
Solvents resistance (24 hours)	It must not be appreciated any difference in the film	IRAM 1109, Method B-XI
Mineral oil resistance (24 hours)	It must not be appreciated any difference in the film	----
Salt Spray Test		
Rusting of the metal base	None	ASTM B 117-73
Rusting starting from the scratch	None	ASTM B 117-73
Blistering	None	----
Wrinkling	None	----
Loss of adhesion	None	----
Heat resistance	Minimum 400°C	ASTM D 2485-68

require topcoats. The coating serves both as primer and topcoat. Inorganic coloured topcoats are a recent development [24].

ZINC-ETHYL SILYATE PAINTS TESTING

There is not a general and universally adopted methodology to test zinc-ethyl silicate paints in routine analysis.

Abrasion, adhesion and salt fog tests combined with examination of exposed panels and installed structures are usually executed to know the behaviour of these paints and in order to differentiate them [24]. The salt fog test proved not to be very useful in differentiating the properties of different paints [12,27] and it was found to be very aggressive to zinc rich paints [10]. Fragata [12] prefers the electrochemical tests to the salt fog test.

Burgbaacher [28] has developed a testing equipment for zinc-rich paints to simulate the three zones of offshore environments: atmospheric, tidal or splash and submerged.

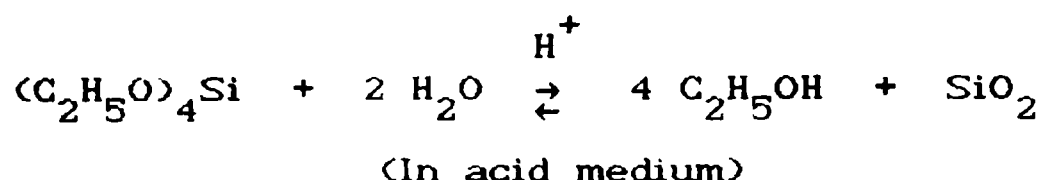
Vetere and co-workers [29] designed a coulometric procedure to evaluate the "effective zinc content" available for cathodic protection.

The Research and Development Center for Paint Technology (CIDEPINT) had prepared a set of specifications and testing procedures for zinc-ethyl silicate paints [30], giving the acceptable values for each measured property (Table I). Testing procedures were adopted from the current standards for testing paints and related materials and are consigned in that table.

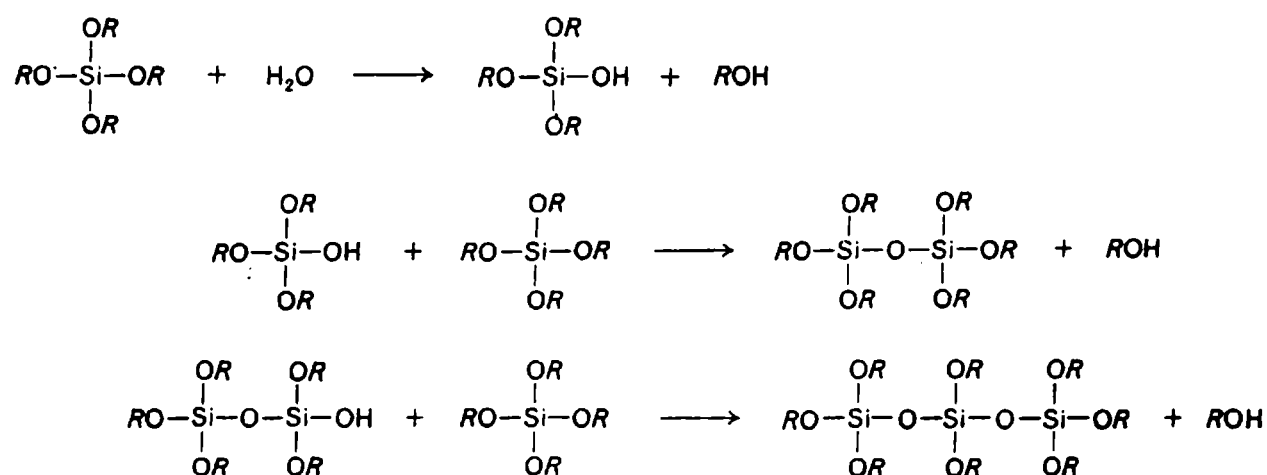
REACTIONS TAKING PLACE DURING FILM FORMATION AND CURING PROCESSES

Reactions involving the binder

The reaction that leads to film formation is:



when the stoichiometric amount of water is added to the medium. If this amount is less than the stoichiometric one, a tridimensional structure is formed according to the following equation [15, 31]:



Final product depends on the amount of water used in the reaction. At the initial stage the polymer has a sufficiently large number of organic groups to make it soluble in organic solvents. The hydrolysis degree of ortho-tetraethyl silicate binder is usually expressed as the percentage of water, by weight, added to the medium.

After solvent evaporation, the atmospheric moisture reacts with organic groups and alcohol molecules are released from the polymer. This curing process is accelerated by increasing temperature. When the reaction is completed, the film is converted into an inorganic one.

To obtain films which dry in a reasonable time, the binder must be prehydrolyzed to an 80 % extent as a minimum. When the binder is hydrolyzed to a 40 % degree do not cure for a long period.

Ginsberg and co-workers [31, 32] have studied the film formation mechanism via thermogravimetric (TGA) and densitometric analysis and discussed the adequate way to measure the drying time. When the paint is sprayed over a steel surface, the most of the solvent evaporates. Film formation rate is controlled by the evaporation rate of solvent and does not depend on

moisture content in the range 7-93 %. Solvent evaporation produces a sudden loss of weight in TGA and a sudden increase in density value. As the solvent trapped in the film evaporates, this reaches a critical zinc particle packing. Solvent evaporation is almost complete after a few hours; from this moment on, the curing of binder is the most important process taking place in the film. During the curing process a weight decrease is detected by TGA and density does not increase very much. This process goes on slowly in such a way that the film properties do not change significantly for many years. The most important properties of the film are determined within a few days after the coating is applied.

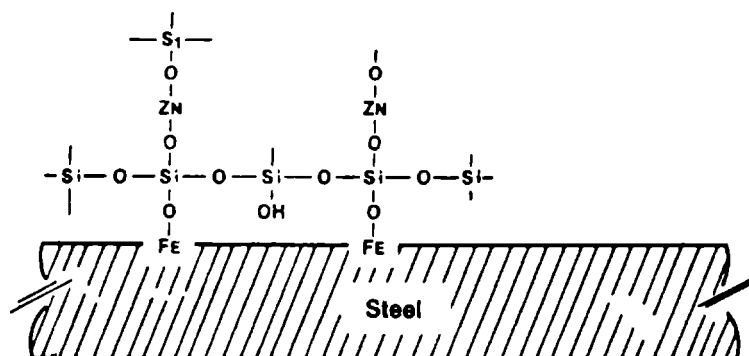
A wide variety of methods has been developed to measure the drying time of coatings. The finger touch method is not applicable to zinc rich paints, because they do not have the wet feel typical of conventional paints. For alkyl silicate zinc rich coatings the method of "dripping water" has been developed in order to provide a measure of the early stages of drying. It involves simply submitting the freshly applied coating to water dripping from a given height, and determining the time required to render the coating strong enough so that the falling water will not wash it away. A more advanced stage of drying involves hardness measurements.

Coatings which are in process of drying are typical examples of viscoelastic materials and can be described by determining their mechanical dynamic properties. Alkyl silicates are liquids of very low viscosity, and therefore their initial elastic component is negligible. As the binder dries undergoes chemical changes, approaching to a $(\text{SiO}_2)_n$ structure as it was said previously, which in mechanical terms is a glassy condition characterized by very high elastic modulus. Torsion pendulum developed by Nielsen and vibratory measurements are of help in order to monitor the drying process [31].

Reactions between binder and zinc particles and between binder and steel substrate

Chemical bond is desirable to achieve good adhesion between paint film and steel substrate.

Munger [14, 33-36] found that -Si-O-Fe- type bonds, from the silica matrix to an iron atom, located at the metallic surface through an oxygen atom bridge, are present at the zinc-ethyl silicate paint/steel substrate interface. Moreover, -Si-O-Zn- type bonds are likely to occur between binder and zinc dust particles:



Nightingall [14] theorized that a hard cover is formed when a zinc-silicate paint is sprayed on the steel substrate because painted panels did not show any sign of corrosion for long periods when sandblasted. A similar behaviour could be expected for zinc. These metallic silicates resist environmental action except strong acids or alkaline substances. The reaction between binder and substrate occurs in a monomolecular layer.

Mayne [3] said that zinc could react to form soaps in the same way that lead does.

Compounds formed as a consequence of the galvanic action of zinc

Newton [37] stated that the anticorrosive properties of zinc-ethyl silicate paints could be explained in terms of the deposit of basic salts at the paint film/steel substrate interface. These substances are formed slowly after about 10 days of immersion in aerated salty water. It would seem that substances produced during the immersion period are rather independent on the binder type employed [38]. Metallic zinc and zinc rich painted panels cover themselves with white corrosion products. The amount of corrosion products formed for different materials follows this sequence:

Metallic zinc > Zinc ethyl silicate > Zinc epoxy

Newton [37] postulated that corrosion products fill the voids of the film yielding an impervious film. He studied zinc rich paints with epoxy-ester resins as binder and detected the presence of three different corrosion products: $\text{Zn(OH)}_2 \cdot \text{ZnCO}_3$, $4 \text{ Zn(OH)}_2 \cdot \text{ZnCl}_2$, having 10-20 % ZnO each one. The third compound remained unknown. The composition of chloride containing compounds depended on the pH of the medium. In the 5.0-6.3 range $4 \text{ Zn(OH)}_2 \cdot \text{ZnCl}_2$ is precipitated and in the 6.3-7.2 range $6 \text{ Zn(OH)}_2 \cdot \text{ZnCl}_2$ is expected to be formed. It was also detected the presence of metastable zinc oxide. Chloride containing compound is converted into carbonate containing compound by the action of atmospheric carbon dioxide.

Kalewicz [7] found that $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ and ZnCO_3 are formed. Lindqvist et al [38] concluded that the corrosion products responded to the following formulas (either for metallic zinc or for zinc rich painted panels): $\text{Zn}_4\text{CO}_3(\text{OH})_6$ and $\text{Zn}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ and did not found a chloride containing compound.

Newton [37] pointed out the fact that the corrosion products differed from one zone of the panel to another. At the steel/primer interface a zinc basic chloride is precipitated; this would imply that pH value of the zone corresponds to the acid range. Zinc basic carbonate and zinc oxide would precipitate in voids and the unknown product in the bare areas.

In very polluted atmospheres more soluble compounds which contain chloride and sulfate ions are generated. These compounds are detrimental for effectiveness and durability of the film and they may cause its disbonding and desintegration [4].

The reaction products may be amorphous or crystalline. The amorphous ones seal the pores off better than the others [15].

THE MECHANISM OF ZINC-ETHYL SILICATE PAINTS ANTICORROSIVE ACTION

There is not an universally accepted theory to explain the anticorrosive action of zinc dust paints.

Mayne and Evans [1,39] suggested that cathodic protection occurs during the first stage of paint service life and the mechanism ceases in a relative short time. The cathodic protection effect of a zinc rich paint arises from a narrow paint strip adjacent to the limiting steel bare surface [40]. For the second

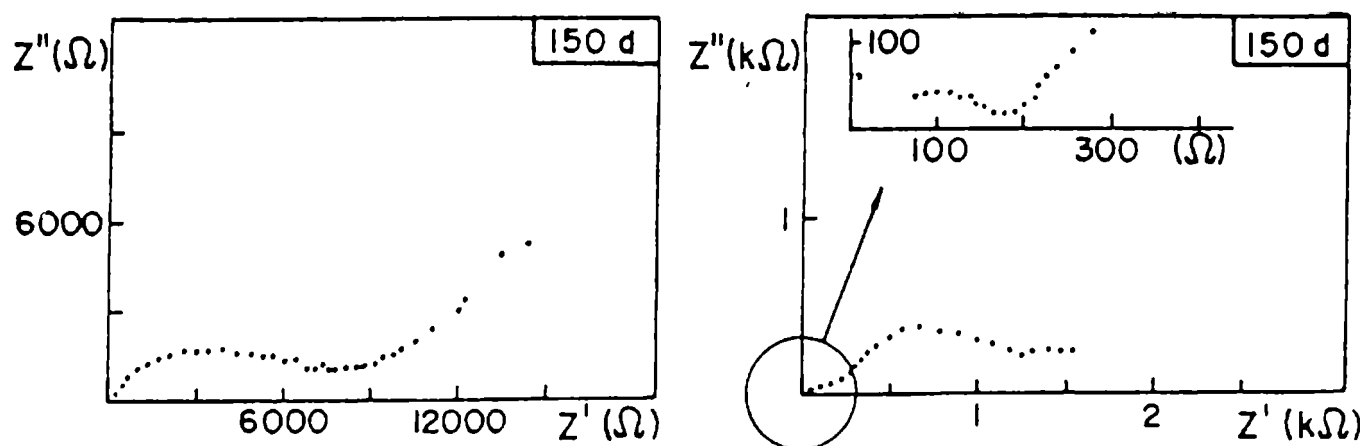


Fig. 2a and 2b
Impedance diagrams for a zinc-ethyl silicate paint
with different zinc contents: a) 90%, b) 50%
(in the dry film) [11]

stage two theories were proposed to explain the protective action of paint film: a) blocking of the pores by the action of the corrosion products and b) the inhibitive action of zinc basic compounds on the steel substrate.

Feliú and co-workers [11,41] obtained impedance diagrams for zinc rich paints with ethyl silicate as binder, 50 and 90% zinc powder contents and for several immersion times: 1 hour, 5, 20, 40 and 150 days in a 3% sodium chloride solution. In every diagram it was observed a rather flattened semicircumference at high frequencies and a well defined diffusion tail at low frequencies (Fig. 2a and 2b). This diffusion plot tends to a semicircumference as the immersion time increases. The semicircumference drawn at high frequencies corresponds to the corrosion process. Paints with high zinc powder content exhibit high corrosion rate for a relatively long time, but paints with a 50 % zinc powder content show lower corrosion rate. At high frequencies, the cutting point of impedance diagram with the real axis, at high frequencies, desplaces towards higher Z' values as the test time increases. This fact led to the

conclusion that zinc corrosion products block the pores and give rise to a barrier effect. Flattening of the first semicircumference would indicate that the paint film behaves as a porous electrode.

The electrical resistance measurements of these paint films employing direct current in a 0.1 M sodium chloride solution (pH = 7; Fig. 3) show that the resistance increases with the immersion time, specially between 10 and 30 days [38]. After 30 days the resistance may maintain a constant or a slightly increasing value as a function of the immersion time or may increase with the same. As the metallic zinc electrode does not show an increase in the resistance value with time, in spite of covering with white corrosion products in the same way as zinc rich paints do, Lindqvist [38] postulated that there is no reason to believe that the resistance increase with time is due to the accumulation of corrosion products in pores of the film. It was not found a simple relationship between the measured resistance and immersion time with the electrolyte and zinc content [38].

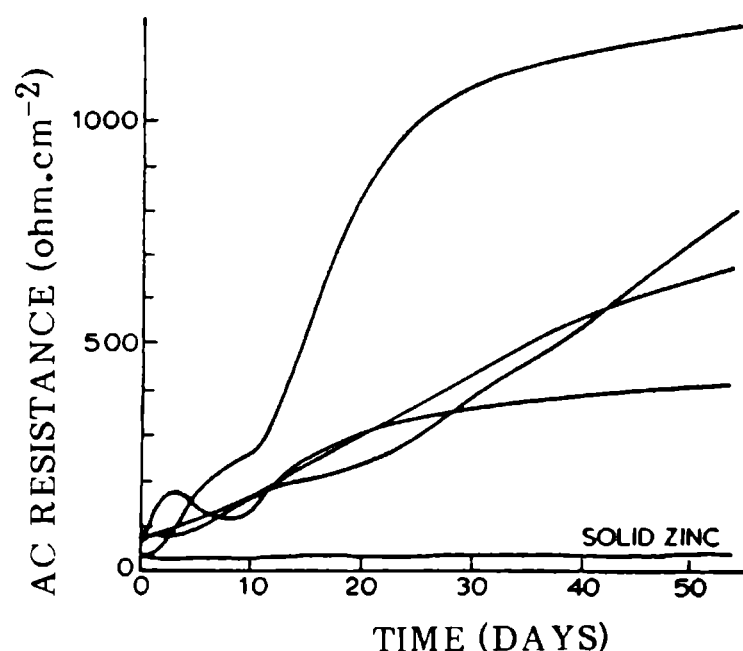


Fig. 3

AC resistance of cells (specimen electrode, four commercial ethyl silicate zinc rich paints and solid zinc metal; electrolyte; counterelectrode) as a function of time during exposure in aerated 0.1 M sodium chloride solution at 25 C and pH 7 [38]

Capacitance measurements as a function of the immersion time are different for paints with high or low zinc content [11]. At the beginning of the experiment, whichever the zinc content is, the capacitance value of the paint film are similar to that of a bare metal; then, as the immersion time increases, capacitance decreases (Fig. 4). Panels were tested in a 3% sodium chloride solution. In paints with a 90% zinc powder content the capacitance went on decreasing after 150 days. If the zinc content was 50 %, the capacitance value showed an increase after 40 days due to pinholing of the film. Zinc corrosion products still protected the substrate after 150 days of immersion by barrier effect although the cathodic protection had ceased ($E_{\text{corr}} = -700 \text{ mV vs SCE}$). This is not observed for paints with a low zinc content.

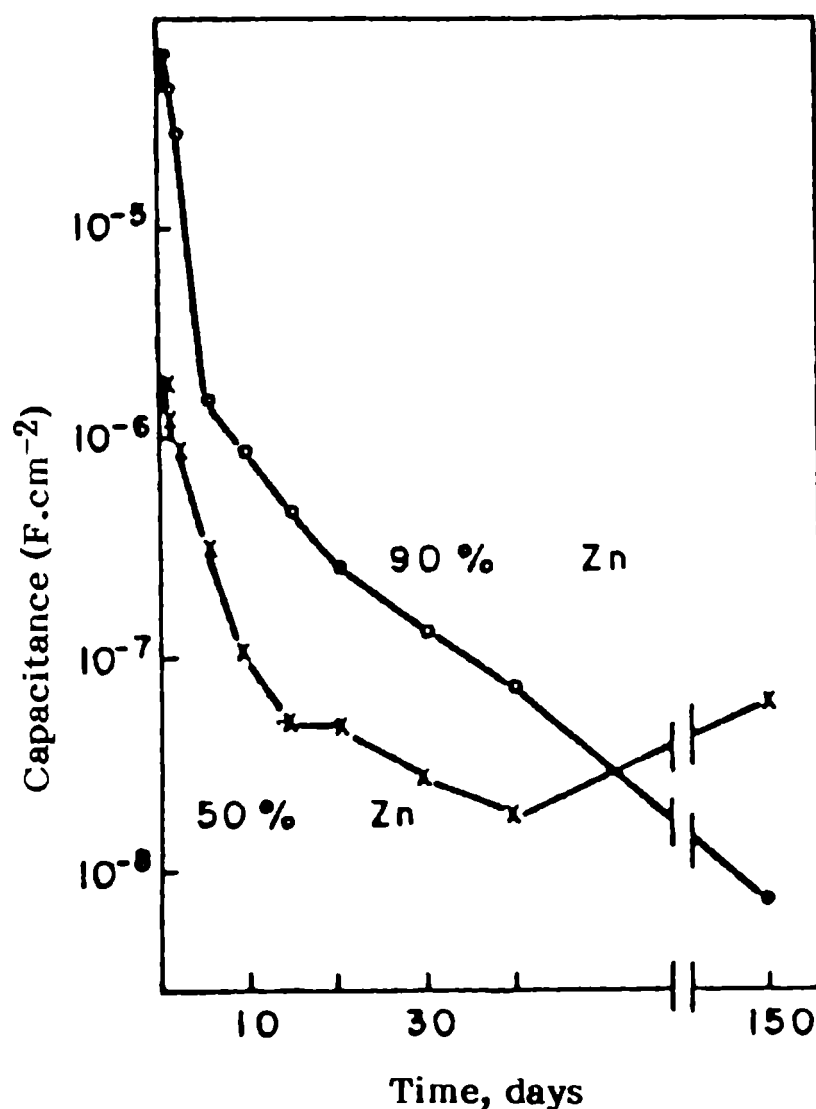


Fig. 4
Capacitance measurements as a function of time
for two zinc-ethyl silicate paints with different
zinc contents [11]

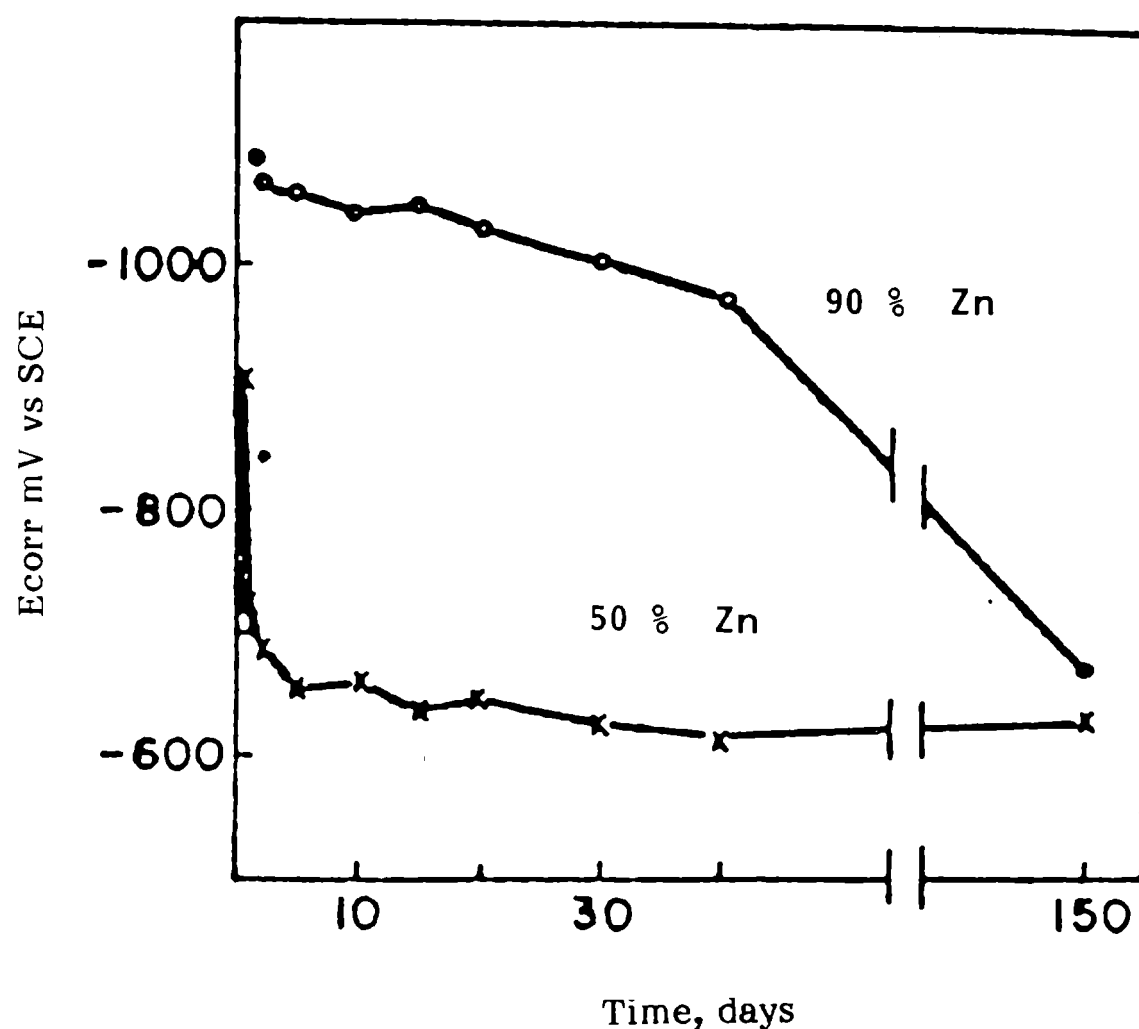


Fig. 5
Corrosion potential measurements as a function of time for two zinc-ethyl silicate paints with different zinc contents [11]

The evolution of corrosion potential values with time depends on the zinc content of the paint too [11]. Paints with a 90-% zinc content showed corrosion potential values next to -900 mV vs SCE after a testing period of 50 days while paints with 50 % of zinc powder such values were about to -650 mV vs SCE after 5 days, having ceased cathodic protection (Fig. 5). For panels which possessed a scratch mark it was observed that the shifting of corrosion potentials towards more noble values depended on both the zinc content in the coating and on the exposed bare steel area [12]. This shift is quicker for lower zinc contents and higher exposed areas: it also depends on the granulometry of the zinc powder, fine grains exhibit the worse behaviour. When the zinc content increases the differences tend to disappear. It is difficult to establish a simple relationship among variation in corrosion potential.

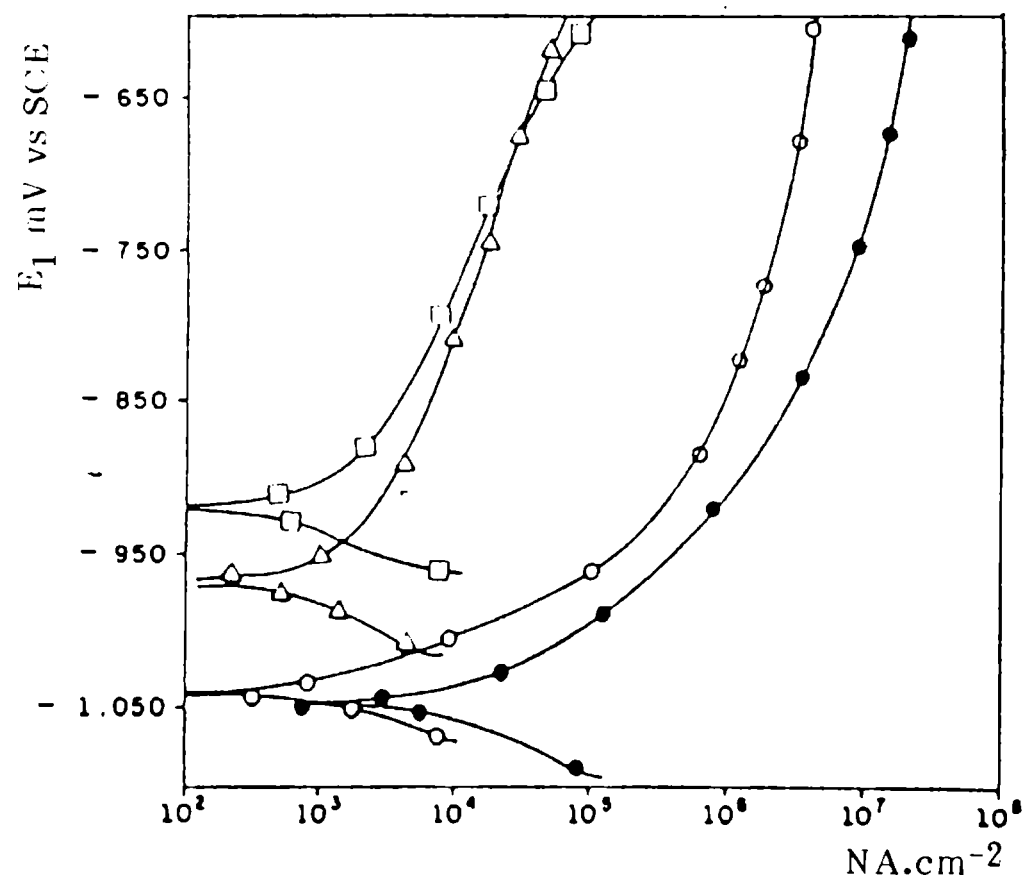
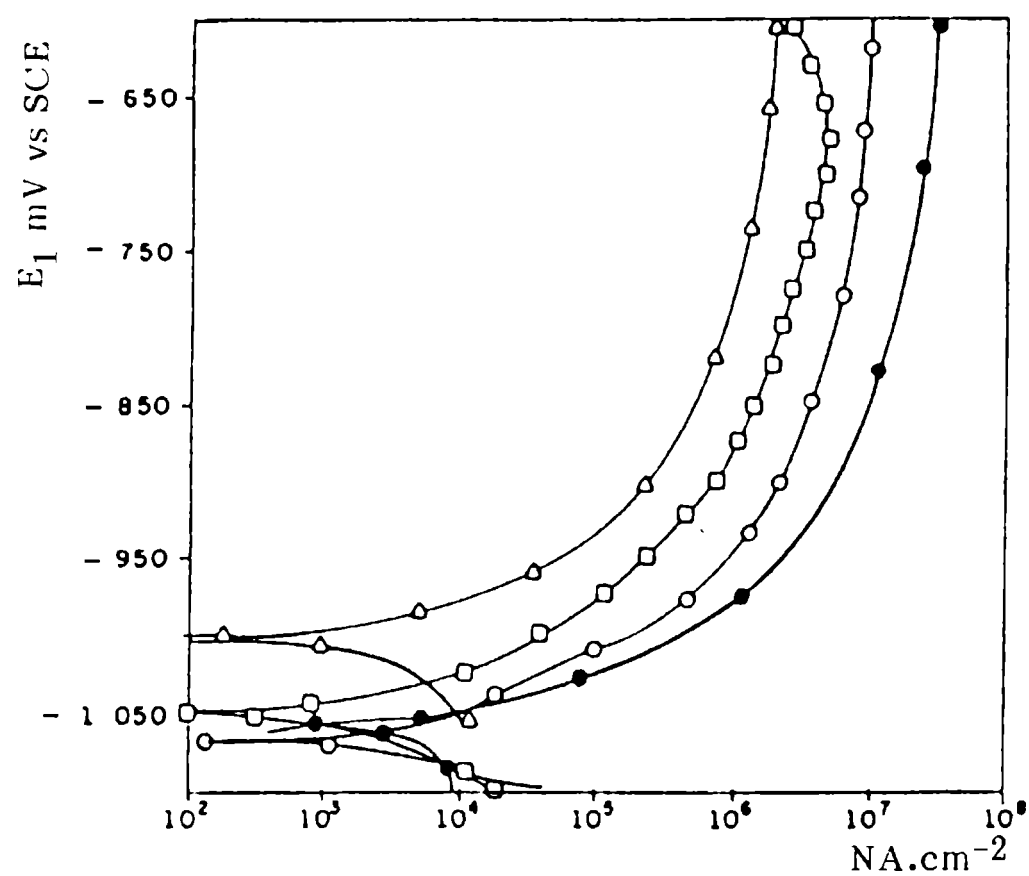


Fig. 6a and 6b
Polarization curves for zinc-ethyl silicate
paints with a fine granulometry zinc powder: a) 3
days immersion period, b) 30 days immersion period.
85 %, 75 %, 61.5 % Zn metal. Scan rate 0.1 mV/s [12]

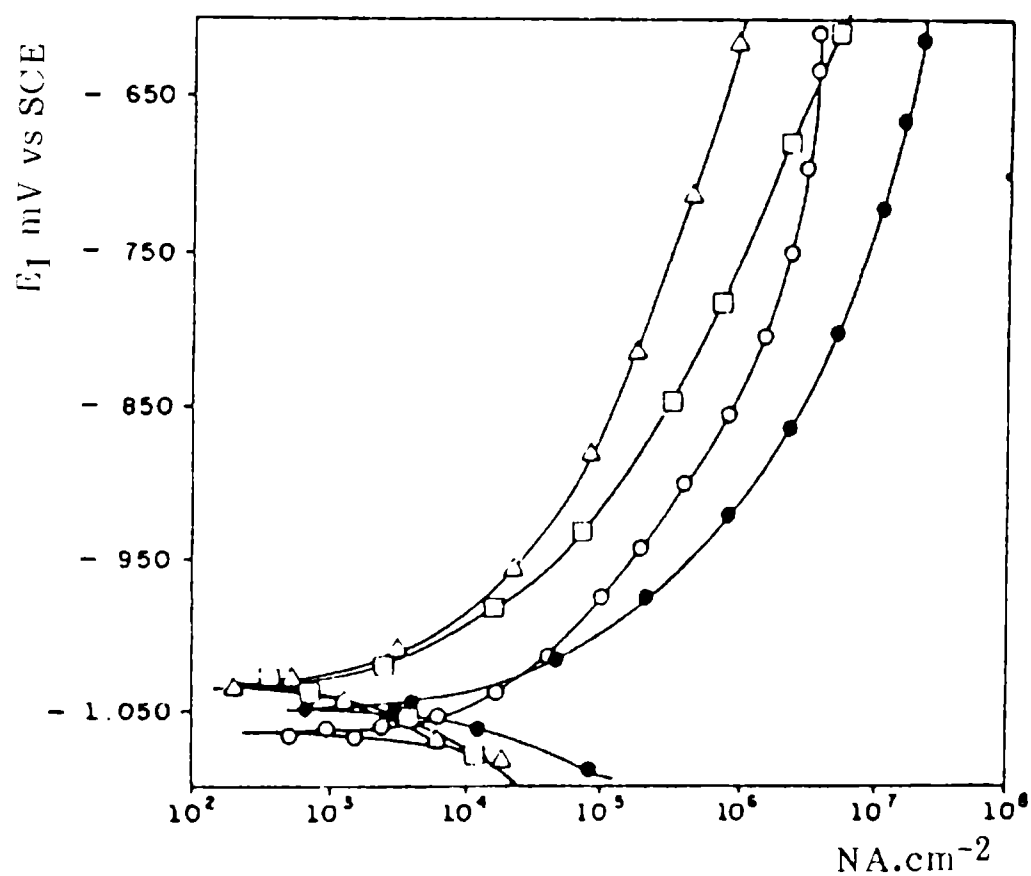
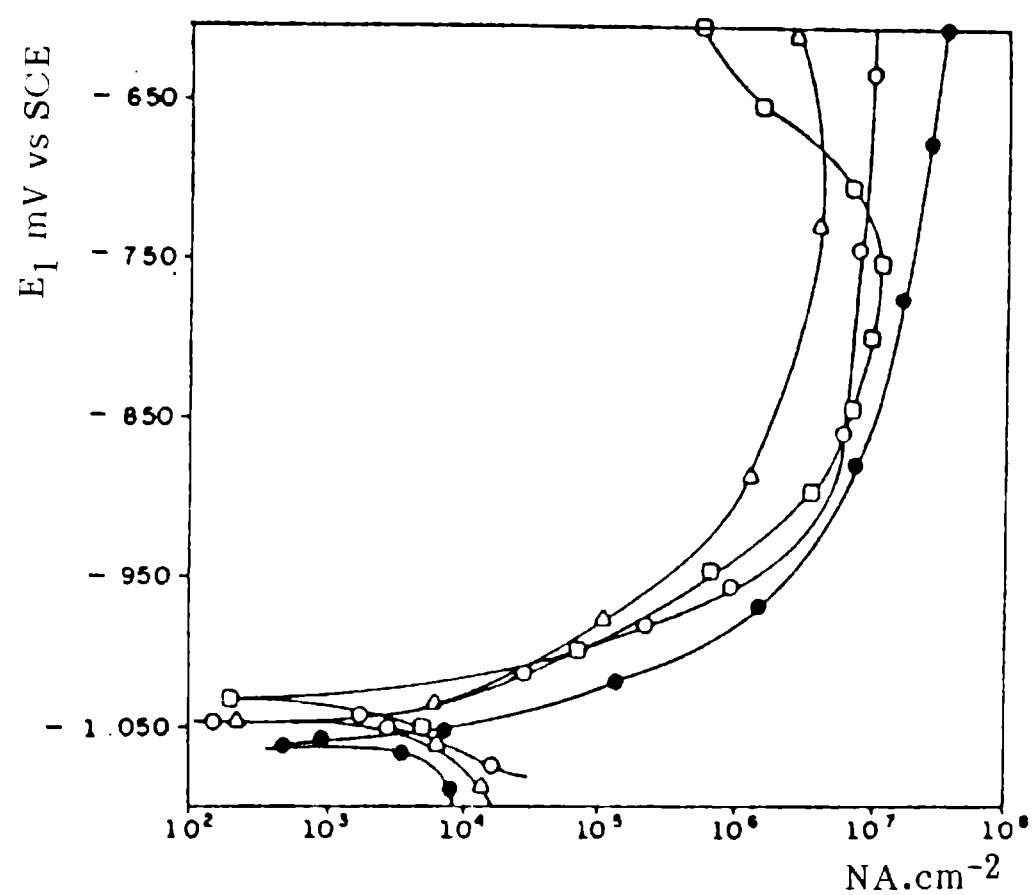


Fig. 7a and 7b
Polarization curves for zinc-ethyl silicate
paints with a coarse granulometry zinc powder: a) 3
days immersion period, b) 30 days immersion period.
85 %, 75 %, 61.5 % Zn metal. Scan rate 0.1 mV/s [12]

exposure time, composition of electrolyte and zinc content [38].

For unscratched panels, Fragata [12] has encountered that the shift of corrosion potential towards more noble values is independent on the zinc content in the dry film when the particle size is small (approximately 2.5 μm). For about 7 μm , paints with a low zinc content showed a slight shift of the corrosion potential values in the direction of more noble ones.

The analysis of polarization curves [12] for submerged panels in a 3% sodium chloride and immersion times of 1 and 3 days showed identical results: current density diminished as the zinc content in the film decreased and this behaviour was independent of granulometry of the zinc powder (Fig. 6a and 7a). Experiments performed after a 30 days of immersion revealed that current density diminished as the zinc powder content diminished due to the coarse granulometry zinc powder (Fig. 6b and 7b). Films with a 85% zinc content exhibited current densities next to those of metallic zinc, independently of the zinc powder granulometry.

The limiting current showed by polarization curves at high anodic overvoltages would indicate that a barrier effect arises due to the blocking effect of zinc basic salts.

It was found that the properties of these paints are rather independent of film thickness [29,42]. The increase of film thickness has little or none influence on electrical resistance, corrosion potential values and the "effective zinc content".

FINAL CONSIDERATIONS

Zinc-alkyl silicate paints are zinc rich paints with high percentage of metallic zinc (optimum, 85-95 % by weight) and a 5 % of vehicle content; the most common vehicle is tetraethyl ortho-silicate. The binder must be prehydrolysed at an 80 % extent as minimum; the hydrolysis of ethyl silicate yields the formation of a polysilicic acid polymer which is soluble in organic solvents by means of the alkyl groups present in it. These paints mainly protect the steel by cathodic protection combined with a barrier effect.

The zinc powder used to elaborate paints must be carefully controlled. The accepted particles are 3-8 μm in average diameter and spherical shape; high purity is required too. To overcome difficulties derived from employment of zinc dust alternative pigments, some modifications of the powder zinc grain itself were suggested. The optimum zinc content to achieve a good anticorrosion protection must be higher than 85 %; however, zinc contents of about 50 % were reported. Lower zinc content do not protect the steel at all and as the zinc content decreases the protective action diminishes.

When a zinc-ethyl silicate paint is sprayed on a steel substrate the paint film is formed by solvent evaporation; then the organic groups react with atmospheric moisture to release the corresponding alcohol (curing process). This last process goes on through many years. Ideally, if all the organic groups react, the polymer becomes an inorganic silica matrix.

Paint film adhesion is achieved by a chemical reaction among binder, zinc particles and the steel substrate yielding the formation of silicate like products. This point must be studied carefully because little or none experimental evidence was adduced to prove this statement.

These paints applied by conventional spray techniques need a correct surface preparation to cure adequately. In severe environments they must be topcoated. Topcoating is a challenge for paint technologists and suitable painting schemes need to be developed for each service condition. Pinholing and cratering formation are common additional questions associated with topcoating too. Many problems arise when zinc-ethyl silicate paints are employed in submerged structures (blistering, loss of adhesion, corrosion of the base metal, etc.); so, this item must be object of intense research. New painting schemes need to be proposed and tested to fulfill immersion requirements.

Although typical formulations are widely used worldwide for anticorrosive protection, new formulations for additional and diverse usage (fast drying, decorative, heat resistant, etc.) are also a promising line of investigation.

Inorganic zinc coatings test for routine control is another unexplored area. Visual examination of panels, salt fog test, abrasion and adhesion tests are

the most common ones performed for zinc-ethyl silicate paints.

The mechanism of the anticorrosive action has been studied seriously during the last years. Impedance measurements showed that an initial short period of cathodic protection is followed by a barrier effect due to the precipitation of zinc basic salts in pores of the film. Not many information is available about the pH at the zinc-ethyl silicate paint/steel substrate interface. Several formulas were proposed to describe the composition of compounds formed as a consequence of galvanic actions. Electrochemical properties such as corrosion potential, electrical resistance, etc. depend on the zinc content and particle size, the last fact being true for zinc powder contents lower than 85 %.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors are grateful to CIC (Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires) and to CONICET (Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas) for their sponsorship to do this investigation.

REFERENCES

- [1] Ashman, G.- *Am. Paint J.*: 76-82 (1963).
- [2] Patton, T.C. (Editor)- *Pigment Handbook*, Vol. I. Wiley, Interscience, U.S.A. (1973).
- [3] Mayne, J.E.O.- *J. Soc. Chem. Ind.*, 66: 93-95 (1947).
- [4] del Amo, D. B., Caprari, J. J., Rascio, V., Chiesa M.J.- *Rev. Iber. Corros. y Prot.*, 10 (4): 27-34 (1979).
- [5] Munger, C.G.- *Mat. Prot.*, 2 (3): 8-16 (1963).
- [6] Szaver, T., Miszczyk, A.- *A.C.S. Polymeric*

- Materials Science and Engineering., 58: 191-193 (1988).**
- [7] Kalewicz, Z.- J. Oil & Colour Chem Assoc., 68 (12): 299-305 (1985).
 - [8] Anonimo.- Silbond. Informacion técnica, STAUFFER Chemicals.
 - [9] Anonymous.- MONSANTO'S Technical Report.
 - [10] Brauer G.- Química Inorgánica Preparativa. Ed. Reverte, Barcelona (1958).
 - [11] Barajas R., Bastidas, J. M., Morcillo, M., Feliu, S.- Rev. Iber. Corros. y Prot., 18 (2-6): 254-256 (1987).
 - [12] Fragata, F.L., Sebrão, M.Z., Serra, E.T.- Corrosão e Proteção de Materiais, 5 (1): 12-21 (1987).
 - [13] Meason, M.F.J.- J. Oil & Colour Chem Assoc., 44 (4): 417-442 (1961).
 - [14] NACE (Editor)- Collected NACE papers on inorganic zinc coatings. U.S.A. (1984).
 - [15] Rascio, V., Caprari, J.J., Giudice, C.A., Del Amo, B., Di Sarli, A.R., Pérez Duprat, R.L.- Propiedades y Control de Calidad de Pinturas y Recubrimientos. Monografía O.E.A. Programa Latinoamericano de Lucha Contra la Corrosión Organización de los Estados Americanos, Buenos Aires (1989).
 - [16] Leclercq, M.- 18th Congr. FATIPEC, 3: 123-151 (1987).
 - [17] Szaver, T., Mischczyk, A.- A.C.S. Polymeric Materials Science and Engineering, 58: 191-193 (1988).
 - [18] Carpenter, P.G.- Modern Paints and Coatings, 65 (4): 39-41 (1975).
 - [19] Hitoshi, I., Masayuki, Y.- C.A. N 9817 n Sec 42. 110 (1): 79 (1989).
 - [20] Sano, S.- C.A. N 152254 x Sec 42, 108(9): 94 (1988).

- [21] Giudice, C.A.- **Primer Encuentro de Corrosión y Protección Argentino-Brasileño**, AAC/ABRACO, Brasil, Anais: 165-197 (1988).
- [22] Escudero Cabello, J.- **Rev. Iber. Corros. y Prot.**, 18 (2-6):207-208 (1987).
- [23] Mc Glothling, O.T., Curtis, E.M., Cox J.B.- **Mat. Prot.**, 5 (2): 25-28 (1966).
- [24] NACE (Editor).- **Collected NACE papers on testing of zinc coatings**, U.S.A. (1984).
- [25] Rêvolo Filho, A., D'Alkaine, C.V., Ribeiro Da Silva, D., Ternes Neto, H.J.- **14 Seminário Nacional de Corrosão**, ABRACO, Anais, vol 1: 252-260 (1987).
- [26] Foster, H., Aanensen, E.- **Polym. Paint Colour J.**, 154: 155-156 (1987).
- [27] Pereira, D., Almeida Padinha, A.M.E.- **Rev. Iber. Corros. y Prot.**, 20 (4): 185-193 (1989).
- [28] Burgbacher, J.A.- **Mat. Prot.**, 6 (1): 56-57 (1967).
- [29] Vetere, V.F., Armas, R.A., Romagnoli, R.- **Rev. Iber. Corros. y Prot.**, 20 (2): 85-90 (1989).
- [30] CIDEPINT- **Especificaciones CID-ERY 01/88: Impri-maciones a base de zinc silicato de etilo**. (Enero 1988).
- [31] Ginsberg, T., Merriam, C.N., Roberson, L.M.- **J. Oil & Color.Chem. Assoc.**, 59(9): 315-321 (1976).
- [32] Ginsberg, T.- **J.C.T.**, 53 (677): 23-32 (1981).
- [33] Munger, C.G.- **Mat. Performance**, 22 (7): 33-37 (1983).
- [34] Gelfer, D.H.- **Mat. Protection**, 2(3): 46-50 (1963).
- [35] Munger, C.G.- **Corrosion prevention by protective coatings**. Chapter 6, Corrosion resistant zinc coatings. NACE (Editor). U.S.A. (1984).
- [36] Munger, C.G.- **Ind. Eng. Chem (Ind. Ed.)**, 49 (7): 59A (1957).

- [37] Newton, D.S., Sampson F.G.- J. Oil & Color Chem. Assoc., 48 (4): 382-404 (1965).
- [38] Lindqvist, S.A., Meszáros, L., Svenson, L.- J. Oil & Color Chem. Assoc., 68 (1): 10-14 (1985).
- [39] Mayne, J.E.O., Evans, U.R.- J. Soc. Chem. Ind., 22: 109-111 (1944).
- [40] Newton, D.S.- J. Oil & Color Chem. Assoc., 45 (9): 657-658 (1962).
- [41] Feliu, Barajas, R., Bastidas, J.M., Morcillo, M.- Proc. of the A.C.S. Division of Polymeric Materials Science and Engineering, 58: 292-295 (1988).
- [42] Armas, R.A., Gervasi, C.A., Di Sarli, A.R., Real, S., Vilche, J.- Resúmenes de trabajos de las V Jornadas Nacionales de Corrosión y Protección, pag. 59, Santa Fe, Argentina, 24-26 oct. 1990.
- [43] Tinklenberg, G.L.- J. Protec. Coat. & Lin., 7 (9): 14-18 (1990).

A P E N D I C E

**LISTADO DE TRABAJOS SOBRE CORROSION,
PROPIEDADES Y TECNOLOGIA DE PINTURAS
REALIZADOS EN LEMIT Y CIDEPINT (1948-1990)**

M.I. López Blanco* y V.M. Ambrosi**

TEMAS

	Pág.
0.1 Estudios sobre propiedades de pinturas y barnices.....	I
0.2 Estudios sobre pinturas anticorrosivas.....	VI
0.3 Estudios sobre pinturas antiincrustantes (Antifouling)	XVI
0.4 Estudios sobre incrustaciones biológicas	XXVII
0.5 Estudios electroquímicos aplicados a problemas de corro- sión y anticorrosión.....	XXXIII
0.6 Preparación de superficies y aplicación de pinturas	XLI
0.7 Estudios por química analítica instrumental de pinturas y productos relacionados	XLIII
0.8 Computación	XLVII
0.9 Libros, manuales y monografías	XLVIII
10. Artículos de divulgación.....	L
11. Notas técnicas.....	LV
12. Trabajos presentados a simposios realizados en el LEMIT.....	LVI
13. Varios	LVII

* Responsable del Area Documentación Científica y Profesional Adjunto del CONICET.

** Profesional Asistente de la CIC.

01. ESTUDIOS SOBRE PROPIEDADES GENERALES DE PINTURAS Y BARNICES

01.1

BARNICES PARA EXTERIOR (Estudio comparativo de productos de industria nacional).

N. Giovambattista

LEMIT, serie II (30), 1948.

01.2

PINTURAS EMULSIONADAS PARA INTERIOR (Estudio comparativo de productos de industria nacional).

N. Giovambattista

LEMIT, serie II (35), 1950.

01.3

BARNICES PARA EXTERIOR (Nota complementaria).

V. Rascio

LEMIT, serie II (35), 1950.

01.4

ESMALTES COMUNES Y SINTETICOS (Estudio comparativo de productos de industria nacional).

V. Rascio, E. Zapico, C. Fernández

Cit. en Chem. Abs., 46, 3296a, 1952.

V Congreso Sudamericano de Química, Lima, Perú, 1951.

LEMIT, serie II (40), 1951.

01.5

PINTURAS PREPARADAS PARA EXTERIOR (Estudio comparativo de productos de industria nacional).

V. Rascio, E. Zapico, C. Fernández

LEMIT, serie II (53), 1954.

01.6

INFLUENCIA DE LOS COMPONENTES DE LAS PINTURAS EMULSIONADAS SOBRE LA RESISTENCIA A LA ABRASION HUMEDA.

W. Bruzzoni

LEMIT, serie II (56), 1954.

01.7

LACAS PARA AUTOMOVILES (Estudio comparativo de productos de industria nacional).

V. Rascio, W. Bruzzoni

Bas. Sesiones Químicas Argentinas, La Plata, 12, 1956.

Industria y Química, 17 (12), 777, 1956.

LEMIT, serie II (65), 1956.

01.8

INFLUENCIA DE LOS PIGMENTOS BLANCOS SOBRE LA CALIDAD Y DURABILIDAD DE LAS PINTURAS AL ACEITE. I. VEHICULO A BASE DE ACEITES SECANTES.

V. Rascio, W. Bruzzoni

Rev. Soc. Quim. México, 3 (3), 23 (resumen), 1959.

Industria y Química, 19 (5), 343, 1959.

LEMIT, serie II (79), 1960.

01.9

CORRELACION ENTRE DIVERSAS CARACTERISTICAS DE PINTURAS.

M. Mestanza, V. Rascio

Informaciones IRAM, 23 (1), 6, 1959.

01.10

MEDIDA DE BRILLO DE PELICULAS DE PINTURA. (Inédito).

V. Rascio

10as. Sesiones Químicas Argentinas, Tucumán, 1960.

01.11

ESMALTES A BASE DE RESINAS EPOXIDICAS ESTERIFICADAS CON ACIDOS GRASOS DE ACEITE DE LINAZA.

W. Bruzzoni

Revista de Ingeniería, 10 (39), 7, 1962.

01.12

PROCEDIMIENTO PARA EL ENSAYO BIOLOGICO DE PINTURAS AL AGUA TIPO EMULSION.

L. A. Borlando

IX Congreso Latinoamericano de Ingeniería Química, San Juan, Puerto Rico, 1965.

LEMIT-Anales (2), 1971.

01.13

ESCALA DE CUARTEADO Y AGRIETADO DE PELICULAS DE PINTURA.

V. Rascio

LEMIT, serie II (109), 1967.

01.14

COMPORTAMIENTO EN SERVICIO Y EN ENSAYOS DE LABORATORIO DE PINTURAS PARA DEMARCACION DE FRANJAS DIVISORIAS DE TRANSITO.

W. Bruzzoni, V. Rascio, J. Tricerri

LEMIT, serie II (167), 1970.

01.15

MEDIDA DE COLOR DE PELICULAS DE PINTURA.

W. Bruzzoni, J. Giunta

Corrosión y Protección, 4 (6), 11, 1973.

LEMIT-Anales (4), 147, 1972.

01.16

ESTUDIO SOBRE PROPIEDADES DE LAS PINTURAS DENOMINADAS TRANSFORMADORAS DE OXIDOS POR MEDIO DE DIFRACCION DE RAYOS X.

W. Bruzzoni, A. Iñíguez Rodríguez, A. C. Aznar

Corrosión y Protección, 6 (2), 91, 1975.

LEMIT-Anales (4), 141, 1973.

01.17

EVALUACION DEL PODER INHIBIDOR DE PIGMENTOS POR MEDIO DE TECNICAS ELECTROQUIMICAS.

V. F. Vetere, E. Rozados, O. S. Eugeni

Corrosión y Protección, 7 (5), 275, 1976.

LEMIT-Anales (3), 191, 1975.

01.18

MEDIDA DE COLOR DE PELICULAS DE PINTURA. DETERMINACION DE INDICES LIMITE DE ALTERACION CROMATICA.

W. Bruzzoni, A. C. Aznar

Corrosión y Protección, 7 (6), 339, 1976.

LEMIT-Anales (3), 209, 1975.

01.19

REVESTIMIENTOS EXTERIORES PARA VIVIENDAS ECONOMICAS. I. ESTUDIO COMPARATIVO DE PRODUCTOS DE INDUSTRIA NACIONAL.

W. Bruzzoni, A. C. Aznar, N. Arrechea

CIDEPINT-Anales, 135, 1976.

01.20

ESTUDIO DE MATERIALES TERMOPLASTICOS PARA DEMARCACION DE PAVIMENTOS.

W. Bruzzoni, A. C. Aznar

CIDEPINT-Anales, 231, 1977.

01.21

PERMEABILIDAD DE PELICULAS DE PINTURA Y SU RELACION CON LA CAPACIDAD PROTECTORA, VALORACION POR DIFUSION DE VAPOR DE AGUA.

A.C. Aznar, W. Bruzzoni

Rev. Iberoam. de Corrosión y Protección, 10 (1), 25, 1979.

CIDEPINT-Anales, 129, 1978.

01.22

REVESTIMIENTOS EXTERIORES PARA VIVIENDAS ECONOMICAS. II. INFLUENCIA DE LOS PARAMETROS DE COMPOSICION SOBRE EL COMPORTAMIENTO EN SERVICIO.

A. C. Aznar, W. Bruzzoni

CIDEPINT-Anales, 189, 1978.

01.23

CALCULO DE UN REACTOR PROTOTIPO PARA PLANTA PILOTO DE PINTURAS.

J. C. Benítez, C. A. Giúdice

CIDEPINT-Anales, 157, 1978.

01.24

PROPIEDADES ELASTICAS DE PELICULAS DE BARNIZ.

W. Bruzzoni, R. A. Armas, A. C. Aznar

CIDEPINT-Anales, 247, 1979.

01.25

EVALUACION DEL COMPORTAMIENTO DE BARNICES PARA EXTERIOR Y DE USO MARINO DE ACUERDO CON LA NORMA IRAM 1228.

J. J. Caprari, M. J. Chiesa, B. del Amo, R. D. Ingeniero

CIDEPINT-Anales, 153, 1980.

01.26

PARTICLE PACKING ANALYSIS OF COATINGS ABOVE THE CRITICAL PIGMENT VOLUME CONCENTRATION.

R. C. Castells, J. F. Meda, J. J. Caprari, M. P. Damia

J. of Coatings Technology, 55 (707), 53, 1983.

Rev. Iberoam. de Corrosión y Protección, 16 (6), 365-369, 1985.

CIDEPINT-Anales, 95, 1983.

01.27

CALIBRACION DE UN VISCOSIMETRO TORSIONAL DE CILINDROS CONCENTRICOS ROTATORIOS.

O. Slutzky, G. Pellegrini

Rev. Iberoam. de Corrosión y Protección, 16 (5), 307-312, 1985.

CIDEPINT-Anales, 101, 1984.

01.28

TOXICIDAD Y RIESGOS RELACIONADOS CON LA FABRICACION Y EMPLEO DE PINTURAS.

C. A. Giúdice, B. del Amo

Anales III Jornadas Nacionales de Corrosión, Santa Fe, Argentina, 90-117, 1986.

CIDEPINT-Anales (2), 193-223, 1986.

01.29

PINTURAS PARA PROTECCION INDUSTRIAL.

V. Rascio

Proc. II Congreso Iberoamericano de Corrosión y Protección, Maracaibo, Venezuela, 1986.

CIDEPINT-Anales, 27-57, 1987.

01.30

ESFUERZO DE CORTE Y SU VELOCIDAD DE RECUPERACION INVOLUCRADOS EN EL FENOMENO DE DESPLAZAMIENTO DE PELICULAS DE PINTURAS.

C. A. Giúdice, B. del Amo, V. Rascio

Actas de las XIV Jornadas sobre Investigaciones en Ciencias de la Ing. Qca. y Qca. Aplicada, Santa Fe, Argentina, 3-8, 1987.

01.31

DESARROLLO DE UN VISCOSIMETRO TORSIONAL MINIVOLUMETRICO DE CILINDROS CONCENTRICOS ROTATORIOS.

J. J. Caprari, O. Slutzky, M. Chiesa

Rev. Iberoam. de Corrosión y Protección, 19 (5), 313-318, 1988.

CIDEPINT-Anales, 143-165, 1988.

01.32

CUARTEADO Y AGRIETADO DE PELICULAS DE PINTURAS. ESCALA DE REFERENCIA.

V. Rascio

CIDEPINT-Anales (reedición), 143-164, 1989.

01.33

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

B. del Amo, V. Rascio

CIDEPINT-Anales, 17-31, 1990.

02. ESTUDIOS SOBRE PINTURAS ANTICORROSIVAS

02.1

PINTURAS ANTICORROSIVAS (Estudio comparativo de productos de industria nacional)).

V. Rascio, W. Bruzzoni

Rev. Soc. Quim. México, 4 (2), 52 (1960).

9as Sesiones Químicas Argentinas, San Juan, 1958.

LEMIT, serie II (78), 1958.

02.2

PODER ANTICORROSIVO DE PIGMENTOS PARA PINTURAS.

V. Rascio, W. Bruzzoni

Rev. Soc. Quim. México, 3 (3), 233 (resumen), 1959.

Industria y Química, 22 (4), 225, 1962.

LEMIT, serie II (80), 1960.

02.3

CARACTERISTIQUES DU LIANT AYANT AGI SUR LE POUVOIR INHIBITEUR DES PEINTURES ANTICORROSION.

V. Rascio

Peintures, Pigments, Vernis, 38 (5), 254, 1962.

02.4

COMPORTAMIENTO DE PINTURAS ANTICORROSIVAS EN LA PROTECCION DE ESTRUCTURAS DE ACERO.

V. Rascio, W. Bruzzoni

Revista de Ingeniería, 10 (39), 15, 1962.

LEMIT, serie II (89), 1963.

02.5

PINTURAS ANTICORROSIVAS; ESTUDIO DE LAS CARACTERISTICAS DEL VEHICULO QUE INFLUYEN SOBRE SU PODER INHIBIDOR.

V. Rascio

Industria y Química, 23 (4), 301, 1963.

Revista de Ingeniería, 11 (41), 99, 1963.

02.6

PEINTURES ANTICORROSION A BASE DE RESINES EPOXYDES ESTERIFIEES AVEC DES ACIDES GRAS DE L'HUILE DE LIN.

V. Rascio, W. Bruzzoni

Compte Rendu, 1er Congrès International de la Corrosion Marine et des Salissures, Cannes (France), 209, 1964.

LEMIT, serie II (114), 1967.

02.7

INFLUENCE DES CONDITIONS ATMOSPHERIQUES SUR LE COMPORTEMENT DES PEINTURES ANTICORROSION.

V. Rascio

Compte Rendu, 1er Congrès International de la Corrosion Marine et

des Salissures, Cannes (Francia), 351, 1964.

02.8

PINTURAS ANTICORROSIVAS A BASE DE CAUCHO CLORADO. (Inédito).

V. Rascio

2do Congreso Latinoamericano de Ingeniería Química, San Juan, Puerto Rico, 1965.

02.9

PROTECCION CONTRA LA CORROSION SUBMARINA Y ORGANISMOS INCRUSTANTES. I. PINTURAS ANTICORROSIVAS.

V. Rascio

IV Simposio sobre Alterabilidad de Materiales, La Plata, 1966.

Corrosión (Boletín del Cearcor), 1 (3), 2, 1966; 2 (4), 2, 1967.

02.10

APPLICATIONS DE LA SPECTROPHOTOMETRIE INFRAROUGE A L'ANALYSE DU LIANT DES PEINTURES ANTICORROSION.

P. Gramain, V. Rascio

Peintures, Pigments, Vernis, 43 (12), 808, 1967.

Industria y Química, 25 (5-6), 370, 1967.

LEMIT, serie II (117), 1967.

02.11

CORRELACION ENTRE ENSAYOS DE LABORATORIO Y COMPORTAMIENTO EN SERVICIO DE PINTURAS ANTICORROSIVAS MARINAS.

V. Rascio, J. J. Caprari

LEMIT, serie II, 1967.

02.12

PINTURAS ANTICORROSIVAS PARA LA PROTECCION DE CARENAS DE BARCOS.

I. RESULTADOS DE ENSAYOS EN BALSA, 1965/67.

V. Rascio

Revista de Ingeniería, 27 (64), 15, 1967.

LEMIT, serie II (126), 1968.

02.13

PEINTURES ANTICORROSION POUR LA PROTECTION DES CARENES DE NAVIRES.

V. Rascio

Proc. 2nd International Congress on Marine Corrosion and Fouling, Athens, Greece, 163, 1968.

02.14

PEINTURES ANTICORROSION A LA POUDRE DE CINC. INFLUENCE DE L'INCORPORATION D'ALUMINIUM.

W. Bruzzoni

Proc. 2nd International Congress on Marine Corrosion and Fouling, Athens, Greece, 251, 1968.

02.15

PINTURAS ANTICORROSIVAS PARA LA PROTECCION DE CARENAS DE BARCOS.
II. SISTEMAS OLEORRESINOSOS Y VINILICOS PARA LINEA DE FLOTACION.

V. Rascio, J. J. Caprari

Revista de Ingeniería, 27 (67), 35, 1969.

LEMIT-Anales, (4), 111, 1969.

02.16

PINTURAS ANTICORROSIVAS A BASE DE POLVO DE CINC CON VEHICULO
INORGANICO (SILICATOS).

W. Bruzzoni, A. Laurenzano, J. Rivas

Corrosión y Protección, 1 (1), 27, 1970.

Revista de Ingeniería, 28 (68), 71, 1970.

LEMIT-Anales (4), 153, 1969.

02.17

PINTURAS ANTICORROSIVAS PARA LA PROTECCION DE CARENAS DE BARCOS.
III. INFLUENCIA DEL PRETRATAMIENTO DEL ACERO Y DEL ESQUEMA DE
PINTADO UTILIZADO.

V. Rascio, J. J. Caprari

Corrosión y Protección, Nro. Extraordinario (Pinturas de
estructuras metálicas), 15-25, 1970.

LEMIT-Anales, (4), 57, 1970.

02.18

PINTURAS ANTICORROSIVAS A BASE DE POLVO DE CINC CON VEHICULO
ORGANICO.

W. Bruzzoni

Corrosión y Protección, 2 (6), 29, 1971.

LEMIT-Anales (3), 183, 1971.

02.19

PINTURAS ANTICORROSIVAS PARA LA PROTECCION DE CARENAS DE BARCOS.
IV. COMPATIBILIDAD CON PROTECCION CATODICA POR ANODOS DE
SACRIFICIO.

J. J. Caprari

Corrosión y Protección, 4 (4), 25, 1973.

LEMIT-Anales (4), 109, 1972.

02.20

PINTURAS ANTICORROSIVAS PARA LA PROTECCION DE CARENAS DE BARCOS.
V. ESTUDIO PRELIMINAR SOBRE SISTEMAS ANTICORROSIVOS DE ALTO
ESPESOR A BASE DE CAUCHO CLORADO.

V. Rascio, J. J. Caprari

Corrosión y Protección, 5 (3), 145, 1974.

LEMIT-Anales (4), 1, 1973.

02.21

PINTURAS PARA OBRA MUERTA Y SUPERESTRUCTURA. FORMULACIONES CON VEHICULO ALQUIDICO DE ACABADO BRILLANTE.

V. Rascio, J. J. Caprari, E. Saavedra
Corrosión y Protección, 6 (1), 23, 1975.
LEMIT-Anales (4), 53, 1973.

02.22

PROPIEDADES DE PINTURAS DE PROTECCION TEMPORARIA (SHOP PRIMERS)

J. J. Caprari, V. Rascio, O. Filocomo
Corrosión y Protección, 5 (4), 221, 1974.
LEMIT-Anales (4), 91, 1973.

02.23

PINTURAS ANTICORROSIVAS PARA LA PROTECCION DE CARENAS DE BARCOS
VI. INFLUENCIA DEL TIPO Y PROPORCION DEL PLASTIFICANTE SOBRE LAS PROPIEDADES DE SISTEMAS DE ALTO ESPESOR A BASE DE CAUCHO CLORADO

V. Rascio, J. J. Caprari
Corrosión y Protección, 6 (2), 73, 1975.
LEMIT-Anales (3), 1, 1974.

02.24

EL PROBLEMA DE LA SOLDADURA EN EL ACERO PROTEGIDO POR SHOP PRIMERS.

J. J. Caprari
Corrosión y Protección, 6 (3), 153, 1975.
LEMIT-Anales (3), 197, 1974.

02.25

RAFT TRIALS OF ANTICORROSION PAINTS OF HIGH RESISTANCE.

V. Rascio, J. J. Caprari, B. del Amo, R. D., Ingeniero
J. Oil Col. Chem. Assoc., 62 (12), 475, 1979.
Proc. Symposium Protection of Materials in the Sea, Bombay, India, 44, 1977.

02.26

PINTURAS ANTICORROSIVAS PARA LA PROTECCION DE CARENAS DE BARCOS.
VIII. COMPATIBILIDAD CON PINTURAS DE PROTECCION TEMPORARIA (SHOP PRIMERS).

V. Rascio, J. J. Caprari
CIDEPINT-Anales, 53, 1977.

02.27

COMPATIBILIDAD DE REVESTIMIENTOS DE PINTURA CON PROTECCION CATODICA POR CORRIENTE IMPRESA. TENTATIVA DE UN METODO DE LABORATORIO.

E. Rozados, V. F. Vetere, O. Eugeni
Corrosión y Protección, 10 (2), 33, 1979.
CIDEPINT-Anales, 77, 1977.

02.28

PROTECCION DE CARENAS DE EMBARCACIONES POR MEDIO DE PINTURAS.

V. Rascio

Reunión sobre Ciencia y Tecnología del Mar (CIC), Mar del Plata, 1977.

CIDEPINT-Anales, 1, 1978.

02.29

PINTURAS ANTICORROSIVAS PARA LA PROTECCION DE CARENAS DE BARCOS.
VII. OPTIMIZACION DE FORMULACIONES.

V. Rascio, J. J. Caprari, B. del Amo, R. D. Ingeniero

Proc. de la IV Asamblea General del CENIM, Núm. 64, Vol. II, 1977.

CIDEPINT-Anales, 1, 1977.

02.30

PINTURAS ANTICORROSIVAS PARA LA PROTECCION DE CARENAS DE BARCOS.
IX. SELECCION DEL PLASTIFICANTE EN BASE A LAS PROPIEDADES MECANICAS, FISICAS Y QUIMICAS DEL SISTEMA.

J. J. Caprari, B. del Amo, C. A. Giúdice, R. D. Ingeniero

Corrosión y Protección, 9 (9-10), 35, 1978.

X Jornadas sobre Investigaciones en Ciencias de la Ingeniería Química y Química Aplicada, Santa Fe, 1978.

CIDEPINT-Anales, 213, 1978.

02.31

PINTURAS ANTICORROSIVAS PARA LA PROTECCION DE CARENAS DE BARCOS.
X. INFLUENCIA DEL PRETRATAMIENTO DE SUPERFICIE Y DEL ESQUEMA DE PINTADO SOBRE EL COMPORTAMIENTO DE LOS REVESTIMIENTOS EPOXIBITUMINOSOS.

J. J. Caprari, B. del Amo, M. J. Chiesa, R. D. Ingeniero

CIDEPINT-Anales, 223, 1979.

02.32

ESCALA FOTOGRAFICA DE GRADOS DE OXIDACION DE SUPERFICIES DE ACERO PINTADAS Y SUMERGIDAS EN AGUA DE MAR. (INEDITO).

V. Rascio, J. J. Caprari

02.33

PINTURAS DE PROTECCION TEMPORARIA. VARIABLES DE COMPOSICION QUE AFECTAN EL COMPORTAMIENTO DE LAS FORMULACIONES A BASE DE POLVO DE CINC.

B. del Amo, J. J. Caprari, V. Rascio, M. J. Chiesa

Rev. Iberoam. de Corrosión y Protección, 10 (4), 27, 1979.

CIDEPINT-Anales, 1, 1980.

X

02.34

SISTEMAS VINILICOS DE ALTO ESPESOR PARA LA PROTECCION ANTICORROSIVA DE CARENAS DE BARCOS.

J. J. Caprari, B. del Amo, H. Rodríguez Presa, V. Rascio
Proc. V Congreso Internacional de Corrosión Marina e Incrustaciones, Barcelona, España, II, 469, 1980.
CIDEPINT-Anales, 91, 1980.

02.35

EFFECTO DEL ENSAYO DE INMERSION ALTERNADA SOBRE LOS SISTEMAS ANTICORROSIVOS MARINOS DE ALTA RESISTENCIA.

J. J. Caprari, M. Morcillo, S. Peliú
Proc. V Congreso Internacional de Corrosión Marina e Incrustaciones, Barcelona, España, II, 453, 1980.
CIDEPINT-Anales, 119, 1980.

02.36

ANTICORROSIVE AND ANTIFOULING PROTECTION FOR SHIPS' HULLS.

C. A. Giúdice, J. C. Benítez, V. Rascio
Proc. 2nd Asian Pacific Corrosion Control Conference, Kuala Lumpur, Malasia, 1981.

02.37

SERVICE TRIALS OF OLEORESINOUS AND CHLORINATED RUBBER ANTICORROSIVE AND ANTIFOULING PAINTS FOR UNDERWATER PROTECTION.

V. Rascio, C. A. Giúdice, J. C. Benítez
Proc. 8th International Congress on Metallic Corrosion, Mainz, Alemania Occidental, Metallic Corrosion, II, 1353, 1981.

02.38

INFLUENCE OF THE TYPE AND CONTENT OF SOLUBLE CORROSION INHIBITIVE PIGMENTS ON THE BEHAVIOUR OF SHOP-PRIMERS.

B. del Amo, J. J. Caprari, M. J. Chiesa, R. D. Ingeniero
J. Oil Col. Chem. Assoc., 64 (3), 99, 1981.
CIDEPINT-Anales, 1, 1981.

02.39

INFLUENCE OF THE USE OF CHLORINATED RUBBER ON THE ANTICORROSIVE PROPERTIES OF PAINTS FOR SHIPS' HULLS.

C. A. Giúdice, J. C. Benítez, V. Rascio
J. Oil Col. Chem. Assoc., 65 (4), 148, 1982.
CIDEPINT-Anales, 75, 1981.

02.40

HIGH BUILD PAINTS BASED ON CHLORINATED RUBBER/COAL TAR PITCH BINDERS.

J. J. Caprari, H. Rodríguez Presa, B. del Amo, C. Lasquibar
J. Oil Col. Chem. Assoc., 66 (1), 6, 1983.
Proc. V Asamblea General del CENIM. Ponencia 3E, Madrid, España, 1981.

CIDEPINT-Anales, 259, 1981.

02.41

INTRODUCCION AL ESTUDIO DE LAS PINTURAS ANTICORROSIVAS AL AGUA.

A. C. Aznar, R. A. Armas

CIDEPINT-Anales, 261, 1982.

02.42

SISTEMAS ANTICORROSIVOS DE ALTO ESPESOR APLICADOS POR PULVERIZACION A ALTA PRESION ("AIRLESS SPRAY").

J. J. Caprari, J. Gainza, C. Lasquibar, R. D. Ingeniero

Rev. Iberoam. de Corrosión y Protección, 14 (No. extraordinario III Congreso Nacional y I Iberoamericano de Corrosión y Protección), 274, 1983.

CIDEPINT-Anales, 1, 1985.

02.43

HIGH BUILD VINYL SYSTEMS FOR SHIPS' HULLS ANTICORROSIVE PROTECTION.

J. J. Caprari, B. del Amo, C. A. Giúdice

Proc. 9th International Congress on Metallic Corrosion, Toronto, Canadá, III, 95, 1984.

02.44

ANTICORROSIVE PROTECTION BY PAINTS IN MARINE AND INDUSTRIAL ENVIRONMENTS.

J. J. Caprari

Proc. Argentine-USA Workshop on Biodeterioration, La Plata, Argentina, Aquatec Química S.A., San Pablo, Brasil, 217-237, 1985.

02.45

LA PROBLEMÁTICA DE LA PROTECCION ANTICORROSIVA DEL ACERO POR MEDIO DE PINTURAS.

V. Rascio

Rev. Iberoam. de Corrosión y Protección, 16 (6), 347-355, 1985.

CIDEPINT-Anales, 1-25, 1986

02.46

A RHEOLOGICAL STUDY FOR EVALUATING THE SAGGING RESISTANCE ON THIXOTROPIC ANTICORROSIVE PAINTS.

C. A. Giúdice, B. del Amo, V. Rascio

Bulletin of Electrochemistry, 4 (3), 225-228, 1988.

Proc. II Congreso Iberoamericano de Corrosión y Protección, Maracaibo, Venezuela, 1986.

CIDEPINT-Anales, 59-73, 1987.

02.47

EL PROBLEMA DE LA CORROSION MICROBIOLOGICA DE SUPERFICIES PROTEGIDAS POR PINTURAS.

J. J. Caprari

Rev. Iberoam. de Corrosión y Protección, 18 (2-6), 262-272, 1987.
CIDEPINT-Anales, 205-238, 1986.

02.48

SISTEMAS PROTECTORES DEL ACERO SOMETIDO A ALTAS TEMPERATURAS.

A. C. Aznar

III Jornadas Nacionales de Corrosión, Santa Fe, Argentina, 134-141, 1986.

02.49

INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE ADITIVO TIXOTROPICO Y DE LA INCORPORACION DE DILUYENTE SOBRE LAS PROPIEDADES REOLOGICAS DE PINTURAS ANTICORROSIVAS TIPO ALTO ESPESOR.

B. del Amo, C. A. Giúdice, V. Rascio

III Jornadas Nacionales de Corrosión, Santa Fe, Argentina, 211-220, 1986.

02.50

INFLUENCE OF THINNER ADDITION ON BRUSHABILITY AND SAGGING OF HIGH BUILD ANTICORROSIVE PAINTS.

B. del Amo, C. A. Giúdice, V. Rascio

Solid Liquid Flow, 1 (1), 29-33, 1989.

Proc. 10th International Congress on Metallic Corrosion, Madras, India, tomo II, Session 6, 1063-1070, 1987.

CIDEPINT-Anales, 159-171, 1987.

02.51

SISTEMAS EPOXIBITUMINOSOS PARA CARENA Y LINEA DE FLOTACION.

J. J. Caprari, B. del Amo, M. J. Chiesa, R. D. Ingeniero

Anais XIV Seminario Nacional de Corrosao, ABRACO, San Pablo, Brasil, v. I, 70-81, 1987.

02.52

CONSIDERACIONES TECNICAS Y ECONOMICAS RELACIONADAS CON EL DESARROLLO DE UN PROGRAMA DE PROTECCION CONTRA LA CORROSION POR MEDIO DE PINTURAS. EL CONTROL DE CALIDAD EN EL LABORATORIO Y EN OBRA. ESPECIFICACIONES.

V. Rascio

Rev. Iberoam. de Corrosión y Protección, 20 (2), 70-79, 1989.

Anales del 1er. Encuentro Binacional de Corrosión y Protección Argentino-Brasileño (Puerto Iguazú-Foz do Iguaçu), 1, 127-150, 1988.

La Revista (Comisión de Investigaciones Científicas Bs. As.), 1 (1), 22-34, 1989.

CIDEPINT-Anales, 1-21, 1989.

02.53

PREVENCION DE LA CORROSION POR PINTURAS.

C. A. Giúdice

Rev. Iberoam. de Corrosión y Protección, 20 (6), 303-311, 1989.

Anales del 1er. Encuentro Binacional de Corrosión y Protección Argentino-Brasileño (Puerto Iguazú-Foz do Iguaçu), 1, 165-197, 1988.

CIDEPINT-Anales, 23-51, 1989.

02.54

NORMALIZACION DE PINTURAS PARA LA PROTECCION ANTICORROSIVA Y ANTIINCRUSTANTE EN MEDIO MARINO.

J. J. Caprari, O. Slutzky

CIDEPINT-Anales, 197-215, 1989.

Anales del 1er. Encuentro Binacional de Corrosión y Protección Argentino-Brasileño (Puerto Iguazú-Foz do Iguaçu), tomo II, en prensa, 1988.

02.55

INFLUENCE OF DISPERSION DEGREE ON CRITICAL PIGMENT VOLUME CONCENTRATION (CPVC) OF CHLORINATED RUBBER ANTICORROSIVE PAINTS.

G. Villoria, C. A. Giúdice

American Paint & Coatings Journal, 74 (12), 38-46, 1989.

CIDEPINT-Anales, 53-71, 1989.

02.56

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

B. del Amo, V. Rascio

Proc. 3er. Congreso Iberoamericano de Corrosión y Protección, Río de Janeiro, Brasil, vol. III, p. 1282-1292, 1989.

02.57

INFLUENCE OF SOME VARIABLES ON BEHAVIOUR OF ZINC-RICH PAINTS BASED ON ETHYL SILICATE AND EPOXY BINDERS.

B. del Amo, C. A. Giúdice

CIDEPINT-Anales, 233-246, 1990.

Proceedings 11th International Corrosion Congress (Italia), en prensa, abril 1990.

02.58

FORMULATION AND ELABORATION OF VINYL SEALERS PIGMENTED WITH MICACEOUS IRON OXIDE.

C. A. Giúdice

CIDEPINT-Anales, 157-173, 1990.

Remitido a: J. of Chemical Technology & Biotechnology, febrero 1990.

02.59

INFLUENCE OF MICACEOUS IRON OXIDE PIGMENTATION ON THE PROTECTIVE
CAPACITY OF SEALERS.

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

CIDEPINT-Anales, 175-196, 1990.

Remitido a: Corrosion Prevention and Control (Gran Bretaña),
marzo 1990.

03. ESTUDIOS SOBRE PINTURAS ANTIINCRUSTANTES (ANTIPOULING)

03.1

PROTECCION CONTRA LA CORROSION SUBMARINA Y ORGANISMOS INCRUSTANTES. II. PINTURAS ANTIPOULING.

V. Rascio

Corrosión (Boletín del CEARCOR), 2 (5), 2, 1967.

Comunicación, IV Simposio sobre Alterabilidad de Materiales, La Plata, 1966.

03.2

CONTRIBUTION A L'ETUDE DU COMPORTEMENT DES PEINTURES ANTISALISSURES.

V. Rascio, J. J. Caprari

Proc. 2nd International Congress on Marine Corrosion and Fouling, Athens, Greece, 515, 1968.

03.3

CONTRIBUCION AL ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE LAS PINTURAS ANTIINCRUSTANTES. I. INFLUENCIA DEL TIPO DE TOXICO Y DE LA SOLUBILIDAD DEL VEHICULO.

V. Rascio, J. J. Caprari

Peintures, Pigments, Vernis, 45 (2), 102, 1969.

Industria y Química, 26 (3), 170, 1968.

LEMIT, serie II (128), 1968.

03.4

CONTRIBUCION AL ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE LAS PINTURAS ANTIINCRUSTANTES. II. INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE TOXICO.

V. Rascio, J. J. Caprari, R. O. Bastida

Peintures, Pigments, Vernis, 45 (11), 724, 1969.

Industria y Química, 27 (4), 155, 1969.

LEMIT-Anales (4), 61, 1969.

03.5

APLICACION DE LA FLUORESCENCIA DE RAYOS X AL ANALISIS DE PINTURAS ANTIINCRUSTANTES. I. DETERMINACION CONJUNTA DE COBRE Y ARSENICO.

C. Miniussi, R. H. Pérez

LEMIT-Anales (4), 187, 1969.

03.6

LAS INCRUSTACIONES BIOLOGICAS Y SU CONTROL POR MEDIO DE PINTURAS. (Inédito).

R. O. Bastida, J. J. Caprari, V. Rascio

IV Congreso Latinoamericano de Zoología, Caracas, Venezuela, 1969.

03.7

TECNICAS ANALITICAS PARA EL DOSAJE DE COBRE, ARSENICO Y MERCURIO EN PINTURAS ANTIINCRUSTANTES. (Inédito).

M. J. Chiesa, V. Rascio

Comunicación, IX Simposio sobre Alterabilidad de Materiales, La Plata, 1969.

03.8

CONTRIBUCION AL ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE LAS PINTURAS ANTIINCRUSTANTES. III. NUEVAS EXPERIENCIAS REALIZADAS EN EL PUERTO DE MAR DEL PLATA (ARGENTINA), PERIODO 1968/1970.

V. Rascio, J. J. Caprari

Corrosión y Protección, 1 (4), 19, 1970.

Revista de Ingeniería, 18 (70), 19, 1970.

LEMIT-Anales (1), 97, 1970.

03.9

APLICACION DE LA FLUORESCENCIA DE RAYOS X AL ANALISIS DE PINTURAS ANTIINCRUSTANTES. II. DETERMINACION DE MERCURIO.

C. Miniussi, R. H. Pérez

LEMIT-Anales (3), 149, 1971.

03.10

CONTRIBUCION AL ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE LAS PINTURAS ANTIINCRUSTANTES. IV. INFLUENCIA DEL TIPO DE INERTE.

V. Rascio, J. J. Caprari

Corrosión y Protección, Nro. Extraordinario dedicado al I Congreso Nacional de Corrosión y Protección, Madrid, España (1972), 415, ed. 1973.

LEMIT-Anales (3), 77, 1971.

Premio Dr. Horacio Damianovich, otorgado por la Asociación Química Argentina, Buenos Aires, 1972.

03.11

CONTRIBUCION AL ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE LAS PINTURAS ANTIINCRUSTANTES. V. ACCION DE LOS TOXICOS SOBRE ALGAS A NIVEL DE LINEA DE FLOTACION.

V. Rascio, R. O. Bastida

Corrosión y Protección, 4 (3), 19, 1973.

LEMIT-Anales (4), 43, 1972.

03.12

STUDY OF SOME VARIABLES AFFECTING ANTIPOULING PAINTS PERFORMANCE.

V. Rascio, J. J. Caprari

Latin Am. J. of Chem. Eng. and Applied Chem., 2 (2), 117, 1972.

Proc. 3rd International Congress on Marine Corrosion and Fouling, Gaithersburg, Maryland, EE.UU., 930, 1972.

03.13

THE INFLUENCE OF THE USE OF WHITING AS EXTENDER IN SOLUBLE ANTIFOULING PAINTS BASED ON CUPROUS OXIDE.

V. Rascio, J. J. Caprari

J. Oil Col. Chem. Assoc., 57 (12), 407, 1974.

LEMIT-Anales (4), 169, 1973.

03.14

THE DETERMINATION OF COPPER, MERCURY AND ARSENIC IN ANTIFOULING PAINTS BY MEANS OF X-RAY FLUORESCENCE.

C. Miniussi, R. H. Pérez

J. Oil Col. Chem. Assoc., 57 (2), 83, 1974.

03.15

PEINTURES ANTISALISSURES A BASE DE COMPOSES ORGANIQUES D'ETAIN ET DE PLOMB.

V. Rascio, J. J. Caprari, B. del Amo, R. D. Ingeniero

Corrosion Marine-Fouling, 1 (2), 21, 1976.

LEMIT-Anales (3), 125, 1975.

03.16

PEINTURES ANTISALISSURES AU CAOUTCHUC CHLORE POUR SYSTEMES TYPE "HIGH-BUILD".

V. Rascio, J. J. Caprari, M. J. Chiesa, R. D. Ingeniero

Corrosion Marine-Fouling, 1 (2), 15, 1976.

LEMIT-Anales (3), 161, 1975.

03.17

TOXIC ACTION OF ANTIFOULING PAINTS WITH DIFFERENT TOXICANT CONCENTRATION.

R. O. Bastida, H. E. Adabbo, V. Rascio

Corrosion Marine-Fouling, 1 (1), 3, 1976.

CIDEPINT-Anales, 1, 1976.

03.18

THE USE OF ARSENATES AS REINFORCING TOXICANTS IN SOLUBLE ANTIFOULING PAINTS BASED ON CUPROUS OXIDE.

V. Rascio, J. J. Caprari, M. J. Chiesa, R. D. Ingeniero

J. Oil Col. Chem. Assoc., 60 (5), 161, 1977.

Proc. 1st Symposium Protection of Materials in the Sea, Bombay, India, 204, 1977.

CIDEPINT-Anales, 41, 1976.

03.19

A NEW APPROACH TO THE USE OF EXTENDERS IN TOXIN LEACHABLE ANTIFOULING PAINTS.

V. Rascio, J. J. Caprari

J. of Coatings Technology, 50 (637), 65, 1978.

CIDEPINT-Anales, 93, 1977.

XVIII

03.20

SHIPS' TRIALS OF OLEORESINOUS ANTIFOULING PAINTS. I. FORMULATIONS WITH HIGH AND MEDIUM TOXICANT CONTENT.

V. Rascio, C. A. Giúdice, J. C. Benítez, M. Presta

J. Oil Col. Chem. Assoc., 61 (10), 383, 1978.

American Chemical Society, Symposium on Marine Paints, Miami, EE.UU., 39, 479, 1978.

CIDEPINT-Anales, 245, 1978.

03.21

ESTUDIO DE PINTURAS ANTIINCRUSTANTES PREPARADAS EN ESCALA DE PLANTA PILOTO.

V. Rascio, C. A. Giúdice, J. C. Benítez, M. Presta

X Jornadas sobre Investigaciones en Ciencias de la Ingeniería Química y Química Aplicada, Santa Fe, 1978.

03.22

SHIPS' TRIALS AND RAFT TRIALS OF ANTIFOULING PAINTS OF HIGH PERFORMANCE.

V. Rascio, C. A. Giúdice, J. C. Benítez, M. Presta

Proc. VII Congreso Internacional de Corrosao Metalica, Rio de Janeiro, Brasil, 1730, 1978.

03.23

SHIPS' TRIALS OF OLEORESINOUS ANTIFOULING PAINTS. II. FORMULATIONS WITH MEDIUM AND LOW TOXICANT CONTENT.

V. Rascio, C. A. Giúdice, J. C. Benítez, M. Presta

J. Oil Col. Chem., Assoc., 62 (8), 282, 1979.

CIDEPINT-Anales, 1, 1979.

03.24

ESCALA FOTOGRAFICA DE GRADOS DE FIJACION DE ORGANISMOS INCRUSTANTES (FOULING) SOBRE SUPERFICIES METALICAS PROTEGIDAS POR PINTURAS TOXICAS Y SUMERGIDAS EN AGUA DE MAR. (Inédito).

V. Rascio, R. O. Bastida

03.25

STUDY OF VARIABLES WHICH AFFECT DISPERSION OF ANTIFOULING PAINTS IN BALL MILLS.

C. A. Giúdice, J. C. Benítez, V. Rascio, M. Presta

J. Oil Col. Chem. Assoc., 63 (4), 153, 1980.

CIDEPINT-Anales, 31, 1980.

03.26

COMPORTAMIENTO DE PINTURAS ANTIINCRUSTANTES OLEORRESINOSAS EN SERVICIO Y EN BALSA EXPERIMENTAL.

V. Rascio, C. A. Giúdice, J. C. Benítez, M. Presta

Rev. Iberoam. de Corrosión y Protección, 11 (2), 23, 1980.

CIDEPINT-Anales, 61, 1980.

03.27

DETERMINATION OF METALLIC COPPER, CUPROUS OXIDE AND CUPRIC OXIDE DURING THE MANUFACTURE AND STORAGE OF ANTIFOULING PAINTS.

C. A. Giúdice, B. del Amo, J. C. Benítez
J. Oil Col. Chem. Assoc., 64 (1), 12, 1981.
CIDEPINT-Anales, 253, 1980.

03.28

INVESTIGACION Y DESARROLLO EN PINTURAS ANTIINCRUSTANTES PARA CARENAS DE EMBARCACIONES. (Inédito).

V. Rascio, C. A. Giúdice, J. C. Benítez
I Congreso Panamericano de Ingeniería Oceánica, México, DF, octubre 1980.
Comunicación, II Jornadas Químicas Bonaerenses, La Plata, 1980.

03.29

PRELIMINARY SHIPS' TRIALS OF CHLORINATED RUBBER ANTIFOULING PAINTS..

V. Rascio, C. A. Giúdice, J. C. Benítez, M. Presta
Proc. V Congreso Internacional de Corrosión Marina e Incrustaciones, Barcelona, España, II, 321, 1980.
CIDEPINT-Anales, 57, 1981.

03.30

REACTIVITY OF CALCIUM CARBONATE AND CUPROUS OXIDE WITH BINDER ACID COMPONENTS IN ANTIFOULING PAINTS.

C. A. Giúdice, B. del Amo, V. Rascio, R. Sánchez
J. of Coatings Technology, 55 (697), 23, 1983.
CIDEPINT-Anales, 107, 1982.

03.31

ANTIFOULING PAINTS OF THE SOLUBLE MATRIX TYPE BASED ON WW ROSIN AND CHLORINATED RUBBER.

C. A. Giúdice, J. C. Benítez, V. Rascio, O. Sindoni
Proc. 6th International Congress on Marine Corrosion and Fouling, Athens, Greece, II, Marine Biology, 269-281, 1984.
CIDEPINT-Anales, 133, 1982.

03.32

EFFECTO DE LAS PROPIEDADES DEL CARBONATO DE CALCIO SOBRE LA BIOACTIVIDAD DE LAS PINTURAS ANTIINCRUSTANTES.

C. A. Giúdice, J. C. Benítez, V. Rascio
Rev. Iberoam. de Corrosión y Protección, 15 (2), 21, 1984.
CIDEPINT-Anales, 69, 1982.

03.33

PREVENCIÓN DEL FOULING EN CARENAS DE EMBARCACIONES CON PINTURAS ANTIINCRUSTANTES A BASE DE RESINA COLOFONIA Y CAUCHO CLORADO.

C. A. Giúdice, J. C. Benítez, V. Rascio
Rev. Iberoam. de Corrosión y Protección, 15 (1), 16-20, 1984.

CIDEPINT-Anales, 55, 1983.

03.34

DISSOLUTION RATE OF ANTIFOULING PAINT BINDERS.

C. A. Giúdice, B. del Amo, V. Rascio

Proc. 9th International Congress on Metallic Corrosion, Toronto, Canadá, II, 510, 1984.

CIDEPINT-Anales, 233, 1983.

03.35

PINTURAS ANTIINCRUSTANTES. RELACION ENTRE PARAMETROS DE FORMULACION Y METODOS DE ELABORACION.

V. Rascio

Rev. Iberoam. de Corrosión y Protección, 14 (No. extraordinario: III Congreso Nacional y I Iberoamericano de Corrosión y Protección), Sesión Plenaria, 40, 1983.

CIDEPINT-Anales, 1, 1984.

03.36

INFLUENCE OF CUPROUS OXIDE PARTICLE SIZE DISTRIBUTION ON TOXIC EFFICIENCY OF ANTIFOULING PAINTS.

C. A. Giúdice, J. C. Benítez, V. Rascio

J. Oil Col. Chem. Assoc., 67 (11), 283-288, 1984.

CIDEPINT-Anales, 1-27, 1983.

03.37

BIOACTIVITY OF CHLORINATED RUBBER ANTIFOULING PAINTS TESTED IN SEA WATER.

C. A. Giúdice, J. C. Benítez, B. del Amo

Proc. 6th International Congress on Marine Corrosion and Fouling, Athens, Greece, II, Marine Biology, 283-292, 1984.

CIDEPINT-Anales, 173, 1984.

03.38

DISSOLUTION RATE OF CUPROUS OXIDE AND ITS INFLUENCE ON ANTIFOULING PAINTS EFFECTIVENESS.

C. A. Giúdice, B. del Amo, V. Rascio

Proc. 6th International Congress on Marine Corrosion and Fouling, Athens, Greece, II, Marine Biology, 293-305, 1984.

CIDEPINT-Anales, 187, 1984.

03.39

INFLUENCE OF BINDER DISSOLUTION RATE ON THE BIOACTIVITY OF ANTIFOULING PAINTS.

B. del Amo, C. A. Giúdice, V. Rascio

J. of Coatings Technology, 56 (719), 63, 1984.

CIDEPINT-Anales, 145, 1984.

03.40

DISPERSION OF CUPROUS OXIDE IN ANTIPOULING PAINTS. COEFFICIENTS
DEFINING PARTICLE SHAPE AND SIZE.

C. A. Giúdice, B. del Amo

J. Oil Col. Chem. Assoc., 68 (3), 67, 1985.

Proc. XII Seminario Nacional de Corrosao, SENACOR-ABRACO, Bahía,
Brasil, 52-61, 1985.

CIDEPINT-Anales, 23, 1985.

03.41

BIOACTIVITY OF ANTIPOULING PAINTS BASED ON ORGANOTIN TOXICANTS.

J. C. Benítez, C. A. Giúdice, V. Rascio

J. of Chemical Technology & Biotechnology, 35 A (8), 387-394,
1985.

Proc. XII Seminario Nacional de Corrosao, SENACOR-ABRACO, Bahía,
Brasil, 238-247, 1985.

CIDEPINT-Anales, 79, 1985.

03.42

ANTIPOULING PROTECTION BY PAINTS.

V. Rascio

Proc. Argentine-USA Workshop on Biodeterioration, La Plata,
Argentina, Aquatec Química S.A., San Pablo, Brasil, 259-278,
1985.

03.43

PINTURAS ANTIINCRUSTANTES EMULSIONADAS A BASE DE CASEINA.

J. J. Caprari, M. J. Chiesa, O. Slutzky, C. Lasquibar

Rev. Iberoam. de Corrosión y Protección, 17 (2), 98-104, 1986.

CIDEPINT-Anales, 123, 1985.

03.44

INFLUENCIA DE LAS VARIABLES DE FORMULACION SOBRE LA BIOACTIVIDAD
DE LAS PINTURAS ANTIINCRUSTANTES EMULSIONADAS.

J. J. Caprari, O. Slutzky, M. J. Chiesa, C. Lasquibar

Anais XIV Seminario Nacional de Corrosao, ABRACO, San Pablo,
Brasil, v. 1, 82-94, 1987.

CIDEPINT-Anales, 149, 1985.

03.45

ANTIPOULING PAINTS BASED ON WW ROSIN AND CHLORINATED RUBBER.
INFLUENCE OF BINDER COMPOSITION AND CONTENT.

B. del Amo, C. A. Giúdice, V. Rascio, O. Sindoni

J. Oil Col. Chem. Assoc., 69 (7), 178-185, 1986.

CIDEPINT-Anales, 77-99, 1986.

03.46

DISEÑO FACTORIAL APLICADO A LA FORMULACION Y ENSAYO DE PINTURAS ANTIINCRUSTANTES.

C. A. Giúdice, B. del Amo

Rev. Iberoam. de Corrosión y Protección, 17 (2), 141-145, 1986.

CIDEPINT-Anales, 101-117, 1986.

03.47

COMPOSITION AND DISSOLUTION RATE OF ANTIFOULING PAINTS BINDERS (SOLUBLE TYPE) DURING THEIR IMMERSION IN ARTIFICIAL SEA WATER.

C. A. Giúdice, B. del Amo, V. Rascio, O. Sindoni

J. of Coatings Technology, 58 (733), 45-50, 1986.

CIDEPINT-Anales, 119-133, 1986.

03.48

A STUDY OF THE LEACHING OF CUPROUS OXIDE FROM VINYL ANTIFOULING PAINTS.

J. J. Caprari, O. Slutzky, P. L. Pessi, V. Rascio

Progress in Organic Coatings, 13 (6), 431-444, 1986.

CIDEPINT-Anales, 145-164, 1986.

03.49

HIGH BUILD ANTIFOULING PAINTS BASED ON ROSIN AND CHLORINATED RUBBER.

C. A. Giúdice, J. C. Benítez, B. del Amo, V. Rascio

J. of Chemical Technology & Biotechnology, 38 (4), 265-276, 1987.

III Jornadas Nacionales de Corrosión, Santa Fe, Argentina, 142-155, 1986.

CIDEPINT-Anales (2), 23-40, 1986.

03.50

INFLUENCE OF COMPOSITION AND FILM THICKNESS ON THE BIOACTIVITY OF ANTIFOULING PAINTS CONTAINING CASTOR OIL AS THIXOTROPIC AGENT.

C. A. Giúdice, B. del Amo, V. Rascio

En: "Adhesives, Sealants and Coatings for Space and Harsh Environments", ed. by Lieng-Huang Lee, Webster Research Centre, XEROX Corp., New York, 371-380, 1988.

Proc. ACS Meeting on Polymeric Materials Science & Engineering (EE.UU.), Spring Meeting, Denver, Colorado, 56, 565-569, 1987.

CIDEPINT-Anales, 263-278, 1987.

03.51

PINTURAS ANTIINCRUSTANTES CONVENCIONALES Y TIPO ALTO ESPESOR BASADAS EN RESINA COLOFONIA Y CAUCHO CLORADO.

C. A. Giúdice, V. Rascio

Anais XIV Seminario Nacional de Corrosao, ABRACO, San Pablo, Brasil, v. I, 62-69, 1987.

03.52

DISOLUCION DE PELICULAS DE PINTURAS ANTIINCRUSTANTES TIPO MATRIZ SOLUBLE.

C. A. Giúdice, B. del Amo

Anais XIV Seminario Nacional de Corrosao, ABRACO, San Pablo, Brasil, v. I, 306-316, 1987.

03.53

ANTIPOULING PAINTS OF THE EMULSION TYPE BASED ON CUPROUS OXIDE.

J. J. Caprari, O. Slutzky

Proc. 10th International Congress on Metallic Corrosion, Madras, India, 1987.

03.54

EFICIENCIA TOXICA DE PINTURAS ANTIINCRUSTANTES TIPO ALTO ESPESOR BASADAS EN LIGANTES SOLUBLES.

B. del Amo, C. A. Giúdice, V. Rascio

Actas XIV Jornadas sobre Investigaciones en Ciencias de la Ing. Qca. y Qca. Aplicada, Santa Fe, Argentina, 9-14, 1987.

03.55

FLUORUROS DE TRIBUTILESTANO Y TRIFENILESTANO EN PINTURAS ANTIINCRUSTANTES.

C. A. Giúdice, J. C. Benítez, B. del Amo

Actas XIV Jornadas sobre Investigaciones en Ciencias de la Ing. Qca. y Qca. Aplicada, Santa Fe, Argentina, 129-134, 1987.

03.56

THE USE OF CALCIUM RESINATE IN THE FORMULATION OF SOLUBLE MATRIX ANTIPOULING PAINTS BASED ON CUPROUS OXIDE.

C. A. Giúdice, B. del Amo, V. Rascio

Progress in Organic Coatings, 16 (2), 165-176, 1988.

Proc. VII Congreso Internacional de Corrosión Marina e Incrustaciones Biológica, Valencia, España, Sección II, Biología Marina, 1988.

CIDEPINT-Anales, 1-18, 1988.

03.57

ANTIPOULING PAINTS OF HIGH SEA WATER DISSOLUTION RATE.

B. del Amo, C. A. Giúdice, G. Villoria

European Coatings Journal, (1) 8-14, 1990.

Proc. VII Congreso Internacional de Corrosión Marina e Incrustaciones Biológicas, Valencia, España, sección II, Biología Marina, 1988.

CIDEPINT-Anales, 167-183, 1988.

03.58

PINTURAS ANTIINCRUSTANTES PARA FAJA DE FLOTACION A BASE DE COMPUESTOS ORGANOESTANNICOS.

J. C. Benítez, C. A. Giúdice

CIDEPINT-Anales, 215-237, 1988.

1er. Encuentro Binacional de Corrosión y Protección Argentino-Brasileño (Puerto Iguazú-Foz do Iguaçu), tomo II, en prensa, 1988.

03.59

HIGH BUILD SOLUBLE MATRIX ANTIFOULING PAINTS TESTED ON RAFT AND ON SHIP BOTTOM.

V. Rascio, C. A. Giúdice, B. del Amo

Proc. VII Congreso Internacional de Corrosión Marina e Incrustaciones Biológicas, Valencia, España, Sección II, Biología Marina, 1988.

CIDEPINT-Anales, 239-251, 1988.

Remitido a: Progress in Organic Coatings (Suiza), marzo 1990

03.60

RESEARCH AND DEVELOPMENT ON SOLUBLE MATRIX ANTIFOULING PAINTS TO BE USED ON SHIPS, OFFSHORE PLATFORMS AND POWER STATIONS. A REVIEW.

V. Rascio, C. A. Giúdice, B. del Amo

Corrosion Reviews, Vol. VIII, (1-2), 87-153, 1988.

CIDEPINT-Anales, 279-343, 1988.

03.61

A MATHEMATICAL MODEL FOR LEACHING IN INSOLUBLE MATRIX ANTIFOULING PAINTS.

J. J. Caprari, J. P. Meda, M. P. Damia, O. Slutzky

CIDEPINT-Anales, 217-240, 1989.

Aceptado en: Industrial & Engineering Chemistry - Research (EE.UU.), mayo 1990.

03.62

HIGH BUILD SOLUBLE MATRIX ANTIFOULING PAINTS BASED ON VINYL RESIN.

B. del Amo, C. A. Giúdice, O. Sindoni

Progress in Organic Coatings, 17 (3), 287-300, 1989.

CIDEPINT-Anales, 73-86, 1989.

03.63

SELF POLISHING ANTIFOULING PAINTS.

J. C. Benítez, C. A. Giúdice, V. Rascio

Proc. 3er. Congreso Iberoamericano de Corrosión y Protección, Río de Janeiro, Brasil, vol. III, 1293-1305, 1989.

CIDEPINT-Anales, 241-260, 1989.

Aceptado en: European Coatings Journal (Alemania Occ.), abril 1990.

03.64

VISCOSITY ADJUSTMENT IN HIGH BUILD ANTIFOULING PAINTS.

B. del Amo, C. A. Giúdice

Pitture e Vernici, 66 (5), 22-28, 1990.

CIDEPINT-Anales, 261-272, 1989.

03.65

HIGH BUILD ANTIFOULING PAINTS BASED ON CALCIUM RESINATE.

C. A. Giúdice, V. Rascio

CIDEPINT-Anales, 217-232, 1990.

Proc. 11th International Corrosion Congress (Italia), en prensa,
abril 1990.

03.66

DISPERSION OF CUPROUS OXIDE IN SOLUBLE MATRIX ANTIFOULING PAINTS.
RHEOLOGY AND EFFICIENCY.

C. A. Giúdice

CIDEPINT-Anales, 1-15, 1990.

Remitido a: Pitture e Vernici (Italia), mayo 1990.

04. ESTUDIOS SOBRE INCRUSTACIONES BIOLOGICAS

04.1

PRELIMINARY NOTES OF THE MARINE FOULING AT THE PORT OF MAR DEL PLATA (ARGENTINA).

R. O. Bastida

Proc. 2nd International Congress on Marine Corrosion and Fouling, Athens, Greece, 557, 1968.

04.2

LAS INCRUSTACIONES BIOLOGICAS EN EL PUERTO DE MAR DEL PLATA, PERIODO 1966/1967 (PRIMERA PARTE). ESTUDIO SOBRE PANELES MENSUALES.

R. O. Bastida

Rev. Museo Arg. Cs. Naturales Bernardino Rivadavia, Hidrobiología, 3 (2), 203-285, 1971.

LEMIT, serie II, 1968.

04.3

LAS INCRUSTACIONES BIOLOGICAS EN EL PUERTO DE MAR DEL PLATA, PERIODO 1966/67 (SEGUNDA PARTE). ESTUDIO SOBRE PANELES ACUMULATIVOS.

R. O. Bastida

LEMIT-Anales (4), 1, 1969.

04.4

FOULING ORGANISMS IN THE PORT OF MAR DEL PLATA (ARGENTINA). I. SIPHONARIA LESONI (BLAINVILLE, 1824): ECOLOGICAL AND BIOMETRIC ASPECTS.

R. O. Bastida, D. Capezzani, M. R. Torti

Marine Biology, 10 (4), 297, 1971.

LEMIT-Anales (4), 199, 1969.

04.5

LAS INCRUSTACIONES BIOLOGICAS DE LAS COSTAS ARGENTINAS. LA FIJACION ANUAL EN EL PUERTO DE MAR DEL PLATA DURANTE TRES AÑOS CONSECUTIVOS.

R. O. Bastida

Corrosión y Protección, 2 (1), 21, 1971.

LEMIT-Anales (4), 1, 1970.

04.6

LAS INCRUSTACIONES BIOLOGICAS EN EL PUERTO DE MAR DEL PLATA.

R. O. Bastida

Rev. Museo Argentino de Cs. Naturales B. Rivadavia, Hidrobiología, III (2), 203, 1971.

04.7

LOS ORGANISMOS PERFORANTES DE LAS COSTAS ARGENTINAS. I. LA PRESENCIA DE LYRODUS PEDICELLATUS (QUATREFAGES, 1849) (MOLLUSCA TEREDINIDAE) EN EL PUERTO DE MAR DEL PLATA. CLAVE PARA EL RECONOCIMIENTO DE LAS ESPECIES SUDAMERICANAS.

R. O. Bastida, M. R. Torti

Physis, 31 (82), 39, 1972.

LEMIT-Anales (3), 1, 1971.

04.8

LOS ORGANISMOS PERFORANTES DE LAS COSTAS ARGENTINAS. II. LA PRESENCIA DE LIMNORIA TRIPUNCTATA MENZIES, 1951 (ISOPODA LIMNORIIDAE) EN EL PUERTO DE MAR DEL PLATA.

R. O. Bastida, M. R. Torti

Physis, 31 (82), 143, 1972.

LEMIT-Anales (3), 25, 1971.

04.9

ESTUDIO PRELIMINAR DE LAS INCRUSTACIONES BIOLOGICAS DE PUERTO BELGRANO.

R. O. Bastida, M. R. Torti

Corrosión y Protección, 4 (5), 11, 1973.

LEMIT-Anales (3), 45, 1971.

04.10

STUDY OF THE FOULING COMMUNITY ALONG ARGENTINE COASTS.

R. O. Bastida

Proc. 3rd International Congress on Marine Corrosion and Fouling, Gaithersburg, Maryland, 847, 1972.

04.11

LOS ORGANISMOS INCRUSTANTES DE LAS COSTAS ARGENTINAS. II. ESTUDIO PRELIMINAR DE LA FICOPFLORA Y FAUNA ASOCIADA A ULVA LACTUCA L. (ALGAE CHLOROPHYTA), EN EL PUERTO DE MAR DEL PLATA.

M. Piris

LEMIT-Anales (4), 73, 1972.

04.12

LAS INCRUSTACIONES BIOLOGICAS DE PUERTO BELGRANO. I. ESTUDIO DE LA FIJACION SOBRE PANELES MENSUALES, PERIODO 1971/72.

R. O. Bastida, E. Spivak, S. G. L'Hoste, H. E. Adabbo

Corrosión y Protección, 8 (8-9), 11, 1977.

LEMIT-Anales (3), 97, 1974.

04.13

LAS INCRUSTACIONES BIOLOGICAS DE PUERTO BELGRANO. II. ESTUDIO DE LOS PROCESOS DE EPIBIOSIS REGISTRADOS SOBRE PANELES MENSUALES.

R. O. Bastida, S. G. L'Hoste, E. Spivak, H. E. Adabbo

Corrosión y Protección, 8 (8-9), 33, 1977.

LEMIT-Anales (3), 167, 1974.

04.14

LA FIJACION DE FOULING EN EL PUERTO DE MAR DEL PLATA, PERIODO 1969/1970.

R. O. Bastida, H. E. Adabbo

Corrosión y Protección, 8 (5), 11, 1977.

LEMIT-Anales (3), 1, 1975.

04.15

LOS ORGANISMOS INCRUSTANTES DEL PUERTO DE MAR DEL PLATA. II. BIOLOGIA Y ECOLOGIA DE BALANUS AMPHITRITE Y BALANUS TRIGONUS (CRUSTACEA CIRRIPIEDIA).

E. Spivak, R. O. Bastida, S. G. L'Hoste, H. E. Adabbo

LEMIT-Anales (3), 41, 1975.

04.16

TROPHIC RELATIONS OF THE FOULING COMMUNITIES AT THE PORT OF MAR DEL PLATA.

R. O. Bastida, S. G. L'Hoste

Proc. 1st Symposium Protection of Materials in the Sea, Bombay, India, 291, 1977.

CIDEPINT-Anales, 159, 1976.

04.17

NUEVAS CITAS PARA LA ICTIOFAUNA ARGENTINA Y COMENTARIOS SOBRE ESPECIES POCO CONOCIDAS.

M. B. Cousseau, R. O. Bastida

Physis, sec. A, 35 (91), 235, 1976.

CIDEPINT-Anales, 203, 1977.

04.18

ECOLOGICAL ASPECTS OF THE MARINE FOULING AT THE PORT OF MAR DEL PLATA, ARGENTINA, DURING THE PERIOD 1973/1974.

R. O. Bastida, M. Trivi de Mandri, V. Lichtschein, M. Stupak

Proc. V Congreso Internacional de Corrosión Marina e Incrustaciones, Barcelona, España, 1, 299, 1980.

CIDEPINT-Anales, 119, 1977.

04.19

INVESTIGACIONES SOBRE EL BENTOS.

R. O. Bastida

Reunión sobre Ciencia y Tecnología del Mar, Mar del Plata, 1977.

CIDEPINT-Anales, 29, 1978.

04.20

LAS INCRUSTACIONES BIOLOGICAS ("FOULING") Y SU ACCION PERJUDICIAL SOBRE LAS ESTRUCTURAS SUMERGIDAS.

R. O. Bastida

Reunión sobre Ciencia y Tecnología del Mar, Mar del Plata, 1977.

CIDEPINT-Anales, 77, 1979.

04.21

LAS INCRUSTACIONES BIOLOGICAS DE PUERTO BELGRANO. III. ESTUDIO DE LOS PROCESOS DE EPIBIOSIS REGISTRADOS SOBRE PANELES ACUMULATIVOS.

R. O. Bastida, V. Lichtschein

Corrosión y Protección, 10 (3-4), 7, 1979.

CIDEPINT-Anales, 55, 1978.

04.22

LAS INCRUSTACIONES BIOLOGICAS DE PUERTO BELGRANO. IV. ESTUDIO SOBRE PANELES ACUMULATIVOS. (Inédito).

R. O. Bastida, V. Lichtschein

04.23

LA POBLACION DE BALANUS AMPHITRITE DE PUERTO BELGRANO. ASPECTOS MERISTICOS Y DE CRECIMIENTO. (Inédito).

R. O. Bastida, V. Lichtschein

04.24

LOS ORGANISMOS PERFORANTES DE LAS COSTAS ARGENTINAS. III. LA PRESENCIA DE LIMNORIA TRIPUNCTATA EN SAN ANTONIO OESTE. (Inédito).

R. O. Bastida, V. Lichtschein

04.25

LAS DIATOMEAS DE LAS COMUNIDADES INCRUSTANTES DEL PUERTO DE MAR DEL PLATA.

R. O. Bastida, M. E. Stupak

CIDEPINT-Anales, 91, 1979.

04.26

LAS INCRUSTACIONES BIOLOGICAS EN EL PUERTO DE MAR DEL PLATA (ARGENTINA), PERIODO 1976/77.

M. E. Stupak, R. O. Bastida, P. J. Arias

CIDEPINT-Anales, 173, 1980.

04.27

ESTUDIOS ECOLOGICOS DE LAS COMUNIDADES INCRUSTANTES DE PUERTO QUEQUEN (ARGENTINA). I. CARACTERISTICAS DEL MICROFOULING.

R. O. Bastida, G. Brankevich

CIDEPINT-Anales, 199, 1981.

04.28

ESTUDIOS ECOLOGICOS DE LAS COMUNIDADES INCRUSTANTES DE PUERTO QUEQUEN (ARGENTINA). II. CARACTERISTICAS DEL MACROFOULING.

R. O. Bastida, G. Brankevich

CIDEPINT-Anales, 155, 1982.

XXX

04.29

ACCION DE PINTURAS TIPO MATRIZ SOLUBLE SOBRE LOS COMPONENTES VEGETALES Y ANIMALES DEL FOULING

M. E. Stupak

CIDEPINT-Anales, 261, 1982.

04.30

ESTUDIO SOBRE LOS PROCESOS DE EPIBIOSIS DE LAS COMUNIDADES INCRUSTANTES DEL PUERTO DE MAR DEL PLATA.

M. Trivi de Mandri, V. Lichtschein, R. O. Bastida

Rev. Iberoam. de Corrosión y Protección, 17, (2), 107-113, 1986.

CIDEPINT-Anales, 209, 1984.

04.31

ECOLOGICAL ASPECTS OF MARINE FOULING AT THE NECOCHEA POWER STATION (PUERTO QUEQUEN, ARGENTINA).

G. Brankevich, R. O. Bastida, D. Martínez

Proc. 6th International Congress on Marine Corrosion and Fouling, Athens, Greece, Marine Biology, II, 567, 1984.

CIDEPINT-Anales, 173, 1985.

04.32

STUDIES OF FOULING OF ARGENTINE COASTS.

M. E. Stupak

Proc. Argentine-USA Workshop on Biodeterioration, La Plata, Argentina, AQUATEC Química S.A., San Pablo, Brasil, 245-265, 1985.

04.33

METODO DE CONCENTRACION Y CONSERVACION DE SKELETONEMA COSTATUM PARA LA ALIMENTACION DE LARVAS DE CIRRIPEDIOS. I.

M.E. Stupak

CIDEPINT-Anales, 135-144, 1986.

04.34

ESTUDIOS ECOLOGICOS SOBRE LAS COMUNIDADES INCRUSTANTES DE LA TOMA DE AGUA DE LA CENTRAL ELECTRICA NECOCHEA (PUERTO QUEQUEN, ARGENTINA), PERIODO 1981/1982.

G. Brankevich, J. L. Flaminio, R. O. Bastida

CIDEPINT-Anales (2), 41-99, 1986.

04.35

DIFPERENT WAVELENGHT INFLUENCE ON THE NAUPLI SURVIVAL OF BALANUS AMPHITRITE DARWIN REARED IN LABORATORY.

M. Pérez, M. E. Stupak

CIDEPINT-Anales, 93-105, 1988.

Remitido a: Journal of Experimental Marine Biology and Ecology, dic. 1988.

04.36

SOBRE LA INTRODUCCION DE SPHAEROMA SERRATUM (FABRICIUS) EN EL ATLANTICO SUDOCCIDENTAL A TRAVES DE LAS COMUNIDADES INCRUSTANTES (ISOPODA, SPHAEROMATIDAE).

A. Roux, R. O. Bastida

CIDEPINT-Anales, 101-118, 1989.

04.37

RELACION ENTRE LA FIJACION DE MICRO Y MACRO "FOULING" Y LOS PROCESOS DE CORROSION DE ESTRUCTURAS METALICAS.

M. Stupak, M. Pérez, A. R. Di Sarli

CIDEPINT-Anales, 119-141, 1989.

Aceptado en: Rev. Iberoam. de Corrosión y Protección, noviembre 1989.

04.38

EXPERIENCIAS DE CRIA EN LABORATORIO DE BALANUS AMPHITRITE.

M. Stupak, M. C. Pérez

CIDEPINT-Anales, 105-118, 1990.

05. ESTUDIOS ELECTROQUIMICOS APLICADOS A PROBLEMAS
DE CORROSION Y ANTICORROSION

05.1

ENSAYO DE LA CELULA DENIDSON-SCHEWERDTFEGER PARA ESTUDIAR LA
CORROSION DEL ALUMINIO POR LOS SUELOS.

R. J. Manuele

9as. Sesiones Químicas Argentinas, Tucumán, 1958.

05.2

PRINCIPIOS DE PROTECCION ANODICA.

R. J. Manuele

Revista de Ingeniería (36), 27-34, 1962.

LEMIT, serie II (87), Simposio sobre Alterabilidad de Materiales y
Estructuras, LE MIT, 5-6 de diciembre de 1961.

05.3

CORROSION INTERGRANULAR DEL CINC.

E. Rozados

LEMIT, serie II (87), Simposio sobre Alterabilidad de Materiales
y Estructuras, LE MIT, 5-6 de diciembre de 1961.

05.4

UNA NUEVA CELDA DE ELECTROLISIS PARA LA DETERMINACION
CULOMBIMETRICA DEL ESTAÑO DE LA HOJALATA. APLICACION PARA
ESTUDIOS DE UNIFORMIDAD.

R. J. Manuele

II Congreso Latinoamericano de Ingenieros Químicos, Lima, Perú,
1964.

LEMIT, serie II (127), 1968.

05.5

DETERMINACION DE LA POROSIDAD DE LA HOJALATA.

E. Rozados

II Congreso Latinoamericano de Ingenieros Químicos, Lima, Perú,
1964.

05.6

ESTUDIO DE LABORATORIO DE LA SUSCEPTIBILIDAD A LA CORROSION
INTERGRANULAR DEL CINC, Y SU RELACION CON EL CONTENIDO DE
ALUMINIO.

R. J. Manuele, E. Rozados, G. Clinkspoor

IX Congreso Latinoamericano de Química, San Juan, Puerto Rico,
1965.

LEMIT-Anales (1), 1, 1970.

05.7

EXPERIENCIAS DE LABORATORIO SOBRE LA ACCION DE LOS CLORUROS SOBRE EL HIERRO EMPOTRADO EN EL HORMIGON. RELACIONES ENTRE LA CONCENTRACION DE CLORUROS Y LAS CONDICIONES AMBIENTALES VS. EL GRADO DE AGRESIVIDAD.

R. J. Manuele, E. Rozados

IX Congreso Latinoamericano de Química, Puerto Rico, 1965.

Informaciones IRAM, 31 (1), 47, 1967.

05.8

CORROSION DEL HIERRO EN EDIFICIOS. ALGUNOS CASOS ANALIZADOS EN EL LEMIT.

E. Rozados, R. J. Manuele

LEMIT, serie II (111), 1967.

05.9

ENSAYOS DE CORROSION DE METALES DIFERENTES EN CONTACTO CON JUNTAS CELULOSICAS. DISEÑO DE CELDAS DE CORROSION.

E. Rozados, G. Clinkspoor

XII Sesiones Químicas Argentinas, Córdoba, 1967.

05.10

ELECTRODO MIXTO DE COBRE-CINC. MODELO EXPERIMENTAL PARA DEMOSTRACIONES DEL FUNCIONAMIENTO.

G. Clinkspoor, R. J. Manuele

XII Sesiones Químicas Argentinas, Córdoba, 1967.

05.11

ANTICIPACION DEL CONOCIMIENTO DE LOS RIESGOS DE CORROSION POR MEDIO DE ENSAYOS DE POLARIZACION.

R. J. Manuele, G. Clinkspoor

XII Sesiones Químicas Argentinas, Córdoba, 1967.

LEMIT, serie II (125), 1968.

05.12

ENSAYO POTENCIOSTATICO DE LAS CARACTERISTICAS DE POLARIZACION DEL HIERRO EMPOTRADO EN MORTEROS DE CEMENTO PORTLAND. INFLUENCIA DE LOS CLORUROS. I PARTE.

R. J. Manuele, G. Clinkspoor

XII Sesiones Químicas Argentinas, Córdoba, 1967.

05.13

ESTUDIO DEL PODER INHIBIDOR DE LOS CROMATOS POR TECNICAS POTENCIOSTATICAS Y GALVANOSTATICAS. DETERMINACION DE UMBRALES DE PROTECCION.

V. F. Vetere, E. Rozados

Corrosión y Protección, 3 (5), 23, 1972.

LEMIT-Anales (3), 201, 1971.

05.14

ESTUDIO SOBRE INHIBIDORES DE CORROSION. DETERMINACION DE LA FUNCION REPRESENTATIVA DE LOS UMBRALES DE PROTECCION.

V. F. Vetere, O. S. Eugeni

Corrosión y Protección, 3 (6), 25, 1972.

LEMIT-Anales (3), 215, 1971.

05.15

ESTUDIO ELECTROQUIMICO DE CEMENTOS METALURGICOS.

E. Rozados

Corrosión y Protección, 8 (5), 27, 1977.

LEMIT-Anales (3), 41, 1974.

05.16

EXPERIENCIAS DE LABORATORIO SOBRE LA CORROSION DEL PLOMO EMPOTRADO EN MORTEROS.

E. Rozados

Corrosión y Protección, 7 (6), 349, 1976.

LEMIT-Anales (3), 67, 1974.

05.17

EVALUACION DEL PODER INHIBIDOR DE PIGMENTOS POR MEDIO DE TECNICAS ELECTROQUIMICAS.

V. F. Vetere, E. Rozados

Corrosión y Protección, 7 (5), 275, 1976.

LEMIT-Anales (3), 193, 1975.

05.18

PROTECCION DE ALUMINIO POR ANODIZADO.

V. F. Vetere, O. S. Eugeni

Corrosión y Protección, 9 (3-4), 7, 1978.

CIDEPINT-Anales, 69, 1976.

05.19

DETERMINACION DE ESPESOR Y POROSIDAD DE CUBIERTAS METALICAS.

V. F. Vetere, M. I. Florit

Corrosión y Protección, 9 (3-4), 29, 1978.

CIDEPINT-Anales, 87, 1976.

05.20

ESTUDIO SOBRE INHIBIDORES INORGANICOS. EFECTO DE MEZCLAS CROMATO-POSPATO.

E. Rozados, V. F. Vetere, R. O. Carbonari

Corrosión y Protección, 9 (2), 39, 1978.

CIDEPINT-Anales, 111, 1976.

05.21

MEASUREMENTS OF CONDUCTIVITY, CAPACITY ELECTRICAL RESISTANCE AND PERMEABILITY OF PAINT FILMS IN AN AQUEOUS MEDIUM.

V. F. Vetere, E. Rozados, R. O. Carbonari
J. Oil Col. Chem. Assoc., 61 (11), 419, 1978.
CIDEPINT-Anales, 99, 1978.

05.22

ESTUDIOS EN ESTADO NO ESTACIONARIO. I. DIFERENCIACION DE SOBREPOTENCIALES Y ANALISIS DEL CIRCUITO A UTILIZAR.

V. F. Vetere, M. I. Florit, R. O. Carbonari
Corrosión y Protección, 10 (5), 43, 1979.
CIDEPINT-Anales, 43, 1979.

05.23

ESTUDIOS EN ESTADO NO ESTACIONARIO. II. DETERMINACION DEL PODER INHIBIDOR DE PINTURAS ANTICORROSIVAS.

V. F. Vetere
Corrosión y Protección, 10 (6), 31, 1979.
CIDEPINT-Anales, 59, 1979.

05.24

CORROSION EN ALEACION DE ALUMINIO TIPO 6000.

S. A. Allende, V. F. Vetere
Rev. Iberoam. de Corrosión y Protección, 11 (4), 33, 1980.
CIDEPINT-Anales, 233, 1980.

05.25

ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DEL CINC EN DIFERENTES MEDIOS.

V. F. Vetere, M. I. Florit
Rev. Iberoam. de Corrosión y Protección, 13 (1), 27, 1982.
CIDEPINT-Anales, 93, 1981.

05.26

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

V. F. Vetere, C. Popovsky, R. O. Carbonari
Rev. Iberoam. de Corrosión y Protección, 12 (5), 27, 1981.
CIDEPINT-Anales, 121, 1981.

05.27

ANALISIS ELECTROQUIMICO DE ALUMINIO Y ALEACIONES.

J. P. Sosa
CIDEPINT-Anales, 161, 1981.

05.28

CONTROL DE LAS CARACTERISTICAS DE INHIBIDORES DE CORROSION POR MEDIO DE ENSAYOS ELECTROQUIMICOS.

V. F. Vetere
CIDEPINT-Anales, 227, 1982.

05.29

MEDIDA DEL EFECTO BARRERA DEL SISTEMA ACERO NAVAL/CINTA PLASTICA/AGUA DE MAR ARTIFICIAL CON TECNICAS DE CORRIENTE ALTERNA.

A. R. Di Sarli, J. J. Podestá

Rev. Iberoam. de Corrosión y Protección, 13 (4), 15-19, 1982.

CIDEPINT-Anales, 311, 1982.

05.30

APPLICATION OF POLARIZATION CURVES TO THE STUDY OF THE ELECTROCHEMICAL PROCESSES FOR PRODUCING CUPROUS OXIDE.

V. F. Vetere, R. Romagnoli, R. O. Carbonari

J. of Chemical Technology & Biotechnology, 34 A, 335, 1984.

CIDEPINT-Anales, 29, 1983.

05.31

PROCESSES OF ELABORATION OF CUPROUS OXIDE. STUDIES OF VARIABLES IN THE CHEMICAL REDUCTION OF CUPRIC SULFATE AND ELECTROCHEMICAL OXIDATION OF METALLIC COPPER.

V. F. Vetere, R. Romagnoli, C. Popovsky

Ind. Eng. Chem. Product Research & Development, 23, 656, 1984.

CIDEPINT-Anales, 43, 1983.

05.32

RELATIONSHIPS OF DIFFERENT PHYSICOCHEMICAL PARAMETERS OF POLYMERIC COATINGS APPLIED ON METAL SUBSTRATES OBTAINED BY AC AND DC MEASUREMENTS.

A. R. Di Sarli, N. G. Toneguzzo, J. J. Podestá

Proc. 6th International Congress on Marine Corrosion and Fouling, Athens, Greece, Marine Corrosion, I, 115-130, 1984.

CIDEPINT-Anales, 39, 1985.

05.33

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

V. F. Vetere, R. Romagnoli

XII Seminario Nacional de Corrosao, ABRACO, Bahia, Brasil, 120-130, 1985.

CIDEPINT-Anales, 45, 1984.

05.34

STUDY OF THE HETEROGENEOUS REACTIONS BETWEEN IRON OXIDE AND LEAD OXIDE.

V. F. Vetere, R. Romagnoli

J. of Chemical Technology & Biotechnology, 35 A, 97, 1985.

XII Seminario Nacional de Corrosao, ABRACO, Bahia, Brasil, 257-268, 1985.

CIDEPINT-Anales, 79, 1984.

05.35

INFLUENCE OF INHIBITORS ON CORROSION PROCESSES IN NAVAL STEEL/ADHESIVE-PLASTIC TAPE/ARTIFICIAL SEA WATER SYSTEM.

A. R. Di Sarli, E. Schwiderke, J. J. Podestá
British Corrosion Journal, 22 (2), 95-98, 1987.
CIDEPINT-Anales, 233, 1984.

05.36

EVALUACION ELECTROQUIMICA DE BARNICES SANITARIOS MEDIANTE CORRIENTE ALTERNA.

E. Schwiderke, A. R. Di Sarli, J. J. Podestá
Rev. Iberoam. de Corrosión y Protección, 16 (6), 356-364, 1985.
CIDEPINT-Anales, 27-53, 1986.

05.37

DATA ANALYSIS IN IMPEDANCE MEASUREMENTS APPLIED TO THE STUDY OF ORGANIC COATINGS ON METAL SUBSTRATES.

E. Schwiderke, A. R. Di Sarli
Bulletin of Electrochemistry, India, 3 (2), 107-113, 1987.
CIDEPINT-Anales, 57-76, 1986.

05.38

APLICACION DE TECNICAS CON CORRIENTE ALTERNA PARA LA EVALUACION DE LIGANTES PARA PINTURAS ANTICORROSIVAS. I. INFLUENCIA DEL TIPO DE PLASTIFICANTE EN FORMULACIONES A BASE DE CAUCHO CLORADO.

A. R. Di Sarli, E. Schwiderke
CIDEPINT-Anales (2), 101-114, 1986.

05.39

EVALUATION OF ANTICORROSIVE PAINT BINDERS BY MEANS OF AC TECHNIQUES. INFLUENCE OF CHEMICAL COMPOSITION.

A. R. Di Sarli, E. Schwiderke, J. J. Podestá
J. Oil & Col. Chem. Assoc., 73 (1), 18-23, 1990.
III Jornadas Nacionales de Corrosión, Santa Fe, Argentina, 189-210, 1986.
CIDEPINT-Anales (2), 115-132, 1986.

05.40

A MATHEMATICAL BASIS FOR CALCULATING THE WATER PERMEABILITY OF ORGANIC FILMS SUPPORTED BY METAL SUBSTRATES.

E. Schwiderke, A. R. Di Sarli
Progress in Organic Coatings, 14 (3), 297-308, 1986.
CIDEPINT-Anales (2), 133-150, 1986.

05.41

EVALUATION OF ANTICORROSIVE PAINT BINDERS BY MEANS OF AC TECHNIQUES. INFLUENCE OF THE COAT THICKNESS.

A. R. Di Sarli, E. Schwiderke, J. J. Podestá
Proc. 10th International Congress on Metallic Corrosion, Madras, India, II, Session 6, 1091-1100, 1987.

CIDEPINT-Anales (2), 171-192, 1986.

05.42

METODO DE CALCULO Y DETERMINACION DE LA DENSIDAD DE CORRIENTE DE INTERCAMBIO.

V. F. Vetere

CIDEPINT-Anales, 75-104, 1987.

05.43

EFFECT OF PLASTICIZER ON THE PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF VINYL COATINGS SUBMERGED IN ARTIFICIAL SEA WATER.

A. R. Di Sarli, E. Schwiderke, J. J. Podestá

J. of Chemical Technology & Biotechnology, 45 (1), 29-37, 1989.

CIDEPINT-Anales, 231-246, 1987.

05.44

A NEW APPROACH TO THE EVALUATION OF THE PROTECTIVE PROPERTIES OF PAINT SYSTEMS BY MEANS OF ELECTROCHEMISTRY.

A. R. Di Sarli, C. A. Giúdice

Corrosion Prevention and Control, 35 (4), 99-107, 1988.

CIDEPINT-Anales, 45-68, 1988.

05.45

APPLICATION OF THE COULOSTATIC IMPULSE TECHNIQUE FOR THE EVALUATION OF METALLIC SUBSTRATES WITH PAINTS COATINGS IN ARTIFICIAL SEA WATER.

A. R. Di Sarli, R. M. Aldasoro, G. F. Paús, J. J. Podestá

J. of Coatings Technology, 60 (760), 41-46, 1988.

CIDEPINT-Anales, 19-43, 1988.

05.46

DETERMINACION RAPIDA DE SULFATO POR CONDUCTIMETRIA EN AGUAS, SUELOS Y CEMENTOS.

V. Vetere, R. Romagnoli

CIDEPINT-Anales, 69-92, 1988.

05.47

PINTURAS DE CINC-SILICATO. TECNICA ELECTROQUIMICA PARA LA DETERMINACION DEL CONTENIDO DE CINC EFECTIVO.

V. F. Vetere, R. A. Armas, R. Romagnoli

Rev. Iberoam. de Corrosión y Protección, 20 (2), 85-90, 1989.

CIDEPINT-Anales, 121-142, 1988.

05.48

POTENTIOMETRIC BEHAVIOUR OF THE COPPER ELECTRODE IN AQUEOUS CUPRIC PERCHLORATE SOLUTIONS CONTAINING SODIUM CHLORIDE.

R. Romagnoli, V. F. Vetere

CIDEPINT-Anales, 253-278, 1988.

Aceptado en: Analytica Chimica Acta, febrero 1990.

05.49

METODOS PARA ESTUDIAR LA CORROSION DE METALES RECUBIERTOS CON MATERIALES POLIMERICOS.

A. R. Di Sarli

Rev. Iberoam. de Corrosión y Protección, 20 (2), 95-103, 1989.

CIDEPINT-Anales, 185-214, 1988.

05.50

AN ASSESMENT OF THE ANTICORROSIVE PROPERTIES OF EPOXY PAINTS. CORRELATION BETWEEN IMPEDANCE MEASUREMENTS AND THE SALT SPRAY CABINET TEST.

A. R. Di Sarli, R. A. Armas

Corrosion Prevention & Control, 36 (5), 127-131, 1989.

CIDEPINT-Anales, 87-100, 1989.

05.51

EMPLEO DE LA TECNICA COULOSTATICA PARA LA DETERMINACION DEL COMPORTAMIENTO DE METALES PINTADOS FRENTE A LA CORROSION.

A. R. Di Sarli, R. M. Aldasoro, G. P. Paús, J. J. Podestá

Rev. Iberoam. de Corrosión y Protección, 20 (6), 317-322, 1989.

CIDEPINT-Anales, 275-296, 1989.

05.52

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

C. Gervasi y A. R. Di Sarli

CIDEPINT-Anales, 33-69, 1990.

05.53

ANALYSIS OF THE POTENTIOMETRIC RESPONSE OF A METALLIC ELECTRODE UNDER DIFFERENT TREATMENTS TO BE EMPLOYED IN THE FIELD OF ANALYTICAL CHEMISTRY.

R. Romagnoli, V. F. Vetere

CIDEPINT-Anales, 267-278, 1990.

Remitido a: The Analyst (Gran Bretaña), marzo 1990.

05.54

STUDY OF COMPLEXATION EQUILIBRIUM EMPLOYING POLARIZED METALLIC ELECTRODES.

V. F. Vetere, R. Romagnoli

CIDEPINT-Anales, 279-293, 1990.

Remitido a: The Analyst (Gran Bretaña), marzo 1990.

06. PREPARACION DE SUPERFICIES Y APLICACION DE PINTURAS

06.1

COMPORTAMIENTO EN AGUA DE MAR DEL SISTEMA DE PINTURAS APLICADO A SOLDADURAS REALIZADAS EN PLANCHAS DE ACERO IMPRIMADAS. EFECTO DE LA PREPARACION DE SUPERFICIES Y OTRAS VARIABLES.

J. J. Caprari, M. Morcillo, S. Feliú
Corrosión y Protección, 10 (2), 19, 1979.
CIDEPINT-Anales, 169, 1979.

06.2

EL ESTADO DE LA SUPERFICIE METALICA, FACTOR CLAVE EN EL COMPORTAMIENTO DEL REVESTIMIENTO DE PINTURA.

J. J. Caprari, M. Morcillo, S. Feliú
Rev. Iberoam. de Corrosión y Protección, 10 (3), 45, 1979.
CIDEPINT-Anales, 203, 1979.

06.3

PREPARACION Y PRETRATAMIENTO DE SUPERFICIES PARA PINTAR.

J. J. Caprari
CIDEPINT-Anales, 1, 1982.

06.4

APLICACION DE PINTURAS.

J. J. Caprari
CIDEPINT-Anales, 155, 1983.

06.5

ESTUDIO PRELIMINAR DE LA ACCION DE DISOLVENTES CLORADOS SOBRE SUPERFICIES DE HIERRO, ALUMINIO Y COBRE.

J. J. Caprari, O. Slutzky, M. Chiesa, P. L. Pessi
Rev. Iberoam. de Corrosión y Protección, 18 (2-6), 241-245, 1987.
CIDEPINT-Anales, 239-257, 1986.

06.6

DESARROLLOS ACTUALES EN LAS TECNICAS DE PROTECCION Y MANTENIMIENTO DE ESTRUCTURAS OCEANICAS.

J. J. Caprari
Rev. Iberoam. de Corrosión y Protección, 17 (2), 91-97, 1986.
CIDEPINT-Anales (2), 1-22, 1986.

06.7

ESTUDIO DE LA ACCION DE GRANALLAS ANGULARES SOBRE SUPERFICIES DE ACERO.

O. Slutzky, J. J. Caprari, P.L. Pessi, J. F. Meda
Rev. Iberoam. de Corrosión y Protección, 18 (2-6), 193-201, 1987.
III Jornadas Nacionales de Corrosión, Santa Fe, Argentina, 118-133, 22 al 24 de octubre de 1986.
CIDEPINT-Anales, 1-26, 1987.

06.8

APPLICATION OF POWDER COATINGS. VISCOSITY AND DENSITY MEASUREMENTS IN CONVENTIONAL FLUIDIZED BED.

A. J. Damia, J. J. Caprari

J. of Chemical Technology & Biotechnology, 44 (4), 261-274, 1989.

Proc. of the ACS Division of PMSE, v. 55, Fall Meeting, Anaheim, California, 626-633, 1986.

CIDEPINT-Anales, 209-230, 1987.

06.9

RECUBRIMIENTO POR SINTERIZADO CON PINTURAS EN POLVO. ESTUDIO PRELIMINAR SOBRE VARIABLES DE COMPOSICION Y CONDICIONES DE APLICACION PARA EL RECUBRIMIENTO DE PIEZAS METALICAS.

A. J. Damia, J. J. Caprari

Rev. Iberoam. de Corrosión y Protección, 19 (4), 236-246, 1988.

Rev. del Centro de Ingenieros de la Prov. de Buenos Aires, 35 (126), 29-46, 1987.

CIDEPINT-Anales, 173-207, 1987.

06.10

A STUDY OF GRIT BLASTING PERFORMANCE ON STEEL SURFACES.

O. Slutzky, J. J. Caprari, P. L. Pessi, J. F. Meda

Bulletin of Electrochemistry, 4 (2), 121-130, 1988.

06.11

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

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

CIDEPINT-Anales, 71-103, 1990.

07. ESTUDIOS POR QUIMICA ANALITICA INSTRUMENTAL DE PINTURAS
Y PRODUCTOS RELACIONADOS

07.1

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

R. T. Mainardi, M. Rubio, J. F. Meda

Resúmenes del III Seminario de Análisis por Técnicas de Rayos X, SARX III, La Plata, 137, 1980.

CIDEPINT-Anales, 77, 1983.

07.2

SOLUTION AND ADSORPTION OF HYDROCARBONS IN GLYCEROL AS STUDIED BY GAS-LIQUID CHROMATOGRAPHY.

R. C. Castells, E. L. Arancibia, A. M. Nardilo

J. of Physical Chemistry, 86, 4456, 1982.

CIDEPINT-Anales, 195, 1982.

07.3

SURFACE AND BULK ACTIVITY COEFFICIENTS OF NONELECTROLYTE MIXTURES STUDIED BY GAS CHROMATOGRAPHY.

R. C. Castells, E. L. Arancibia, A. M. Nardillo

J. Colloid & Interface Science, 90 (2), 532, 1982.

CIDEPINT-Anales, 215, 1982.

07.4

SOLUTION AND ADSORPTION THERMODYNAMICS IN PROPYLENE GLYCOL BY GAS CHROMATOGRAPHY. A COMPARATIVE STUDY WITH OTHER POLYHYDROXYLATED SOLVENTS.

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

J. of Chromatography, 259 (3), 413, 1983.

CIDEPINT-Anales, 131, 1983.

07.5

ESTUDIO CRITICO DE ALGORITMOS DE CALCULOS EN FLUORESCENCIA DE RAYOS X Y ANALISIS DE ERRORES.

J. F. Meda, M. Rubio, R. T. Mainardi, M. P. Damia

Resúmenes del IV Seminario de Análisis por Técnicas de Rayos X, SARX IV, Olavarría, 137, 1983.

CIDEPINT-Anales, 61, 1985.

07.6

DESARROLLO DE FOSFOROS LUMINISCENTES A LOS RAYOS X.

A. G. Alvarez, J. G. Reyna Almandos, J. F. Meda

CIDEPINT-Anales, 63, 1984.

07.7

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

R. C. Castells, E. L. Arancibia, A. M. Nardillo

Anales de la Asociación Química Argentina, 72 (4), 363, 1984.

CIDEPINT-Anales, 21, 1984.

07.8

METODO DE DETERMINACION DEL ZINC METALICO EN POLVO DE ZINC.

R. R. Iasi, M. Rocca, R. H. Pérez

Rev. Iberoam. de Corrosión y Protección, 16 (6), 371-373, 1985.

CIDEPINT-Anales, 35, 1984.

07.9

OBTENCION DE DERIVADOS SOLUBLES DE QUITINA Y QUITOSANO.

B. G. Pión

CIDEPINT-Anales, 103, 1985.

07.10

POSSIBILITIES AND CONSEQUENCES OF USING DIFFERENT CONCENTRATION SCALES IN THE STUDY OF SOLUTION THERMODYNAMICS BY GAS-LIQUID CHROMATOGRAPHY.

R. C. Castells

J. of Chromatography, Vol. 350, 339, 1985.

07.11

THERMODYNAMICS OF THE MOLECULAR ASSOCIATION OF TRI-N-OCTYL PHOSPHINE OXIDE AND HALOALKANES USING GAS-LIQUID CHROMATOGRAPHY.

R. C. Castells, A. M. Nardillo

J. of Solution Chemistry, 14 (2), 87-100, 1985.

CIDEPINT-Anales, 165-184, 1986.

07.12

ESTUDIO DE INTERACCIONES POLIMERO-SOLVENTE POR CROMATOGRAFIA GASEOSA. SISTEMAS CONSTITUIDOS POR HIDROCARBUROS Y ALCOHOLES CON POLI (ACETATO DE VINILO).

R. C. Castells, G. D. Mazza, E. L. Arancibia

Anales de la Asociación Química Argentina, 75 (5), 519-530, 1985.

CIDEPINT-Anales (2), 151-169, 1986.

07.13

TRACE ANALYSIS IN PETROCHEMICAL SAMPLES: DETERMINATION OF SULFOLANE IN RAFFINATE AND EXTRACT CURRENTS.

E. L. Arancibia, A. M. Nardillo, R. C. Castells

J. of Chromatographic Science, 23, 450-453, 1985.

CIDEPINT-Anales, 145-158, 1987.

07.14

EVAPORATION RATE OF SOLVENTS BLENDS MEASURED BY GAS CHROMATOGRAPHY.

R. C. Castells, M. L. Casella

J. of Chromatography, 402, 65-72, 1987.

CIDEPINT-Anales, 107-120, 1988.

07.15

METODO PARA LA DETERMINACION DE CROMATOS EN IMPRIMACIONES REACTIVAS.

R. R. Iasi, R. H. Pérez, J. J. Caprari

Rev. Iberoam. de Corrosión y Protección, 20 (1), 43-45, 1989.

CIDEPINT-Anales, 185-195, 1986.

07.16

TECNICAS DE ESPECTROMETRIA INFRARROJA APLICADAS AL CONTROL DE PROCESOS Y PRODUCTOS DE LA INDUSTRIA DE PINTURAS.

R. L. Pérez Duprat

CIDEPINT-Anales, 197-204, 1986.

07.17

STUDY OF POLYMER-SOLVENT INTERACTIONS BY GAS CHROMATOGRAPHY. COPOLYMERS OF VINYL ACETATE AND VINYL ALCOHOL WITH HYDROCARBONS AND ALCOHOLS.

R. C. Castells, G. D. Mazza

J. of Applied Polymer Science, 32, 5917, 1986.

CIDEPINT-Anales, 123-144, 1987.

07.18

THERMODYNAMICS OF SOLUTION OF HALOGENATED HYDROCARBONS IN MIXTURES OF TRY-N-OCTYLPHOSPHINE OXIDE AND SQUALANE USING GAS-LIQUID CHROMATOGRAPHY.

A. M. Nardillo, R. C. Castells, E. L. Arancibia

J. of Chromatography, 387, 85-93, 1987.

07.19

SEPARACION SISTEMATICA Y DETERMINACION DE COBRE Y SUS COMPUESTOS POR ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCION ATOMICA EN OXIDO CUPROSO INDUSTRIAL.

R. R. Iasi, R. H. Pérez

CIDEPINT-Anales, 105-121, 1987.

07.20

A THERMODYNAMIC STUDY OF THE BEHAVIOUR OF TWO MOLTEN ORGANIC SALTS AS STATIONARY PHASES IN GAS CHROMATOGRAPHY.

E. L. Arancibia, R. C. Castells, A. M. Nardillo

J. of Chromatography, 398, 21-29, 1987.

07.21

SOLVENT EVAPORATION RATE MEASURED BY GAS CHROMATOGRAPHY.

R. C. Castells, M. L. Casella

Progress in Organic Coatings, 15 (1), 73-81, 1987.

CIDEPINT-Anales, 247-262, 1987.

07.22

DETERMINATION OF TOLUENE SULFONIC ACID ISOMERS BY GAS CHROMATOGRAPHY.

A. M. Nardillo, R. C. Castells, E. L. Arancibia, M. L. Casella

Chromatographia (Alemania Occidental), 25 (7), 618-620, 1988.

CIDEPINT-Anales, 165-174, 1989.

07.23

ASPECTOS TEORICOS Y EXPERIMENTALES RELACIONADOS CON LA ISOMERIZACION POSICIONAL EN ACIDOS GRASOS DE ORIGEN VEGETAL.

B. Pi6n

CIDEPINT-Anales, 175-196, 1989.

07.24

A GAS-CHROMATOGRAPHIC STUDY OF THE EVAPORATION FROM FILMS COMPOSED BY A VOLATILE SOLVENT PLUS A NON-VOLATILE, NON-POLYMERIC LIQUID.

R. C. Castells, M. L. Casella, A. M. Nardillo

Industrial & Engineering Chemistry Research, 28, 1236-1241, 1989.

CIDEPINT-Anales, 197-216, 1990.

07.25

REGRESSION AGAINST TEMPERATURE OF GAS-CHROMATOGRAPHIC RETENTION DATA.

R. C. Castells, E. L. Arancibia, A. M. Nardillo

CIDEPINT-Anales, 247-264, 1990.

Remitido a: Journal of Chromatography (Holanda), agosto 1989.

07.26

LA ESPECTROMETRIA DE ABSORCION ATOMICA. CONCEPTOS, INSTRUMENTACION Y TECNICAS.

R. R. Iasi

CIDEPINT-Anales, 119-156, 1990.

08. COMPUTACION

08.1

PROGRAMA DE COMPUTACION PARA EL CALCULO DE FORMULACIONES DE PINTURAS.

J. J. Caprari, J. F. Meda

Rev. Iberoam. de Corrosión y Protección, 13 (1), 35, 1982.

CIDEPINT-Anales, 29, 1981.

08.2

APLICACION DE LA PROGRAMACION LINEAL AL ANALISIS QUIMICO.

J. F. Meda, O. Batic, J. Villordo

Resúmenes del IV Seminario de Análisis por Técnicas de Rayos X, SARX IV, Olavarría, 248, 1983.

CIDEPINT-Anales, 119, 1983.

08.3

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

J. J. Caprari, J. G. Arellano, J. F. Meda, M. P. Damia

CIDEPINT-Anales, 121, 1984.

08.4

APLICACION DE LA COMPUTACION A LA BUSQUEDA DOCUMENTARIA.

J. F. Meda, M. I. López Blanco, M. P. Damia

CIDEPINT-Anales, 259-274, 1986.

08.5

GUIA DEL USUARIO DEL SISTEMA BIBLIOTECARIO. (Inédito).

V. M. Ambrosi

La Plata, 60 pp., 1989.

09. LIBROS, MANUALES Y MONOGRAFIAS

09.1

ESTUDIO SOBRE CORROSION METALICA.

A. J. Arvía, J. J. Podestá, J. R. Galvele, G. Cragnolino, G. Alvarez, V. Rascio, E. Rozados, C. J. Semino, S. P. Wexler, S. V. de Tanis

SENID (Servicio Naval de Investigación y Desarrollo), Buenos Aires, 488 pp., 1973.

09.2

APUNTES DEL CURSO DE CORROSION.

E. Rozados, H. Armandola, N. Baladía, J. R. Galvele, A. B. Grosso, R. J. Manuele, L. A. Mazza, B. Rosales, V. Rascio
Centro Argentino de Ingenieros, 395 pp., Buenos Aires, 1973.

09.3

PROTECCION DE SUPERFICIES METALICAS.

V. Rascio, W. Bruzzoni, R. O. Bastida, E. Rozados
Serie de Manuales Científicos LEMIT (1), 464 pp., 1977.

09.4

MANUAL ECOMAR DE CORROSION Y PROTECCION.

A. J. Arvía, J. J. Podestá, J. R. Galvele, C. J. Semino, B. R. de Meybaum, R. O. Bastida, V. Lichtschein, V. Rascio, C. A. Giúdice, J. J. Caprari
Buenos Aires, SENID, 138 pp., 1981.

09.5

MANUAL ECOMAR DE PREPARACION Y PRETRATAMIENTO DE SUPERFICIES METALICAS PARA PINTAR.

J. J. Caprari
Buenos Aires, SENID, 81 pp., 1982.

09.6

MANUAL ECOMAR DE APLICACION DE PINTURAS.

J. J. Caprari
Buenos Aires, SENID, 76 pp., 1983.

09.7

MANUAL ECOMAR DE PREVENCION DE LA CORROSION EN LA ETAPA DE DISEÑO.

J. J. Podestá
Buenos Aires, SENID, 27 pp., 1983.

09.8

PROTECCION CONTRA LA CORROSION POR MEDIO DE PINTURAS.

V. Rascio, J. J. Caprari, C. A. Giúdice, B. del Amo
Programa Latinoamericano de lucha contra la Corrosión, Monografía

No. 1, 160 pp., O.E.A., Buenos Aires, 1988.

09.9

PROPIEDADES Y CONTROL DE CALIDAD DE PINTURAS Y RECUBRIMIENTOS.

V. Rascio, J. J. Caprari, C. A. Giúdice, B. del Amo, A. R. Di Sarli, R. I. Pérez Duprat

Programa Latinoamericano de Lucha contra la Corrosión. Monografía No. 2, 245 pp., OEA, Buenos Aires, 1989.

10. ARTICULOS DE DIVULGACION

10.1

EL PROBLEMA DE LA CORROSION SUBMARINA Y DE LAS INCRUSTACIONES BIOLÓGICAS EN LOS CASCOS DE BARCOS.

V. Rascio

Navitecnia, 21 (2), 281, 1967.

10.2

CONDICIONES AMBIENTALES DEL MAR Y SU INFLUENCIA SOBRE LAS INCRUSTACIONES BIOLÓGICAS.

R. O. Bastida

Pesca y Marina (México), 20 (4), 1968.

Navitecnia, 21 (3), 302, 1967.

10.3

PRINCIPALES ORGANISMOS QUE CONSTITUYEN LAS INCRUSTACIONES BIOLÓGICAS.

R. O. Bastida

Navitecnia, 21 (4), 353, 1967. 21 (5), 398, 1967.

10.4

IMPORTANCIA DE LA ELECCION DEL METODO DE PINTADO Y DE PREPARACION DE SUPERFICIES SOBRE EL COMPORTAMIENTO DE LAS PINTURAS PARA CARENA.

V. Rascio

Navitecnia, 21 (6), 437, 1967.

10.5

PROTECCION DE CARENAS DE BARCOS MEDIANTE PINTURAS ANTICORROSIVAS.

V. Rascio

Navitecnia, 22 (1), 9, 1968.

10.6

LAS PINTURAS DE CINC EN LA PROTECCION ANTICORROSIVA DEL ACERO.

W. Bruzzoni

Navitecnia, 22 (3), 89, 1968.

10.7

PINTURAS ANTIFOULING.

V. Rascio

Navitecnia, 22 (4), 120, 1968. 22 (5), 145, 1968.

10.8

PINTURAS VINILICAS PARA CARENA Y LINEA DE FLOTACION

V. Rascio

Navitecnia, 23 (2), 228, 1969.

10.9

SHOP PRIMERS: SU USO EN LA PROTECCION TEMPORARIA DEL ACERO.

V. Rascio

Navitecnia, 24 (5), 124, 1970.

10.10

REVESTIMIENTOS EPOXIDICOS Y EPOXIBITUMINOSOS DE ALTO ESPESOR. SU EMPLEO EN LA INDUSTRIA NAVAL.

V. Rascio

Navitecnia, 24 (6), 157, 1970.

10.11

DETERIORO Y PROTECCION DE MATERIALES Y ESTRUCTURAS.

V. Rascio, W. Bruzzoni, L. Borlando, E. Rozados, J. J. Caprari
Diario El Día (La Plata), Suplemento de la Construcción,
1970/1971.

LEMIT, ejemplar mimeografiado, 1970.

10.12

PROTECCION CATODICA DEL ACERO SUMERGIDO EN AGUA DE MAR.

J. J. Caprari

Navitecnia, 25 (2), 89, 1971.

10.13

TECNOLOGIA DE PINTURAS Y RECUBRIMIENTOS PROTECTORES.

V. Rascio

Tecnología y Gestión (IRAM), 42 (4), 210, 1977.

10.14

APORTES DEL CIDEPINT AL DESARROLLO DE LA INDUSTRIA.

Anónimo

CIC - Boletín sobre Desarrollo y Transferencia de Tecnología (7),
7-10, 1982.

10.15

PINTURAS: PROPIEDADES Y PUESTA EN OBRA.

V. Rascio, J. J. Caprari

Vivienda, 256, 23, 1983.

10.16

CORROSION: COMO EVITARLA POR MEDIO DE PINTURAS.

C. A. Giúdice

Vivienda, 259, 25, 1984.

10.17

CONOZCAMOS EL CIDEPINT.

Anónimo

Noticolor, 1 (3), 1, 1984.

10.18

SHOP PRIMERS. LA PROTECCION TEMPORARIA DEL ACERO.

C. A. Giudice

Noticolor, 1 (4), 2, 1984.

10.19

ENSAYOS ELECTROQUIMICOS. SU PROBLEMÁTICA Y APLICACIONES EN EL CAMPO DE LA PROTECCION CONTRA LA CORROSION POR RECUBRIMIENTOS ORGANICOS.

A. R. Di Sarli, E. Schwiderke

Noticolor, 1 (5), 2, 1984.

10.20

LA PROBLEMÁTICA DE LA PROTECCION DEL ACERO POR MEDIO DE PINTURAS.

V. Rascio

Noticolor, 1 (6), 2, 1984.

10.21

TECNICAS DE ESPECTROSCOPIA INFRARROJA APLICADAS AL CONTROL DE PROCESOS Y PRODUCTOS DE LA INDUSTRIA DE PINTURAS.

R. L. Pérez Duprat

Noticolor, 1 (7), 2, 1984.

10.22

EL PINTADO DE LA MADERA.

J. J. Caprari

Noticolor, 1 (7), 3, 1984.

10.23

PINTURAS ANTIINCRUSTANTES. PRESENTE Y FUTURO.

J. C. Benítez

Noticolor, 2 (8), 2, 1985.

10.24

REOLOGIA. ALGUNOS CONCEPTOS UTILIZADOS EN EL CAMPO DE LAS PINTURAS.

B. del Amo

Noticolor, 2 (9), 2, 1985.

10.25

TIXOTROPIA EN PINTURAS DE TIPO ALTO ESPESOR.

B. del Amo

Noticolor, 2 (10), 2, 1985.

10.26

LOS PROCESOS DE CORROSION Y SU RELACION CON EL PROYECTO Y DISEÑO DE EDIFICIOS E INSTALACIONES.

Anónimo

Noticolor, 2 (10), 7, 1985.

10.27

PINTURAS PARA EXTERIORES DE EDIFICIOS.

V. Rascio

Noticolor, 2 (11), 2, 1985.

10.28

EL ENMOHECIMIENTO DE LAS PINTURAS Y SU CONTROL.

Anónimo

Noticolor, 2 (11), 7, 1985.

10.29

PREDICCIÓN DE LA DURABILIDAD DE PELÍCULAS DE PINTURA POR MEDIO DE ENSAYOS DE ENVEJECIMIENTO.

V. Rascio

Noticolor, 3 (12), 2-3, 1986.

10.30 -

LA FUNCIÓN DEL CONTROL DE OBRA EN EL PINTADO DE ESTRUCTURAS.

V. Rascio

Noticolor, 3 (12), 7-8, 1986.

10.31

PREPARACIÓN DE SUPERFICIES METÁLICAS PARA PINTAR.

V. Rascio

Noticolor, 3 (13), 2-3, 1986.

10.32

INFLUENCIA DE LA CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA SOBRE EL PROCESO DE CORROSIÓN DEL ACERO.

V. Rascio, J. J. Caprari

Noticolor, 3 (13), 6, 1986.

10.33

PROTECCIÓN CATÓDICA DEL ACERO EN MEDIOS AGRESIVOS.

J. J. Caprari

Noticolor, 3 (14), 2-3, 1986.

10.34

LOS RECUBRIMIENTOS METÁLICOS Y SU EFICACIA EN LA PROTECCIÓN DE ESTRUCTURAS DE ACERO.

J. J. Caprari

Noticolor, 3 (14), 9-10, 1986.

10.35

RECUBRIMIENTOS DE PROTECCIÓN TEMPORARIA.

J. J. Caprari

Noticolor, 3 (15), 2-3, 1986.

10.36

PINTURAS: TOXICIDAD DE MATERIALES FORMADORES DE PELICULA.
DISOLVENTES Y PLASTIFICANTES.

C. A. Giúdice, B. del Amo

Noticolor, 3 (15), 7 y 10-11, 1986.

10.37

CARACTERISTICAS ESENCIALES DE UNA CUBIERTA PROTECTORA.

V. Rascio

Noticolor, 3 (16), 1986.

10.38

PROGRAMA PRIORITARIO DE EXTENSIONISMO A LA PYME.

Folleto editado por la CIC (Comisión de Investigaciones Científicas de la Prov. de Buenos Aires), 1986.

10.39

CIDEPINT: NOTA INFORMATIVA.

Anónimo

Noticiero del Plástico, 28 (329), 5-6, 1987.

10.40

PROTECCION ANTIINCRUSTANTE POR MEDIO DE PINTURAS.

V. Rascio

La Construcción Marplatense, 16-19, feb. 1988.

10.41

CUBIERTAS PROTECTORAS: PINTURAS EPOXIDICAS PARA LA PROTECCION EN
MEDIOS DE ALTA AGRESIVIDAD.

V. Rascio

La Construcción Marplatense, 24-27, ago. 1988.

10.42

CUBIERTAS PROTECTORAS: PINTURAS POLIURETANICAS. 1a. PARTE.

V. Rascio

La Construcción Marplatense, p. 30-31, nov. 1988.

10.43

CUBIERTAS PROTECTORAS: PINTURAS POLIURETANICAS. 2a. PARTE.

V. Rascio

La Construcción Marplatense, 24-25, ene. 1989.

10.44

PINTURAS VINILICAS DE ALTO Y BAJO ESPESOR.

V. Rascio

La Construcción Marplatense, 20-22, jun. 1989.

11. NOTAS TECNICAS

11.1

PREPARACION DE SUPERFICIES PARA PINTAR.

V. Rascio, J. J. Caprari

Nota Técnica no. 3, Servicio Naval de Investigación y Desarrollo, 1978.

11.2

APLICACION DE PINTURAS.

V. Rascio, J. J. Caprari

Nota Técnica no. 4, Servicio Naval de Investigación y Desarrollo, 1978.

11.3

PINTURAS PARA LA PARTE SUMERGIDA DEL CASCO Y LINEA DE FLOTACION.

V. Rascio

Nota Técnica no. 5, Servicio Naval de Investigación y Desarrollo, 1978.

11.4

FUNDAMENTOS Y APLICACIONES DE LA REOLOGIA EN PINTURAS.

B. del Amo

Industria y Química, 266 (3), 72, 1982; 267 (4), 50, 1982; 268 (1), 43, 1983.

CIDEPINT-Anales, 233, 1981.

12. TRABAJOS PRESENTADOS A SIMPOSIOS ORGANIZADOS POR EL LEMIT

12.1

COMPATIBILIDAD DE LA PROTECCION CATODICA CON PINTURAS PARA CARENA.

V. Alderuccio, B. Rosales, I. Maier Rutenberg

IX Simposio sobre Alterabilidad de Materiales, La Plata, 1969.

CITEFA, Nota Técnica DIN (1), 1971.

12.2

REVESTIMIENTOS PROTECTORES DE GRAN ESPESOR DE BASE BITUMINOSA.

A. Pinilla

Corrosión y Protección, 3 (3), 17, 1972.

IX Simposio sobre Alterabilidad de Materiales, La Plata, 1969.

LEMIT-Anales, serie II (191), (3), 161, 1971.

12.3

DETERMINACION QUELATOMETRICA DE SECANTES EN MEDIO NO ACUOSO.

G. M. Schulz, J. B. Viegas, H. L. Pasoli, H. Haas

XI Simposio sobre Alterabilidad de Materiales, La Plata, 1971.

LEMIT-Anales (4), 99, 1972.

13. VARIOS

13.1

ESTUDIO DE FACTIBILIDAD DE DISTINTOS MATERIALES A SER UTILIZADOS EN LA FABRICACION DE CONTENEDORES DE SUBPRODUCTOS TERMINALES DEL CICLO DE COMBUSTIBLE NUCLEAR. PARTE I. (Inédito).

R. Cassibba, C. Semino, J. Podestá, R. Iasi, V. Rascio
La Plata, 128 pp., 1984.

13.2

ESTUDIO DE FACTIBILIDAD DE DISTINTOS MATERIALES A SER UTILIZADOS EN LA FABRICACION DE CONTENEDORES DE SUBPRODUCTOS TERMINALES DEL CICLO DE COMBUSTIBLE NUCLEAR. PARTE II. (Inédito).

S. Wexler, J. Vilche, J. Real, L. Gassa
La Plata, 334 pp., 1984.

13.3

ESTUDIO MINERALOGICO-QUIMICO DE UNA CHABASITA DE LA PROV. DE MISIONES, ARGENTINA.

C. R. Cortelezzi, P. Roelling, S. Ametrano, R. R. Iasi
Actas del X Congreso Geológico Argentino, Tucumán, Argentina, tomo II, 241-244, 1987.

13.4

REACTIVIDAD CON LOS ALCALIS DEL CEMENTO PORTLAND DE TRIDIMITAS DE DIFERENTE ORIGEN GEOLOGICO, RIO NEGRO, ARGENTINA.

P. J. Maiza, J. D. Sota, R. R. Iasi, C. R. Cortelezzi
Actas del X Congreso Geológico Argentino, Tucumán, Argentina, tomo II, 309-312, 1987.

13.5

HOLLANDITA Y CRIPTOMELANO EN EL CERRO CURACO, SIERRA CURA MALAL, PROV. DE BUENOS AIRES, ARGENTINA.

S. G. Rodríguez, C. R. Cortelezzi, P. J. Maiza, R. R. Iasi
Actas de las 2as. Jornadas Geológicas Bonaerenses, Bahía Blanca, 351-359, 26-29 de mayo de 1988.

13.6

ESTUDIO MINERALOGICO DE VERMICULITA EN BASALTOS DE MISIONES, REPUBLICA ARGENTINA.

C. R. Cortelezzi, R. R. Iasi, G. Mas
Rev. del Museo de La Plata, Argentina, tomo XXI, Geología nro. 77, 177-186, 1988.

13.7

CONTRIBUTION OF ALKALIES BY AGGREGATES TO ALKALI AGGREGATE REACTION IN CONCRETE.

R. O. Batic, J. D. Sota, R. Iasi
Petrography applied to concrete and concrete aggregates. ASTM-STP

1061. Bernard Erlin and David Stark, Editors, ASTM, Philadelphia, mayo 1990.

13.8

LISTADO DE TRABAJOS SOBRE CORROSION, PROPIEDADES Y TECNOLOGIA DE PINTURAS, REALIZADOS EN LEMIT Y CIDEPINT, 1948-1990.

M. I. López Blanco, V. M. Ambrosi

CIDEPINT-Anales, Apéndice, 1991.

GUIA DEL USUARIO DEL SISTEMA DE BUSQUEDA BIBLIOGRAFICA

V.M. Ambrosi*

TEMAS

	Pág.
0.1 Introducción.....	LX
0.2 Arranque del Sistema.....	LXII
0.3 Sistema Bibliotecario.....	LXIII
0.4 Programa Principal	LXIV
0.5 Rutinas.....	LXIV
Altas de trabajos publicados	LXIV
Bajas de trabajos publicados	LXVII
Consultas de trabajos publicados	LXX
Modificaciones de trabajos publicados.....	LXXIII
Impresión de listados	LXXIII
Acceso al DBASE III PLUS	LXXXI
"Backup".....	LXXXII
Reindexación de la base de datos.....	LXXXII
Fin.....	LXXXII
0.6 Inconvenientes que se pueden producir	LXXXIII
0.7 Rutinas compartidas por distintos procedimientos del sistema	LXXXIV
Anexo I	LXXXV
Anexo II	LXXXVIII

* Profesional Asistente CIC.

INTRODUCCION

Como se sabe existen muchas formas de mantener información en una computadora, pero no todas constituyen auténticos Sistemas de Gestión de Base de Datos. Un programa **Procesador de Textos** puede ser usado para organizar datos en forma de listas, pero sin embargo, sólo ofrecerá una limitada flexibilidad, ya que es el operador el que tendrá que ordenar, reorganizar y acceder a la información en forma manual. lo cual, como es obvio carece de practicidad.

Un paso mas allá de los Procesadores de Texto lo constituyen los sencillos **Gestores de Archivos**, como lo es el SYMPHONY. Estos son programas que usan archivos de base de datos para almacenar información. La mayoría de ellos pueden llevar a cabo ordenaciones y otras tareas simples.

Los **Gestores de Base de Datos** también guardan información en archivos de base de datos, pero, además de ser más sofisticados que los Gestores de Archivos, pueden acceder simultáneamente a la información de dos ó más archivos de base de datos, mientras que los Gestores de Archivos sólo pueden acceder a un archivo de base de datos cada vez. La imposibilidad de trabajar con más de un archivo de base de datos puede constituir una seria limitación. Si el Gestor de Archivos se encuentra accediendo a la información de un archivo y necesita otros campos de información de un segundo archivo, no podrá continuar a menos que pueda disponer de ese segundo archivo de base de datos. Solamente una vez que el Gestor de Archivos haya terminado con el primer archivo de base de datos podrá acceder al segundo. Esto de nada sirve si se precisan datos de ambos archivos de base de datos a la vez. Una solución sería duplicar los campos necesarios en el otro archivo de base de datos, pero esto no es lógico, pues se desperdicia espacio de memoria. Esto se soluciona usando un **Gestor de Base de Datos** como lo es por ejemplo el DBASE III PLUS. Más aún, es un **Gestor de Base de Datos Relacionales**, pues manipula información de base de datos enlazadas por un campo en común.

Aunque gestión de base de datos es un término informático, también se puede aplicar a las distintas formas en que se clasifica, almacena y usa la información. En el corazón de todo sistema de gestión de información existe una base de datos. Un archivador metálico con registros de clientes, un lote de tarjetas con nombres y números de teléfono, o un cuaderno con un inventario de mercaderías, son todos base de datos. Sin embargo, no constituyen en sí mismos la base de datos; lo que los convierte en base de datos es la forma en que se organiza la información en ellos. Los objetos, archivadores o cuadernos,

simplemente ayudan a organizar la información del mismo, de igual modo que el DBASE III PLUS constituye una ayuda.

Otra de las ventajas que brinda este utilitario es la de permitir confeccionar programas para automatizar la labor a desarrollar. Cualquier programa se compone simplemente por series de instrucciones para la computadora, que son una secuencia lógica y finita de pasos a seguir. Estas instrucciones son órdenes que le indican a la computadora las tareas que ha de realizar. Estas órdenes están escritas en un lenguaje entendible por el computador, son almacenadas en un archivo en disco y se ejecutan cada vez que dicho archivo es invocado por el operador.

Por lo descripto se utilizó el software DBASE III PLUS en la confección de un Sistema de Búsqueda Bibliográfica. Este sistema fue desarrollado para tener un archivo de todos los trabajos de investigación realizados por personal del CIDEFINT, permitir distintos tipos de consulta, impresión de informes, actualización de curricula y preparación de la Memoria Anual del Centro. Además, es fundamental independizar al operador del manejo de funciones y comandos propios de DBASE III PLUS. Una vez concluida la etapa de análisis, diseño, implementación y puesta a punto, se realizó la carga total de trabajos a partir del año 1948 y se confeccionó la Guía del Usuario. Su objetivo es orientar al operador del sistema en el manejo del mismo, dándole las recomendaciones necesarias para el correcto funcionamiento del sistema, desde el encendido del equipo, uso del teclado, manejo del sistema, forma de ingresar los datos, resolución de problemas, hasta la salida del mismo. De todas maneras, en todo momento el usuario es conducido por menús y notas indicativas que lo van guiando durante la ejecución.

El paquete consta de un programa principal y 29 rutinas que suman un total aproximado de 1700 instrucciones, 2 pantallas de visualización de datos, un archivo de base de datos de alrededor de 400 registros y un archivo de índices que realiza una ordenación virtual de la base de datos por tema y por año y que facilita el acceso a los registros.

El programa fue confeccionado haciendo uso del lenguaje DBASE. Por momentos la ejecución es un poco lenta debido al gran volumen de datos que debe recorrer; es por ello que se recomienda el uso de un compilador de Dbase, que toma los archivos de órdenes del Dbase y crea programas ejecutables e independientes. Un compilador ofrece dos ventajas fundamentales: rapidez y posibilidad de compartir legalmente una aplicación del Dbase entre múltiples usuarios sin tener que comprar el software DBASE III PLUS. No obstante debe tenerse en cuenta la necesidad de hacer algunas modificaciones en las órdenes del Dbase para que la compilación resulte exitosa.

Como el objetivo de este sistema es no sólo la consulta sino también la obtención de informes, se aprovechó la facilidad que ofrece el DBASE III PLUS de enviar las salidas a un archivo de texto en formato ASCII. Este archivo debe ser convertido luego a un formato entendible por el procesador de texto usado habitualmente. Para ello se cargaron en el fichero de configuración de la Base de Datos (CONFIG.DB) las órdenes necesarias para que el DBASE III PLUS interactúe con el procesador de texto, en nuestro caso OLITEX. Desde este último se realizó la carga de instrucciones necesarias e indispensables para el correcto funcionamiento del sistema.

Para correr el Sistema de Búsqueda Bibliográfica debe contarse con una PC compatible IBM PC, de aproximadamente 320 Kb de memoria para correr el DBASE III PLUS eficientemente, un disco rígido (si el volúmen de información es grande), los utilitarios DBASE III PLUS y un Procesador de Texto que incluya un programa que convierta el texto en formato ASCII a un código reconocible por dicho procesador.

ARRANQUE DEL SISTEMA

Los pasos a seguir para arrancar el sistema son: encender el estabilizador de tensión (si se tiene), antes que cualquier otro equipo, luego la computadora y la impresora. La computadora comenzará a hacer su autodiagnóstico y en el caso que todo esté bien, aparecerá el prompt del sistema (C:\>) que lo habilita para el ingreso de comandos desde el teclado.

Al ingresar el comando "CD DBASEPLUS" y presionar ENTER, se direccionará el subdirectorío del DBASE III PLUS. Tras esta operación aparece el prompt "C:\DBASEPLUS>", desde el cual se puede arrancar el DBASE III PLUS ingresando DBASE y presionando ENTER.

Transcurridos unos instantes aparece la pantalla del DBASE III PLUS con el mensaje: "Press <-> (ENTER) to assent to the License agreement and begin DBASE III PLUS". Una vez presionado ENTER aparece otro mensaje: "Para usar la Base de datos de Biblioteca presione F9", por lo tanto presionar desde el punto indicativo la tecla de función F9 o escribir el comando DO MENU, con lo cual se ingresa automáticamente al MENU PRINCIPAL del SISTEMA BIBLIOTECARIO.

Para salir del DBASE III PLUS se debe escribir desde el punto indicativo la orden QUIT o seleccionarla desde el menú del ayudante.

SISTEMA BIBLIOTECARIO

Este sistema de búsqueda bibliográfica permite mantener un archivo de base de datos con todos los trabajos de investigación desarrollados por personal del CIDEPINT, realizar distintos tipos de consultas e impresiones, e independizar al operador del manejo del DBASE III PLUS.

Con este objetivo se creó la Base de Datos BIBLIOTE.DBF cuyos registros contienen los siguientes campos:

REGISTRO

NOMBRE DEL CAMPO	TIPO DE CAMPO	ANCHO DEL CAMPO
TEMA	CARACTERES NUMERICOS	2
TITULO	CARACTERES	254
AUTORES	CARACTERES	160
PUB_EXT	CARACTERES	160
PROC_CONG	CARACTERES	160
PUB_NAC	CARACTERES	160
ANALES	CARACTERES	160
ENV_REV	CARACTERES	160
ENV_CONG	CARACTERES	160
MENOR_AÑO	CARACTERES NUMERICOS	4

Un archivo de índices llamado TEMA-AÑO.NDX, permite un ordenamiento en forma ascendente por tema y dentro de este por año.

El sistema interactúa con el operador y lo conduce a través de menús durante la ejecución. El usuario podrá responder tanto en minúscula como en mayúscula a las preguntas o peticiones del mismo permitiendo así que éste continúe con su ejecución y realice los cálculos necesarios.

El paquete consta de un programa principal llamado MENU.PRG y de un archivo de procedimientos llamado UNION2.PRG que agiliza el tiempo de búsqueda en disco y evita el desgaste del mismo por repetidos accesos.

PROGRAMA PRINCIPAL

El programa principal conduce, a través de un menú, a los siguientes módulos del programa:

MENU PRINCIPAL DEL SISTEMA BIBLIOTECARIO

1. ALTAS DE TRABAJOS PUBLICADOS
 2. BAJAS DE TRABAJOS PUBLICADOS
 3. CONSULTAS DE TRABAJOS PUBLICADOS
 4. MODIFICACIONES DE TRABAJOS PUBLICADOS
 5. IMPRESION DE INFORMES
 6. ACCESO AL DBASE III PLUS CON EL AYUDANTE
 7. BACKUP
 8. REINDEXACION DE LA BASE DE DATOS
 9. FIN
-

El sistema pide al operador que seleccione una opción, tras lo cual hará una validación del número de opción ingresado. En caso de ser erróneo volverá a pedir un nuevo ingreso, pero si es válido accederá a la rutina correspondiente, que se encuentra en el archivo de procedimientos.

Los procedimientos invocados, para las opciones que van de 1 a 5 se llaman: BIBLIOAL, BIBLIOBA, BIBLIOCO, BIBLIOMO, BIBLIOIM. Las restantes no invocan procedimientos.

Las rutinas se detallan en el capítulo siguiente.

RUTINAS

1. ALTAS DE TRABAJOS PUBLICADOS

Este procedimiento permite el ingreso de registros en la Base de Datos BIBLIOTE.DBF a través de la siguiente pantalla de Altas:

BASE DE DATOS DE TRABAJOS REALIZADOS POR PERSONAL DEL CIDEPINT

TEMA Nº: _____
TITULO: _____
AUTORES: _____
PUB.EN EXT: _____
PROG.CONG: _____
PUB.NAC: _____
ANALES: _____
ENV.REV: _____
ENV.CONG: _____
MENOR AÑO: _____

PRESIONE (CTRL END) PARA GRABAR, (ESC) PARA SALIR

Mediante el teclado y haciendo uso de las teclas de función, el operador llenará los campos, dejando en blanco los que quiera y pulsando ENTER tras cada ingreso.

Teclas de función de edición

- ← Mueve el cursor un carácter atrás.
- Mueve el cursor un carácter adelante.
- ↓ Mueve el cursor un campo arriba.
- ↑ Mueve el cursor un campo abajo.
- INS Permite el modo inserción/sustitución (aparece comentario INS en la parte baja de la pantalla).
- DEL Borra un carácter en la posición del cursor.
- ← o BACKSPACE borra un carácter a la izquierda del cursor.
- CTRL T Borra la palabra o todos los caracteres hasta el siguiente blanco.
- CTRL Y Borra una línea entera.
- CTRL Aborta la operación de pantalla: no añade el registro a la

Q a la base de datos.

ESC Aborta la operación de pantalla: no añade el registro a la base de datos. Es igual que CTRL Q.

CTRL Aborta la operación de pantalla: añade el registro a la
END Base de Datos.

PG DN Pasa al registro siguiente.

PG UP Pasa al registro anterior.

END Avanza una palabra.

HOME Retrocede una palabra

CAPS Permite escribir en mayúscula o minúscula.
LOCK

ENTER Permite dar ingreso al dato en un campo o saltar campos.

Consideraciones a tener en Cuenta en el ingreso de datos

Los campos se pueden escribir en mayúscula (tecla CAPS LOCK encendida), minúscula (tecla CAPS LOCK apagada) o combinación de ambas, con palabras acentuadas, diéresis, etc. La letra Ñ está permitida.

A medida que se escriben los datos en el campo, éste se irá desplazando a la izquierda. No se pierden; esto sucede pues la mayoría de los campos permiten 160 o más caracteres y la pantalla de la computadora muestra 40 u 80 caracteres según la configuración de la misma.

Cuando está en el módulo ALTAS no tiene sentido pulsar PG DN, pues se encuentra ingresando datos al final de la Base de Datos y, por lo tanto, no hay registro siguiente. Esto provocará el mismo efecto que pulsar ESC, es decir, salir del MODULO ALTAS para retornar al MENU PRINCIPAL.

Conviene pulsar CTRL END en lugar de ESC, pues esta última puede abortar el programa si es presionada más de una vez. En caso de que esto suceda re-arranque el sistema presionando F9.

El número de TEMA debe ser siempre de dos dígitos, de lo contrario hará mal el ordenamiento por tema. Por lo tanto, debe ingresarse valores precedidos por un 0 para los números de un dígito. Si se ingresa un valor no numérico el sistema producirá un pitido y no saldrá de ese campo hasta tanto se ingrese un

valor correcto.

El año de la publicación debe ser siempre de cuatro dígitos y aparecer al final del campo seguido por un punto (ej.: Rev. Ingeniería y Química, 2 (67), 1980.). En caso de no ser así, el sistema no encontrará el año cuando se realicen consultas e impresiones por año.

Las citas bibliográficas se pueden obviar; de ser necesarias se las colocará en un campo vacío, tratando que queden en último lugar.

Si existen repeticiones de publicaciones, esto es que, un mismo campo deba ser llenado con más de un dato, lo que se debe hacer es poner los datos en otro registro, con el tema, título, y autores correspondientes.

En el campo MENOR-AÑO se debe ingresar el menor de los años de todas las publicaciones de ese registro, debe ser un número entero de cuatro dígitos. Si se ingresa un valor no numérico el sistema producirá un pitido y no saldrá de ese campo hasta tanto se ingrese un dato válido. Este campo es utilizado para realizar un ordenamiento cronológico. Por lo tanto, debe ingresarse un valor correcto. Cada vez que el campo se llene el sistema traerá otro registro para completar. Para finalizar el ingreso de datos y retornar al menú principal sin grabar registros vacíos, presionar ESC.

El TITULO no es necesario ingresarlo en letras mayúsculas, porque el sistema lo convertirá automáticamente cuando se encuentre en la fase de impresión.

2. BAJAS DE TRABAJOS PUBLICADOS

Este procedimiento permite eliminar registros de la base de datos en forma transitoria o definitiva. Al seleccionar la opción BAJAS del MENU PRINCIPAL se accede al siguiente submenú:

BAJAS DE REGISTROS

-
- 1. MARCAR PARA BORRAR REGISTROS DE LA BASE DE DATOS**
 - 2. ELIMINAR EN FORMA DEFINITIVA LOS REGISTROS MARCADOS**
 - 3. RECUPERAR REGISTROS MARCADOS PARA BORRAR**
 - 4. FIN**
-

Este módulo pide al operador que seleccione una opción, la cual será validada. En caso de ser correcta se accederá a los procedimientos BIBLIOBO y BIBLIORE para las opciones 1 ó 3, la opción 2 no invoca procedimiento.

2.1 Marcar para borrar registros de la Base de Datos

Por esta opción el programa accede a la rutina BIBLIOBO, la que permite seleccionar registros para eliminarlos de la Base de Datos en forma transitoria, es decir, es una eliminación simulada, les coloca una marca pero no los borra de la Base de Datos.

Estos registros marcados se tienen en cuenta en las consultas pero no en los listados impresos.

Todo registro marcado puede ser recuperado seleccionando la opción 3 del MENU DE BAJAS.

En la pantalla de salida de datos aparece el comentario: "Este registro fue marcado para borrar" o la palabra "DEL" en la línea inferior resaltada de la pantalla, para indicarle al operador que el registro contiene una marca de borrado.

El sistema pide al operador que ingrese el número de registro que quiere marcar, el que será validado. Si es correcto, mostrará el contenido del registro y se quedará esperando que el operador presione ENTER para salir de esta pantalla. Luego pregunta si confirma o no el borrado; esto lo hace para que se borre el registro deseado, pues se podría cometer el error de ingresar mal dicho número

2.2 Eliminar en forma definitiva los registros marcados para borrar

Este módulo elimina en forma definitiva e irrecuperable todos los registros que fueron marcados para borrar; por eso antes de eliminarlos, preguntará si se está seguro de realizar esta operación.

De ser la respuesta afirmativa, el sistema recorrerá la Base de Datos registro por registro tratando de encontrar marcas. Si la Base de Datos es grande el proceso puede ser lento; sin embargo, al final de este proceso se habrá reordenado la Base de Datos, **renumerándose** los registros.

Si la respuesta es negativa se retornará al MENU PRINCIPAL, desde el cual puede seleccionarse otra opción.

2.3 Recuperar registros marcados para borrar

Por esta opción se accede al procedimiento BIBLIORE que permite recuperar un rango de registros marcados.

Al seleccionarla aparece un nuevo submenú:

RECUPERACION DE REGISTROS

- 1. RECUPERAR UN REGISTRO DE LA BASE DE DATOS**
 - 2. RECUPERAR LOS PROXIMOS N REGISTROS DE LA BASE DE DATOS**
 - 3. RECUPERAR LOS REGISTROS RESTANTES**
 - 4. RECUPERAR TODOS LOS REGISTROS MARCADOS**
 - 5. FIN**
-

El sistema pide al operador que seleccione una opción, la cual obviamente será validada.

2.3.1 Recuperar un registro de la Base de Datos

Permite recuperar un registro específico de la Base de Datos. Por lo tanto pide al operador el número de registro a recuperar, validará el número y lo recuperará.

2.3.2 Recuperar las próximos N registros de la Base de Datos

Permite recuperar una cierta cantidad de registros marcados a partir de un registro dado. Para esto, pide el número de registro y la cantidad de registros siguientes a recuperar. De ser correctos los recupera.

2.3.3 Recuperar los registros restantes

Permite recuperar todos los registros que estén marcados a partir de un registro específico. Para esto, pide el número de registro inicial y los recupera hasta el final de la Base de Datos.

2.3.4 Recuperar todos los registros marcados

Recupera todos los registros marcados desde el primero hasta

el último registro de la base de datos. Si el proceso es lento no se impaciente.

2.3.5 Fin

Permite salir del MENU DE RECUPERACION, para retornar al MENU DE BAJAS.

2.4 Fin

Permite salir del MENU DE BAJAS para retornar al MENU PRINCIPAL.

3. CONSULTAS DE TRABAJOS PUBLICADOS

Al seleccionar esta opción se accede al procedimiento BIBLIOCO, que permite la consulta de registros por distintas condiciones a través del siguiente submenú:

CONSULTAS DE TRABAJOS

-
1. CONSULTAR LA BASE DE DATOS POR NUMERO DE REGISTRO
 2. CONSULTAR LA BASE DE DATOS POR TEMA
 3. CONSULTAR LA BASE DE DATOS POR AÑO
 4. CONSULTAR LA BASE DE DATOS POR AUTOR
 5. CONSULTAR LA BASE DE DATOS POR TEMA Y POR AUTOR
 6. CONSULTAR LA BASE DE DATOS POR AUTOR Y POR AÑO
 7. FIN
-

Nuevamente pide al operador que seleccione una opción, ésta será validada y, en caso de ser correcta, accederá a alguno de los procedimientos CONSREG, CONSTEMA, CONSANO, CONSAUTO, CONSTEAU, CONSAUAN.

3.1 Consultar la Base de Datos por numero de registro

Esta rutina permite consultar un registro específico de la Base de Datos y lo hace a través del siguiente submenú:

CONSULTA POR NUMERO DE REGISTRO

1. EL PRIMER REGISTRO DE LA BASE DE DATOS
 2. CUALQUIER REGISTRO DE LA BASE DE DATOS
 3. EL ULTIMO REGISTRO DE LA BASE DE DATOS
 4. FIN
-

Del cual debe seleccionarse una opción, que el sistema validará.

3.1.1 Consultar el primer registro de la Base de Datos

Muestra el primer registro de la Base de Datos, el cual no es el registro nº 1 sino el primer registro de la Base de Datos de acuerdo al ordenamiento realizado.

El contenido del registro se visualiza en pantalla, y si fue marcado para borrar aparece el comentario respectivo. Los datos no se pueden modificar, para ello deberá accederse al MENU PRINCIPAL y seleccionar la opción MODIFICACION DE REGISTROS.

Una vez consultado el registro, presionar ENTER para volver al MENU de CONSULTAS.

3.1.2 Consultar cualquier registro de la Base de Datos

Es similar al anterior, pero pide al operador que ingrese el número de registro a consultar, el cual se validará. De ser correcto se muestra en pantalla el contenido del registro solicitado.

3.1.3 Consultar el último registro de la Base de Datos

Es similar a 3.1.1. Nuevamente el último registro no es el último ingresado sino el que corresponde a la clave de ordenamiento.

3.1.4 Fin

Permite salir de este submenú y retornar al MENU DE CONSULTAS.

3.2 Consultar la Base de Datos por tema

Es similar a los anteriores, pide al operador que ingrese el número de tema que quiere consultar y lo validará. En caso de ser correcto, muestra el contenido de todos los registros que cumplan

con el tema pedido. Los datos no se pueden modificar, sólo son mostrados al operador. Si el registro fue marcado para borrar, el mensaje respectivo aparece en pantalla. Para ver los sucesivos registros de este tema debe presionarse ENTER, y en cualquier momento puede salir de la consulta ingresando 0, con lo cual retornará al MENU de CONSULTAS. Recordar que los números de tema deben ser de dos dígitos (si es de un dígito debe ir precedido por 0). El proceso puede tardar, pues examina registro por registro. Al llegar al último registro permite escoger otro número de tema; si no se desea continuar, ingresar el valor 0.

3.3 Consultar la Base de Datos por año

Es similar al anterior, pero pide al operador que ingrese el número de año sobre el que quiere consultar.

3.4 Consultar la Base de Datos por autor

Similar al anterior, pero pide que se ingrese el autor. Este puede escribirse en mayúscula o minúscula, con acento, etc. También puede buscarse por las iniciales del nombre o por varios autores juntos.

Esta entrada es tomada como una "string" de caracteres y el sistema trata de encontrar la ocurrencia exacta de la "string" dentro del campo AUTORES. Lo busca tal cual como se ingresó y si llega a haber alguna diferencia (por ej. algún blanco o espacio de más entre las palabras) no encontrará al autor requerido. Al ingresar el apellido de algún autor no importa si lo hace en mayúscula o minúscula pues el sistema lo toma como si fuera el mismo carácter, pero sí interesa si aparece alguna vocal acentuada, con diéresis o acento francés. Por ejemplo si quiere consultar por autor "Giúdice", si ingresa **Giúdice**, **giúdice** o **GIÚDICE** es lo mismo y lo encontrará, pero no si pone **giudice**, **GIUDICE**, **Giudice**. Recordar esto en las búsquedas.

3.5 Consultar la Base de Datos por tema y por autor

Es similar al anterior, pero pide al operador que ingrese el número de tema y apellido del autor.

3.6 Consultar la Base de Datos por autor y por año

Es similar a los anteriores, pero pide al operador que ingrese autor y año.

3.7 Fin

Permite salir del MENU DE CONSULTAS y retornar al MENU PRINCIPAL.

4. MODIFICACION DE TRABAJOS PUBLICADOS

Seleccionando esta opción se accede al procedimiento BIBLIOMO, que permite editar y/o modificar registros. Para ello, pide que se ingrese el número de registro a modificar y lo validará.

En caso de no recordarse o no tenerse un listado de los números de registro, debe accederse al MENU DE CONSULTAS antes de ingresarse a éste módulo.

Si el registro seleccionado fue marcado para borrar aparece en pantalla el mensaje correspondiente y no se muestra el contenido del registro. Esto es lógico porque no va a modificarse un registro borrado. En caso de querer modificarlo debe antes entrarse al MENU DE BAJAS y recuperarlo.

Si el número de registro es válido y no fue marcado para borrar, los datos del mismo son mostrados a través de una pantalla similar a la de ALTAS DE TRABAJOS.

El ingreso de datos y uso del teclado es igual a lo explicado para las ALTAS DE TRABAJOS.

Se pueden modificar los registros anteriores y posteriores haciendo uso de las teclas PG DN y PG UP.

Se debe recordar que al salir deben salvarse los cambios pulsando CTRL END.

Una vez modificado el campo AÑO no es necesario que pulse CTRL END para grabar, pues el sistema almacena el registro automáticamente y pasa a pedir un nuevo número de registro.

Para salir sin grabar los cambios realizados debe pulsarse ESC.

5. IMPRESION DE LISTADOS

Mediante esta opción se accede al procedimiento BIBLIOIM, que permite obtener listados impresos sin formato o con formato, es decir, listados en los que se puede controlar el ancho y largo de hoja, modo de impresión, márgenes, justificación de texto, centrados, resaltados, subrayados, etc.

Se accede así al siguiente submenú:

MENU DE IMPRESION

-
- | | |
|----------------------------------|---------------------------------------|
| 1. LISTADOS POR Nº DE REGISTRO | 8. LISTADOS POR CAMPO Y POR AÑO |
| 2. LISTADOS POR TEMA | 9. LISTADOS POR PALABRAS CLAVES |
| 3. LISTADOS POR AÑO | 10. LISTADO DE NOMBRES DE TEMAS |
| 4. LISTADOS POR AUTOR | 11. LISTADO DE TITULOS POR TEMAS |
| 5. LISTADOS POR TEMA Y POR AUTOR | 12. LISTADO PERIODICO POR RELEVANCIA |
| 6. LISTADOS POR AUTOR Y POR AÑO | 13. IMPRESION DE LISTADOS CON FORMATO |
| 7. LISTADOS POR TEMA Y POR AÑO | 14. FIN |
-

El sistema pide al operador que seleccione una opción, la cual es validada. En caso de ser correcta se accede a alguno de los siguientes procedimientos: IMPRREG, IMPRTEMA, IMPRAÑO, IMPRAUTO, IMPRTEAU, IMPRAUAN, IMPRTEAN, IMPRCAAN, IMPRCLAV, IMPRNOTE, IMPRTIT, IMPRPERI, IMPRFORM.

Este es el módulo más completo de todos los mencionados hasta el momento.

Se debe recordar que la impresora esté encendida; de no ser así aparecerá un mensaje y en la línea inferior de la pantalla la pregunta "Cancel, Ignore or Suspend ?". Si se ingresa una "C" se para la ejecución del programa y se retorna al punto indicativo, por lo que el sistema debe arrancarse nuevamente pulsando F9. Si se ingresa "I" el sistema continúa su ejecución pero no imprime nada si aún su impresora está apagada. Con "S" se suspende momentáneamente la ejecución hasta que se indique lo contrario.

En este procedimiento se establecen los márgenes izquierdo y derecho del papel en 2 y 77 respectivamente. Los registros marcados para borrar no aparecen en los listados.

5.1 Listados por número de registro

Esta rutina permite la impresión de un registro específico, para lo cual pide al operador el número de registro a imprimir. Si éste es válido pregunta si se quiere un listado continuo, en cuyo caso al ingresar una C se obtiene un listado simple que se imprime en forma automática y sin ningún tipo de formato, o si quiere un listado con formato, para lo cual debe ingresarse una

F. Si selecciona esta última opción, el listado no será impreso automáticamente sino que será enviado a un archivo de texto, que se llama en este caso REGISTRO.TXT. Este archivo se puede imprimir seleccionando la opción 13 del MENU DE IMPRESION.

La salida impresa contiene para ambos casos el tema, número de registro, un comentario que indica si fue borrado y los demás campos no vacíos del registro.

Cuando termina de enviarse el último campo del registro a la impresora o al archivo, el sistema pasa automáticamente a solicitar un nuevo ingreso, que debe ser 0 si se quiere salir de este procedimiento.

5.2 Listados por tema

Esta rutina es similar a la anterior, excepto porque saca listados de todos los registros que cumplan con el número de tema pedido, el cual es ingresado por el operador tras la petición del sistema. Los listados son ordenados en forma ascendente por año y tienen como cabecera el título correspondiente al tema seleccionado. Si se elige un listado con formato F, el texto se envía al archivo TEMA.TXT.

Si hay demora es porque el sistema se encuentra recorriendo la Base de Datos para ver cuáles son los registros que cumplen con la condición.

5.3 Listados por año

Similar al anterior. Permite obtener listados para un determinado año, el que debe ser ingresado por el operador. Los registros siempre salen agrupados por temas; cada vez que este cambie, se hará un corte de control con un salto de página y colocando como encabezamiento el título correspondiente al tema que se está imprimiendo. El año (cuatro dígitos) es validado dentro de un rango que va del 1900 al 2100.

Los registros marcados para borrar no son listados. En caso de listados con formato, las salidas son enviadas al archivo AÑO.TXT.

5.4 Listados por autor

Este procedimiento es similar al anterior, pero pide al operador el ingreso del autor. Las indicaciones son similares a las mencionadas en CONSULTA POR AUTOR. Permite sacar listados impresos por autor, ordenados por tema y dentro de este por año en forma ascendente. Cada vez que el número de tema cambie se produce un corte de control, con un salto de página y la

impresión del encabezamiento como se mencionó en el punto anterior. En caso de listados formateados las salidas son enviadas al archivo AUTOR.TXT.

5.5 Listados por tema y por autor

Este procedimiento es similar al anterior, pero pide al operador el número de tema y el autor. Las indicaciones para este último son similares a las mencionadas en el procedimiento CONSULTA POR AUTOR.

Permite obtener listados impresos por tema y por autor, ordenados en forma creciente por año. Sale como encabezamiento del listado el título correspondiente al tema seleccionado y el apellido del autor. En caso de listados formateados las salidas son enviadas al archivo TEMAUTOR.TXT.

5.6 Listados por autor y por año

Este procedimiento es similar a los anteriores. Solicita al operador que ingrese el autor y el año. Las indicaciones son iguales a las mencionadas en el módulo CONSULTAS POR AUTOR Y POR AÑO.

Permite obtener listados impresos por autor y por año, ordenados por tema en forma ascendente. Cada vez que éste cambie se produce un corte de control con salto de página e impresión del encabezamiento: autor, tema y año. A continuación salen los datos con el número de registro si fue pedido y numerados en forma ascendente por tema; el título en minúscula y a renglón aparte los demás datos. La salida tiene este formato a los efectos de poder ser utilizada para actualizar el CURRICULUM del personal del Centro.

En caso de listados con formato las salidas son enviadas al archivo AUTORAÑO.TXT.

5.7 Listados por tema y por año

Similar al anterior. Pide al operador el número de tema y el año, los cuales son validados.

Permite sacar listados impresos por tema y por año, con un encabezamiento que es el nombre del tema solicitado y el año. A continuación aparece el título en minúscula seguido por los autores y a renglón aparte los demás datos del registro. Los trabajos no salen numerados. La salida tiene este formato para poder ser utilizada en la actualización de la MEMORIA del Centro. El punto 14 de dicha Memoria que es Artículos de Divulgación sale de seleccionar los temas 9, 10 y 11 para el año correspondiente a

la Memoria en curso.

En caso de listados formateados las salidas son enviadas al archivo TEMAÑO.TXT.

5.8 Listados por campo y por año

Este procedimiento es similar a los mencionados anteriormente, pero solicita primero al operador del sistema que seleccione un campo dentro de los que corresponden a publicaciones y lo hace a través de la siguiente pantalla:

IMPRESION POR CAMPO

-
- | | |
|-------------------------------|-------------------------|
| 1. PUBLICACIONES DEL EXTERIOR | 4. ANALES |
| 2. PROCEEDINGS DE CONGRESOS | 5. ENVIADOS A REVISTAS |
| 3. PUBLICACIONES NACIONALES | 6. ENVIADOS A CONGRESOS |
-

A continuación del campo solicita el año, el cual es validado.

Esta rutina permite sacar listados impresos por campo y por año, ordenados por tema en forma ascendente y no posibilita que salgan los números de registro. Tiene como encabezamiento el año y el tipo de campo seleccionado. A continuación sale el título del trabajo en minúscula, seguido por los autores y, a renglón aparte, sólo el contenido del campo solicitado. Tiene este formato para poder ser utilizado para la actualización de los puntos 12 y 13 de la MEMORIA del Centro. Para ello deben seleccionarse todos los campos para los años deseados.

En caso de listados con formato las salidas son enviadas al archivo CAMPOAÑO.TXT.

5.9 Listados por palabras claves

Este procedimiento es similar a los anteriores. Permite obtener listados impresos por palabras claves, las cuales deben ser ingresadas por el operador tras la petición del sistema.

Lo que ingresa el operador pueden ser palabras simples o compuestas, y es indistinto el ingreso en mayúscula o minúscula. El sistema toma la entrada como una "string" de caracteres y busca la ocurrencia exacta de ésta en el campo TITULO.

Este módulo permite ingresar todas las claves que se desee buscar; de no ser así debe ingresarse 0 para volver al MENU

PRINCIPAL.

El operador debe tratar de encontrar todas las ocurrencias o posibilidades de una palabra, por ej. si ingresara la palabra **pinturas** como clave, sólo son seleccionados los registros en los cuales aparezca la clave en plural, en cambio, si ingresara la clave **pintura** encontrará tanto la clave en plural como en singular. Si ingresara la clave **pint** encontraría más ocurrencias. Se tiene que tener en cuenta también que puede haber títulos en otros idiomas, por lo tanto debe ingresarse la clave correspondiente, por ejemplo **paint**.

Si se selecciona listado con formato las salidas son enviadas al archivo CLAVES.TXT.

5.10 Listados por nombres de temas

Esta rutina permite obtener un listado de los nombres de temas que existen en la Base de Datos. Se le pide al operador que ingrese una P, C o F, según quiera listado por pantalla, papel o enviarlo a un archivo de formato. Si se ingresa una P el sistema muestra en pantalla los nombres y queda a la espera que se presione cualquier tecla luego de la consulta, tras lo cual retornará al MENU DE IMPRESION. Si se ingresa una C envía la salida en forma automática a la impresora. Si se ingresa una F envía la salida al archivo NOMTEMA.TXT.

La Base de Datos desarrollada para el CIDEFINT cuenta con un total de 13 números de tema, que se mostrarán a continuación. Dicha cantidad, como así el nombre del tema considerado, puede ser modificado por el programador si el usuario del sistema lo sugiere, ya sea para agregar nuevos temas o cancelarlos.

Temas considerados:

01. ESTUDIOS SOBRE PROPIEDADES GENERALES DE PINTURAS BARNICES
02. ESTUDIOS SOBRE PINTURAS ANTICORROSIVAS
03. ESTUDIOS SOBRE PINTURAS ANTIINCRUSTANTES (ANTIFOULING)
04. ESTUDIOS SOBRE INCRUSTACIONES BIOLOGICAS
05. ESTUDIOS ELECTROQUIMICOS APLICADOS A PROBLEMAS DE CORROSION Y ANTICORROSION
06. PREPARACION DE SUPERFICIES Y APLICACION DE PINTURAS
07. ESTUDIOS POR QUIMICA ANALITICA INSTRUMENTAL DE PINTURAS Y PRODUCTOS RELACIONADOS
08. COMPUTACION
09. LIBROS, MANUALES Y MONOGRAFIAS
10. ARTICULOS DE DIVULGACION
11. NOTAS TECNICAS
12. TRABAJOS PRESENTADOS A SIMPOSIOS ORGANIZADOS POR EL LEMIT
13. VARIOS

5.11 Listados de títulos por temas

Este procedimiento es similar a los anteriores, pero permite obtener listados de todos los títulos existentes en la Base de Datos para un tema específico seleccionado por el operador. El listado sale ordenado en forma creciente por número de año. Como encabezamiento va el nombre correspondiente al tema seleccionado y al final del listado se indica el total de títulos correspondientes al tema requerido. En caso de seleccionarse listado con formato, el mismo es enviado al archivo TITULO.TXT.

5.12 Listado periódico por revista de mayor relevancia

Esta rutina permite obtener listados de los trabajos de investigación realizados durante el período de años elegido por el usuario del sistema.

En el listado salen los trabajos cuyo año de publicación en la revista de mayor importancia cae en el intervalo de tiempo pedido. Los campos que van del 4º al 9º (ver pantalla de ALTAS) corresponden al lugar donde se envían los trabajos y están colocados en un orden de prioridades; por lo tanto, el primer campo no vacío es el de la publicación de mayor relevancia. Si el año de este campo (que se encuentra al final del mismo) coincide con el pedido, el registro saldrá en el listado acompañado por los restantes campos cuyos años también coincidan con el pedido.

Esta rutina también tiene en cuenta los trabajos inéditos, es decir aquéllos que aún no se han publicado, y esto se detecta cuando los campos que van del 4º al 9º están vacíos, por lo tanto se toma como guía al campo MENOR_AÑO que contiene el año en que fue realizado el trabajo.

Al comenzar la impresión, cada vez que cambia el año, se produce un corte de control con salto de página y la impresión del encabezamiento para dicho año.

El objetivo de esta rutina es que pueda ser utilizada para anexar a la Memoria del Centro un Listado Anual de Publicaciones.

Se diferencia del LISTADO POR AÑOS en dos aspectos, uno es que este sólo permite obtener listados para un año y otro es que no tiene en cuenta el campo de mayor relevancia o prioridad; sólo le interesa que el año de algún campo coincida con el solicitado.

Cuando esta rutina comienza a ejecutarse, solicita al operador el ingreso del año a partir del cual comenzar la búsqueda de registros; el ingreso de 0 hace que el sistema retorne al MENU DE IMPRESION; caso contrario solicita el ingreso del año final. El ingreso de 0 provoca que el sistema retorne al

MENU DE IMPRESION. Una vez ingresados éstos, el sistema preguntará sobre el tipo de listado que se pretende obtener, continuo (C) o con formato (F). Según lo que se responda enviará la salida a papel o a un archivo de texto llamado PERIODO.TXT.

Si la Base de datos es grande, el proceso se hace muy lento pues ejecuta un loop para el período de años solicitado, recorriendo toda la Base de Datos, registro por registro, verificando que el año de la revista de mayor prioridad coincida con el año pedido y de ser esto así, que algún otro campo tenga el mismo año. Luego imprime, aparte del título y autores, los campos cuyos años coincidan con el solicitado, lo cual hace que el proceso sea lento.

5.13 Impresión de listados con formato

Esta rutina es un poco más compleja que las mencionadas anteriormente.

Permite transformar todos los archivos creados anteriormente cuando se seleccionó la opción listados con formato, en archivos legibles por un procesador de textos, en nuestro caso es el OLITEX, desde el cual se puede poner el formato que se quiera para la impresión, justificación, márgenes, resaltados, subrayados y todas las posibilidades que brinde el procesador de textos. Esto da la ventaja de poder usar los listados para la actualización y mantenimiento de la Memoria del Centro y de la curricula del personal, así como para otros fines.

Para poder realizar esto, el sistema pregunta si se quiere formatear al texto; por respuesta negativa volverá al MENU DE IMPRESION; por respuesta afirmativa el sistema accederá primero al programa OLIASC.EXE que permite la conversión del texto ASCII del DBASE III PLUS al formato del OLITEX. Se debe seleccionar aquí la opción 'ASCII to OLITEX', posicionándose con las flechas de movimiento del cursor y presionando ENTER. Luego pide que se ingrese el nombre del texto a convertir, seguido de su extensión, presionando a continuación ENTER. El nombre del texto debe ser uno de los siguientes (según lo que se pretenda imprimir) REGISTRO.TXT, TEMA.TXT, AÑO.TXT, AUTOR.TXT, TEMAUTOR.TXT, AUTORAÑO.TXT, TEMAÑO.TXT, CAMPOAÑO.TXT, CLAVES.TXT, NOMTEMA.TXT, TITULOS.TXT, PERIODO.TXT. Si no se ingresa uno de estos nombres el sistema produce un pitido y aparece algún mensaje de error en pantalla.

De ser correcto el ingreso muestra un **nombre de destino** que tiene extensión OTX, éste debe ser confirmado presionando ENTER (se puede modificar el nombre de destino, pero no la extensión). Comienza así a hacerse la conversión del archivo de extensión TXT en uno de extensión OTX. Cuando finaliza debe presionarse la

tecla END.

Tras esta operación se accede al procesador de texto OLITEX.EXE, el cual permite dar formato e imprimir los listados. Al ingresar al OLITEX aparece una pantalla que dice "press enter to olit"; presionar ENTER y aparecerá el menú principal del OLIT. Deberá presionarse la tecla ESC para retornar al sistema o seleccionarse la opción "crear/modificar/imprimir" que permite la edición del texto. Para ello posicionarse con la teclas de movimiento del cursor y presionar ENTER. A continuación se debe ingresar el nombre de alguno de los siguientes archivos: REGISTRO, TEMA, AÑO, AUTOR, TEMAUTOR, AUTORAÑO, TEMAÑO, CAMPOAÑO, CLAVES, NOMTEMA, TITULOS, PERIODO (sin extensión) y presionar nuevamente ENTER. Aparecerá el siguiente comentario "asciiascii", que puede modificarse o confirmarse presionando ENTER.

Después de esto aparece el texto seleccionado; de no ser así se cometió algún error. Salir e ingresar nuevamente a la impresión con formato.

A continuación se mostrarán sólo algunas de las teclas más usadas en el Procesador de Texto OLIT:

Teclas usadas en el procesador de textos OLIT:

ESC F Para imprimir.
ESC J Para justificar.
ESC L Para dar formato al texto.
ESC S Para grabar el texto y los cambios hechos; se puede cambiar el nombre del archivo si desea guardar otra copia del texto.
ESC Q Para abandonar el texto sin grabarlo.

Para más datos consultar el Manual del Usuario del OLITEX.

Después de esto el sistema retornará para preguntar si se quiere obtener otro listado con formato.

6. ACCESO AL DBASE III PLUS

Al seleccionarse esta opción el sistema accederá al menú del ayudante del DBASE III PLUS, desde el cual se pueden hacer otras operaciones no contempladas en el SISTEMA BIBLIOTECARIO. Para más detalles consultar el Manual del DBASE III PLUS.

Para retornar al SISTEMA BIBLIOTECARIO presionar ESC y se ingresará automáticamente al MENU PRINCIPAL.

7. BACKUP

Esta opción hace que el sistema guarde copias de la Base de Datos BIBLIOTE.DBF en el file BICOPIA.DBF y del archivo índice TEMA-AÑO.NDX en el file TEANCOFY.NDX.

Esta opción debe ser seleccionada al finalizar la sesión del SISTEMA BIBLIOTECARIO. Si la Base de Datos es grande, el proceso de copia puede ser lento; por esta razón se recomienda realizarlo semanalmente, aunque queda a criterio del operador la frecuencia del mismo. El "backup" se realiza para mantener una copia actualizada de la Base de Datos, con la cual se puede recuperar el sistema ante una caída del mismo o la pérdida involuntaria de datos.

En caso de que esto suceda debe ingresarse al menú del Ayudante del DBASE III PLUS a través de la opción 6 del MENU PRINCIPAL y realizar las operaciones necesarias, ante dudas consultar a un operador capacitado o recurrir al Manual del DBASE III PLUS.

8. REINDEXACION DE LA BASE DE DATOS

Este proceso debe ejecutarse con el fin de mantener ordenada la Base de datos por tema y por año en forma ascendente.

Mantener el ordenamiento es importante a los efectos de agilizar las consultas, pero resulta fundamental para la obtención de informes impresos. Por lo tanto, antes de obtener los listados el operador debe correr esta rutina seleccionando la opción 8 del MENU PRINCIPAL.

Así el sistema comenzará a reordenar la Base de Datos; al finalizar retornará al MENU PRINCIPAL posibilitando que el usuario seleccione una nueva opción.

9. FIN

Como es obvio permite abandonar el SISTEMA BIBLIOTECARIO y retornar al punto indicativo del DBASE III PLUS. Si se desea salir del mismo escribir QUIT y presionar ENTER.

Si se quiere apagar la máquina deberá hacer la operación inversa al arranque del sistema, primero apagar la computadora e impresora y por último el estabilizador (si se lo emplea).

INCONVENIENTES QUE SE PUEDEN PRODUCIR

Pérdida de datos

Para solucionar esto usar la orden COPY desde el punto indicativo o desde el menú del ayudante para copiar los archivos de "backup" BICOPIA.DBF y TEANCOPY.NDX en los archivos BIBLIOTE.DBF y TEMA-AÑO.NDX respectivamente. Tras esta operación se habrán recuperado los datos a la fecha del último "backup".

Pérdida de pantallas

Si se perdió alguna de las pantallas VIDEO1.FMT, VIDEO1.SCR o VIDEO2.FMT, VIDEO2.SCR, copiar cualquiera de ellas en la otra ya que son muy similares; una difiere de la otra en el comentario final que dice: "Presione (ESC) para salir" para VIDEO1 o "Presione (CTRL END) para grabar, (ESC) para salir" para VIDEO2, ambas en recuadro. Es importante copiar las dos extensiones SCR y FMT (sin mezclarlas) pues de lo contrario dará error al tratar de usar una pantalla de entrada de datos.

Pérdida de programas

Si se perdió alguno de los programas MENU.PRG o UNION2.PRG están las correspondientes copias en MENU.OTX y UNION2.OTX, los cuales deben ser convertidos a extensión PRG haciendo uso del utilitario OLIASC.EXE que provee el Procesador de Texto OLITEX.EXE u otro que se utilice.

Modificación de la estructura de la Base de datos

La modificación de la Base de datos debe ser realizada por un operador capacitado para evitar errores que pueden ser fatales. Son varias la modificaciones que pueden realizarse como ser: agregar o suprimir campos, cambiar la longitud de los mismos, pero lo que nunca debe realizarse es cambiar el nombre o el tipo de un campo.

Tanto el operador como el programador deben tener en cuenta que por razones estéticas los nombres de campos que aparecen en la Guía del Usuario con Ñ van con N. Esto es así, pues el DBASE III PLUS no permite la utilización de la letra Ñ en la creación de la Base de Datos.

Para más detalles sobre modificación de la estructura de la base de datos consultar el Manual del Dbase III Plus.

Modificación de programas

Si se quiere modificar algún programa, debe recordarse que ello se hace en el archivo de extensión OTX desde el procesador de texto OLIT, pero no en la correspondiente copia de extensión PRG; por lo tanto, lo que debe hacerse es entrar al OLIASC.EXE, seleccionar la opción "olit to asccli", poner como nombre fuente MENU.OTX o UNION2.OTX, presionar ENTER, poner en el destino MENU.PRG o UNION2.PRG y presionar ENTER (recordar que OLIT, OLIASC y estos archivos están en el subdirectorío DBASEPLUS). Luego de terminada esta operación se está en condiciones de correr el sistema modificado.

Esta operación debe realizarse porque el DBASE III PLUS ejecuta los programas que tienen extensión PRG y no los de extensión OTX.

Por razones estéticas al confeccionar la Guía del Usuario se colocó en los nombres de procedimientos y archivos la letra Ñ en lugar de la letra N.

RUTINAS COMPARTIDAS POR DISTINTOS PROCEDIMIENTOS DEL SISTEMA

Procedimiento CABECERA

Esta rutina imprime el título o nombre del tema correspondiente al número de tema que fuera ingresado por el operador.

Este procedimiento es invocado por varias rutinas del sistema.

Procedimiento PANTALLA

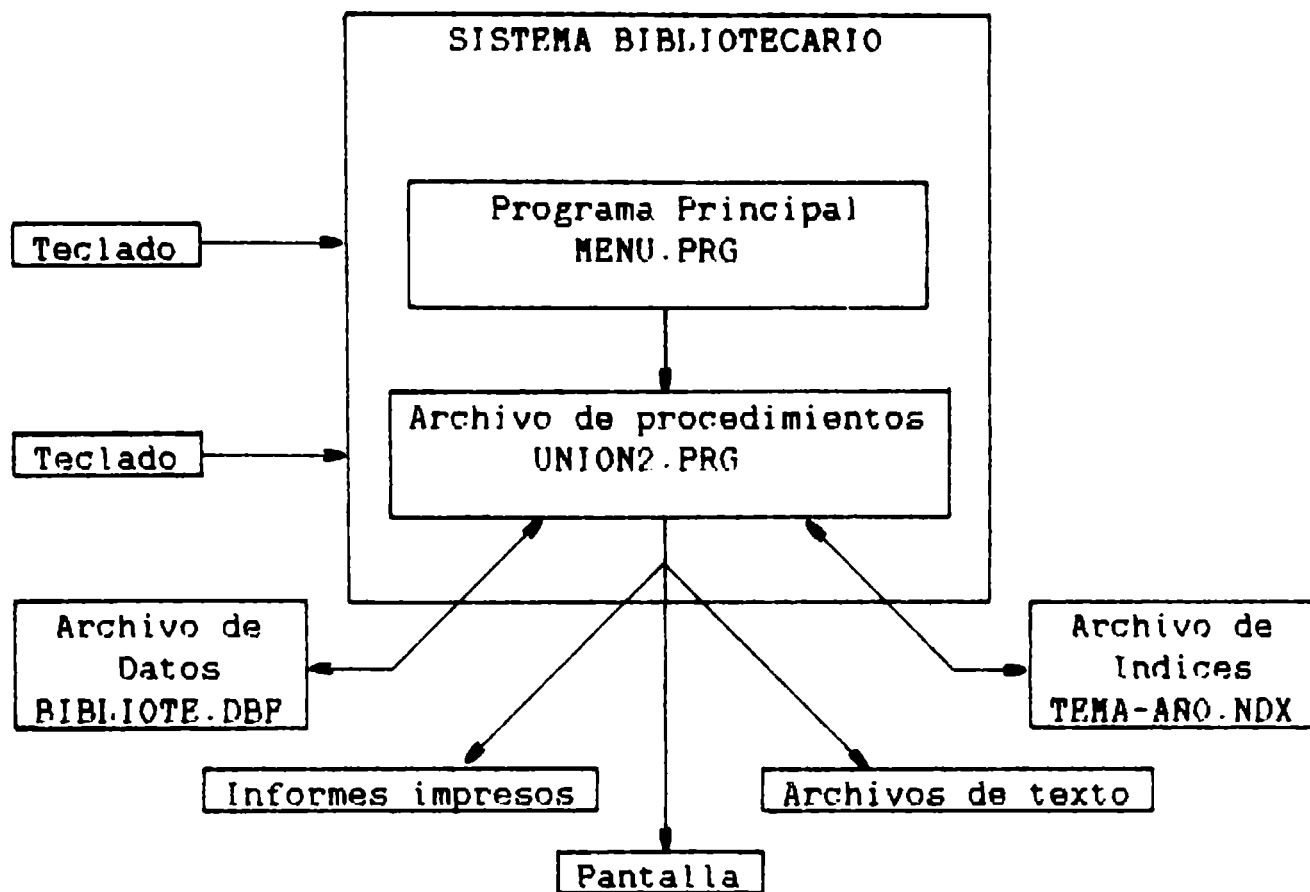
Esta rutina es invocada por los procedimientos de CONSULTA, y muestra el contenido del registro seleccionado por el operador del sistema.

Procedimiento IMPRESION

Al ser invocada esta rutina por los procedimientos de IMPRESION DE INFORMES envía, según lo que se haya seleccionado, a papel o a un archivo de texto los campos no vacíos de los registros.

ANEXO I

ESQUEMA GENERAL



PROGRAMAS (2)

MENU.PRG
UNION2.PRG

RUTINAS (29)

BIBLIOAL	IMPRREG
BIBLIOBA	IMPRTEMA
BIBLIOBO	IMPRAÑO
BIBLIOMO	IMPRAUTO
BIBLIOIM	IMPRTEAU
BIBLIOBO	IMPRAUAN
BIBLIORE	IMPRTEAN
CONSREG	IMPRCAAN
CONSTEMA	IMPRCLAV
CONSAÑO	IMPRNOTE
CONSAUTO	IMPRITIT
CONSTEAU	IMPRPERI
CONSAUAN	IMPRFORM
CABECERA	PANTALLA
	IMPRESION

PANTALLAS

VIDEO1.SCR	VIDEO1.FMT
VIDEO2.SCR	VIDEO2.FMT

PANTALLA VIDEO1

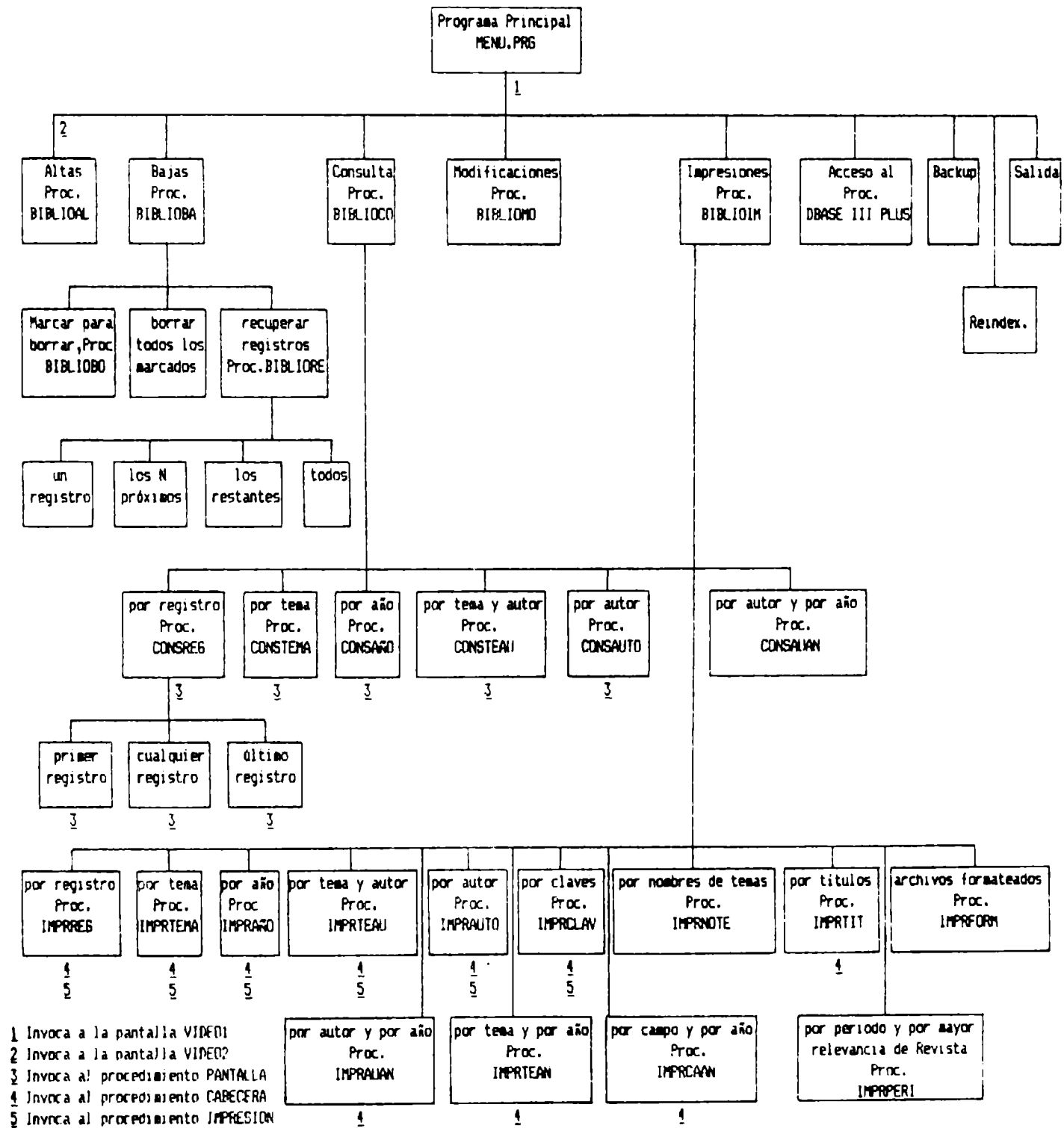
BASE DE DATOS DE TRABAJOS REALIZADOS POR PERSONAL DEL CIDEPINT	
TEMA N°:	99
TITULO:	XX
AUTORES:	XX
PUB. EN EXT:	XX
PROC. CONG:	XX
PUB. NAC:	XX
ANALES:	XX
ENV. REV:	XX
ENV. CONG:	XX
MEJOR AÑO:	9999
PRESIONE (ESC) PARA SALIR	

PANTALLA VIDEO2

BASE DE DATOS DE TRABAJOS REALIZADOS POR PERSONAL DEL CIDEPINT	
TEMA N°:	99
TITULO:	XX
AUTORES:	XX
PUB. EN EXT:	XX
PROC. CONG:	XX
PUB. NAC:	XX
ANALES:	XX
ENV. REV:	XX
ENV. CONG:	XX
MEJOR AÑO:	9999
PRESIONE CTRL END PARA GRABAR, ESC PARA SALIR.	

9: Indica que permite ingresar dígitos y signos.
 X: Indica que permite ingresar cualquier caracter.

DISEÑO DEL SISTEMA BIBLIOTECARIO



ANEXO II

RECOMENDACIONES ADICIONALES PARA EL USUARIO

1. No deben existir registros distintos para un mismo trabajo; aunque el título difiera según donde se publicó, se deben agrupar los datos bajo un sólo título a los efectos de unificar la información. Para ello seleccionar el título correspondiente a la revista de mayor relevancia.
2. Si un trabajo es inédito (no fué publicado) colocar al final del título la palabra "Inédito", completar el campo AUTORES y MENOR_AÑO. Los restantes campos del registro deben quedar en blanco.
3. Si el trabajo fué enviado solamente a un Congreso y no está publicado en ningún lugar, no debe ser ingresado en la Base de Datos.
4. Una vez que un trabajo enviado a Congreso ha sido publicado, cambiarlo al campo PROCEEDINGS. De ser necesario, actualizar el año y el título. No debe colocarse la duración del mismo, solamente el año.
5. Una vez que un trabajo enviado a revistas nacionales o de difusión internacional es publicado, cambiarlo al campo correspondiente. El resto es igual a lo mencionado anteriormente.
6. Cuando un trabajo pasa de remitido a aceptado para su publicación, si bien no cambia de campo, se puede llegar a modificar la fecha; si no la actualiza podrá alterar el ordenamiento en la Base de Datos.
7. Los trabajos del CIDEPIINT citados por otros autores en sus comunicaciones no deben ser ingresados en la Base de Datos.
8. Los campos que van del cuarto al noveno deben terminar siempre con el año seguido de un punto. Esta regla es utilizada por el programa para posibilitar las consultas e impresiones por año; por lo tanto, debe tenerse en cuenta en los ingresos y modificaciones.
9. Los nombres de los campos y archivos que tienen una Ñ en esta guía en realidad van con N, lo mismo sucede con el separador (-) que debe ser reemplazado por el símbolo de subrayado (_).

AGRADECIMIENTOS

La autora de este trabajo agradece a la Comisión de Investigaciones Científicas de la Pcia. de Buenos Aires por el apoyo económico brindado.

INDUSTRIA DE LA PINTURA Y AFINES

V. Rascio* y J.J. Caprari**

TEMAS	Pág.
Introducción	XCII
0.1 Situación del sector desde 1984 a la actualidad	XCII
0.2 Definición de subsectores	XCIII
0.3 Recursos y materias primas empleadas	XCVII
0.4 Preservación del recurso natural	XCIX
0.5 Demanda nacional. Consumo interno según usos finales	XCIX
0.6 Comercio exterior: importaciones y exportaciones	C
0.7 Mecanismos de recuperación de materias primas	C
0.8 Interacción sector industrial-sector científico	C
0.9 Desarrollo	CI
10. Infraestructura	CII
11. Todo tipo de material relacionado con el procesamiento de las materias primas	CII
12. Mecanismos de procesamiento	CIII
13. Consumo energético involucrado en los procesos	CIII
14. Contaminación ambiental producida por los procesos industriales	CIII
15. Procesos de degradación y deterioro	CIV
16. Mecanismos de control de calidad	CVII
17. Normalización	CVII
18. Desarrollo, importación y adaptación de tecnología	CX
19. Relaciones internacionales	CX
20. Conclusiones	CX
Anexo I – Estadísticas	CXII
Anexo II – Normas IRAM	CXV
Anexo III – Especificaciones CIDEPINT	CXIX

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

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

INTRODUCCION

El presente documento fue preparado en noviembre de 1990 a requerimiento de la Secretaría de Ciencia y Tecnología, con la finalidad de elaborar un Programa Nacional de Ciencia y Tecnología de Materiales.

En el mismo se incluyen los antecedentes que ha podido reunir el CIDEPINT sobre la Industria de la Pintura y Afines y ha sido elaborado con la inestimable colaboración de la Cámara de la Industria de la Pintura, cuya gentileza se agradece.

Es obvio que el mismo no constituye un documento exhaustivo sobre el tema, aunque se hace notar que la elevación a la SECYT incluye siete anexos sobre: estadísticas del INDEC, infraestructura del CIDEPINT, toxicidad y riesgos en relación con la elaboración y empleo de las pinturas, control de calidad de pinturas, normas IRAM existentes, normas elaboradas por el CIDEPINT para la Armada Argentina y listado de fabricantes, aplicadores y usuarios importantes. De estos anexos se agregan en esta nota sólo el primero y los relacionados con normalización; los restantes han sido incluidos en publicaciones del Centro distribuidas oportunamente al sector productivo e institutos relacionados con la temática de corrosión y protección.

SECTOR PINTURAS, BARNICES Y MATERIALES AFINES

1. SITUACION DEL SECTOR DESDE 1984 A LA ACTUALIDAD

Desde 1984 al presente y en lo que se refiere a la **producción y demanda global** de pinturas y recubrimientos se observa un bajo nivel promedio, con acentuación de la caída en el año 1985 y en 1990. Las cifras estadísticas de la producción en miles de kg, para el quinquenio 1984/88, distribuidas según usos finales son:

AÑO	CONSTRUCCION Y USO DOMESTICO	AUTOMOTORES	INDUSTRIA Y OTROS	TOTAL
1984	94.230,00	12.037,7	28.955,4	123.185,4
1985	81.800,60	7.303,1	21.917,9	103.718,5
1986	93.999,5	8.775,4	27.124,6	121.124,1
1987	94.881,7	9.401,8	28.180,2	123.061,9
1988	93.967,1	9.632,4	32.934,8	126.901,9

La misma serie histórica reconoce como el mejor año a 1979, en el que se alcanzó un total de 153.228,9 Ton., mientras que para el período en curso se estiman valores análogos o aún inferiores a los de 1985.

Dos **empresas grandes** tienen el 50-60 % de la producción, existiendo además alrededor de 10 empresas medianas y cincuenta empresas pequeñas.

En algunos casos se efectúan desarrollos tecnológicos propios y en otros se adquiere tecnología en el exterior.

2. DEFINICION DE SUBSECTORES

a) Construcciones Civiles

Terminaciones

Esmaltes Sintéticos brillantes
Esmaltes Sintéticos Semimate Interior
Esmaltes Sintéticos Mate Interior
Esmaltes Sintéticos Aluminio
Esmaltes Sintéticos Alta Temperatura

Barnices

Barniz Sintético
Barniz Sintético con poliuretano
Barniz Sintético con absorbedor U.V.
Barniz Sintético mate para interiores
Barniz sintético mate con tonalidad para interior
Impregnantes para madera

Látex

Látex para exteriores
Látex para interiores
Látex para interior antihongo
Látex para cielorrasos
Látex brillante para exteriores

Pinturas Sintéticas Mate

Sintética mate para exteriores
Sintética mate para interiores

Imprimación al solvente

Imprimación para herrería de obra
Imprimación anticorrosiva
Imprimación selladora para superficies absorbentes
Imprimación fijadora para superficies flojas
Fondo anticorrosivo

Imprimaciones al agua

Imprimación fijadora universal
Imprimación selladora universal
Imprimación para herrería de obra
Imprimación anticorrosiva
Fondo anticorrosivo

Pinturas varias

Pintura mate para pizarrones
Pintura para piletas de natación
Pintura para señalización de carreteras
Pintura reflectante para carteles de señalización
Pintura fluorescente para demarcación de obstáculos aéreos

Auxiliares

Entonadores universales
Enduido plástico al agua para interiores
Enduido plástico al agua para exteriores
Líquido fungicida
Disolvente universal para soplete
Disolvente para piletas de natación
Tapagoteras sellador transparente

b) Marina

Pretratamientos y Shop-primers

Wash primer vinílico
Shop primers
Imprimación anticorrosiva epoxídica

Fondos anticorrosivos

Fondo de caucho clorado
Fondo vinílico
Fondo convencional
Fondo epoxídico
Fondo epoxibituminoso

Pinturas intermedias

Intermedia de caucho clorado
Intermedia vinílica
Intermedia para esquemas convencionales
Intermedia para sellado fondos bituminosos

Pintura para franja variable de flotación

Pintura convencional
Pintura caucho clorado
Pintura vinílica
Pintura epoxídica

Terminaciones para casco y superestructura

Terminaciones convencionales
Terminaciones vinílica
Terminaciones caucho clorado
Esmaltes epoxídicos
Esmaltes poliuretánicos

Pinturas antiincrustantes

Pinturas convencionales
Pinturas vinílicas y de caucho clorado
Pinturas "self polishing" (autopulimentables)

Pinturas para cubiertas

Pinturas convencionales
Pinturas especiales
Pintura antideslizante para zona de tránsito
Pintura antideslizante para cubierta de vuelo

Pinturas para tanques y bodegas

Esmalte epoxi alta resistencia química
Esmalte epoxi alta resistencia química sin solvente
Esmalte poliuretánico sanitario sin solvente para transporte de alimentos

Disolventes

Disolventes para pinturas convencionales
Disolventes para Wash Primer y Shop Primer
Disolventes para pinturas epoxídicas
Disolventes para pinturas vinílicas
Disolventes para caucho clorado
Disolventes para poliuretanos

c) Industria

Terminaciones

Esmalte sintético industrial para mantenimiento
Esmalte sintético martillado
Esmalte sintético para soplete

Barniz sintético horneable
Esmalte sintético horneable
Esmalte en polvo para electrodomésticos

Imprimaciones y antióxidos

Imprimación sintética con inhibidores
Fondo sintético anticorrosivo
Imprimación anticorrosiva uso industrial
Masilla sintética horno y aire
Masilla al aguarrás
Wash primer industrial

Auxiliares

Aditivos texturantes para martillado
Desoxidante-fosfatizante
Disolventes para sintético

Productos para madera

Laca nitrocelulósica brillante
Laca nitrocelulósica mate
Sellador nitrocelulósico

Revestimientos epoxídicos

Fondo bituminoso
Fondo anticorrosivo
Agentes de curado
Agentes activadores y acelerantes

d) Automotores

Terminaciones

Laca base nitrocelulósica
Laca nitrocelulósica
Laca base universal
Laca universal satinada
Laca base acrílica

Fondos

Masilla universal
Antióxido universal
Impresión antióxida universal

Auxiliares

Protector para subcarrocerías base acuosa y base solvente
Entonadores universales para laca base
Entonadores para laca acrílica
Pasta para pulir
Lustre para automóviles
Lava lustre para automóviles
Cera para automóviles

Disolventes

Thinner Universal
Thinner para bicapa

Otros

Pinturas para cataforesis

3. RECURSOS Y MATERIAS PRIMAS EMPLEADAS

Las pinturas están constituidas por tres componentes fundamentales: el **pigmento**, el **ligante** y los **disolventes** y **diluyentes**.

El **pigmento** es un sólido finamente dividido, que se mantiene dispersado en forma estable en el seno de la masa total y que proporciona a la película su color característico, poder cubritivo, resistencia a la intemperie y, eventualmente, propiedades anticorrosivas u otras específicas.

El **ligante** es la sustancia formadora de la película y responsable de la transformación de líquido a sólido que tiene lugar cuando la pintura es extendida en forma de capa fina; puede ser un aceite, una resina o un barniz.

Los **disolventes** que se incorporan a una formulación tienen por función disolver el aceite, la resina o el barniz, posibilitando así el proceso de elaboración. Los **diluyentes**, que no actúan como disolventes del material polimérico, permiten diluir el producto, reduciendo costos de fabricación y facilitando la aplicación.

Las pinturas incluyen además en su formulación componentes menores o **aditivos**, con funciones específicas: **secantes**, destinados a acelerar el proceso de secado; **plastificantes**, para mejorar la flexibilidad de la película; **espesantes**, para aumentar la viscosidad, etc.

Un producto no pigmentado se denomina barniz y proporciona una cubierta transparente, actuando también como protector de la superficie de base. Se emplea fundamentalmente para el recubrimiento de la madera en interiores y exteriores. La resistencia de una cubierta no pigmentada es menor que la de una pigmentada, por su sensibilidad a la acción de la radiación ultravioleta de la luz solar.

Las **características de la pintura** deben ser tales que permitan su fácil aplicación con pincel o con rodillo, pudiendo ser diluida para el pintado con soplete. La película deberá secar dentro de los lapsos establecidos en las respectivas especificaciones.

Tendrá **buena estabilidad**, en condiciones normales de almacenamiento, manteniendo sus características durante lapsos no inferiores a un año. Todo asentamiento del pigmento podrá ser reincorporado fácilmente por agitación con espátula o con cualquier otro instrumento adecuado, debiéndose desechar los productos que muestren alteraciones pronunciadas, lo que es índice de reacciones químicas producidas con posterioridad al proceso de fabricación (por ejemplo la reacción entre un pigmento básico y un ligante ácido, que produce espesamiento o aumento de viscosidad).

Los pigmentos que se emplean en la elaboración de pintura deben tener buena estabilidad a la luz aún cuando el producto se destine a interiores. El vehículo deberá proporcionar una película de adecuada flexibilidad y adhesividad, para asegurar larga vida útil y buen poder protector.

Las pinturas pueden ser **clasificadas**:

a) **Según el ligante**

- Pinturas al aceite
- Pinturas oleorresinosas
- Esmaltes alquídicos
- Pinturas fenólicas
- Pinturas bituminosas
- Pinturas de caucho clorado
- Pinturas vinílicas
- Pinturas poliuretánicas
- Pinturas epoxídicas
- Pinturas emulsionadas

b) **Según el tipo de secado**

- Pinturas que secan por evaporación de los disolventes y diluyentes
- Pinturas que secan al aire
- Pinturas que secan por reacción química

c) **Según el espesor de película que proporcionan**

- Pinturas convencionales (no tixotrópicas), de bajo o medio espesor
- Pinturas tixotrópicas, de alto espesor

d) **Según su propiedad más importante**

- Shop-primers, "prefabrication primers" o imprimaciones de protección temporaria
- "Wash-primers" o imprimaciones de lavado
- Pinturas anticorrosivas o fondos anticorrosivos
- Pinturas intermedias
- Pinturas de terminación

e) Según el brillo de la película

Pinturas brillantes
Pinturas semi-mate
Pintura mate

Normalmente en la práctica se emplea un **sistema de pinturas**. Se denomina así al conjunto de capas de diferente naturaleza que, complementándose entre sí, protegen un sustrato de la acción del medio agresivo.

El sistema más simple está constituido por un fondo anticorrosivo (una o dos capas), directamente en contacto con el metal, y una pintura de terminación (también una o dos capas), destinada a evitar el deterioro de la pintura de base.

Sistemas más complejos pueden incluir un "shop-primer", si se ha empleado este producto durante la construcción de la estructura o un "wash-primer" si se ha granallado o arenado la superficie metálica y se ha aplicado luego este tipo de pretratamiento.

Una condición importante que en general debe cumplirse es que todas las capas del sistema mencionado correspondan a pinturas elaboradas con el mismo tipo de ligante (al aceite, alquídico, fenólico, caucho clorado, vinílico); ello asegura buena adhesión entre las diferentes capas (sistema homogéneo). En el caso de sistemas heterogéneos (pinturas con diferente tipo de ligante), deberá establecerse previamente la compatibilidad y adhesión entre las distintas capas.

En función de lo expuesto no se incursiona en detalle en el tema **materias primas empleadas**, pero puede señalarse que las mismas incluyen:

Pigmentos opacos y extendedores
Aceites y resinas diversas (formadores de película)
Plastificantes
Secantes
Disolventes
Aditivos diversos (con funciones específicas)

4. PRESERVACION DEL RECURSO NATURAL

No se posee información que permita cuantificar este aspecto.

5. DEMANDA NACIONAL. CONSUMO INTERNO SEGUN USOS FINALES

El perfil del consumo interno responde al siguiente esquema:

Productos para Hogar y Construcciones	72-78%
Productos para Automotores	8-10%
Productos para Industria	20-22%

Lo expuesto corresponde a información proporcionada por la Cámara de la Industria de la Pintura.

Datos del Instituto Nacional de Estadística y Censos se incluyen en el **ANEXO I**.

6. COMERCIO EXTERIOR: IMPORTACIONES Y EXPORTACIONES

Las corrientes de comercio internacional en pintura, en el caso de la Argentina, tanto en lo relativo a importación como en el caso de exportación, son irrelevantes.

Sin embargo es posible considerar tres casos que se encuentran en la industria, según las diferentes modalidades de trabajo.

Exportaciones directas

Con respecto al producto terminado, se exporta a países limítrofes, cuyo nivel tecnológico es inferior en general al que cuentan las industrias de nuestro país. Las exportaciones están constituidas fundamentalmente por productos de alta tecnología que no se producen en dichos países, ya que la industria de la pintura sólo se instala en países con industrialización incipiente.

Exportaciones de intercambio

Realizadas por fábricas pertenecientes a firmas multinacionales e instaladas en diferentes países. Se realizan para proveer de productos que no se elaboran en el país al que se exportan o cuyos precios relativos de producción son menores en el país de origen. Generalmente no ingresan divisas sino que se hace a cambio de otros productos elaborados en el país receptor.

Exportaciones por patentes

Son parte de un sistema de comercialización mundial por el cual la firma que provee la licencia asegura a los usuarios de sus productos la obtención de los mismos en cualquier lugar del mundo (p.ej. si se carena un barco en Brasil y el representante para América Latina está en Argentina, provee las pinturas correspondientes al esquema de pintado original de ese barco, exportando los productos).

7. MECANISMOS DE RECUPERACION DE MATERIAS PRIMAS

No se conoce su existencia y se estima que no corresponde este punto para el sector.

8. INTERACCION SECTOR INDUSTRIAL-SECTOR CIENTIFICO

a) Temas relacionados con pinturas

Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI), Capital Federal y Parque Tecnológico Migueletes.

CIDEPINT, Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas, La Plata.

CITEFA, Departamento Corrosión, Villa Martelli.

b) Temas relacionados con corrosión

Comisión Nacional de Energía Atómica (Departamento Materiales), Capital Federal.

Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Secciones Corrosión y Corrosión Microbiológica, La Plata.

CITEFA, Departamento Corrosión, Villa Martelli.

Universidad del Noroeste, Laboratorio de Corrosión, Misiones.

Dirección de Asesoramiento Técnico (DAT), Rosario.

Instituto de Tecnología de Materiales (INTEMA), Mar del Plata.

Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI), Capital Federal y Parque Tecnológico Migueletes.

Universidad Nacional del Sur, Laboratorio de Ingeniería Electroquímica, Bahía Blanca.

CIDEPINT, Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas, La Plata.

9. DESARROLLO

a) Servicios calificados que se prestan en los diversos organismos citados

Estudios y asesoramiento sobre problemas de corrosión de materiales en contacto con medios agresivos.

Estudios y asesoramiento sobre protección de los mencionados materiales por medio de cubiertas orgánicas (pinturas), inorgánicas (silicatos), o metálicas (galvanizado, cromado, niquelado).

Estudios sobre protección de metales, maderas, hormigones, plásticos, etc., empleados en estructuras de edificios, puentes, diques, instalaciones industriales, instalaciones navales, etc.

Estudio de medios agresivos.

Asesoramiento sobre diseño de estructuras y selección de los materiales a utilizar.

Diseño de esquemas de protección de acuerdo a las diferentes condiciones de servicio.

Formulación de recubrimientos para protección de superficies y estructuras.

Suministro de información sobre tecnología de preparación de superficies metálicas y no metálicas.

Estudio de operaciones y procesos involucrados en la preparación de pinturas y revestimientos protectores.

Preparación, a requerimiento de usuarios, de pinturas en escala de laboratorio o de planta piloto.

Estudios sobre procesos de corrosión.

Estudios sobre temas de corrosión microbiológica.

Resistencia a la intemperie de pinturas en diferentes condiciones

ambientales.

Normalización, en casos especiales no cubiertos por IRAM.

Formación y perfeccionamiento de personal científico calificado.

Transferencia de conocimientos a la industria, organismos estatales, universidades, etc., a través del dictado de conferencias, cursos, etc.

b) Servicios no calificados

Control de calidad para la industria de pinturas (pigmentos, aceites, resinas, aditivos, etc.).

Control de calidad de pinturas, barnices y materiales para revestimiento, a requerimiento de fabricantes o usuarios.

Ensayos de resistencia a agentes corrosivos o de envejecimiento acelerado.

Control de calidad de materiales para señalización vial.

Suministro de documentación.

Análisis de metales.

c) Desarrollo científico-tecnológico

Formulación de productos

Tecnología de elaboración

d) Formación de recursos humanos

Capacitación de investigadores (carreras CIC y CONICET)

Capacitación de profesionales y técnicos

Capacitación de becarios

Cursos

Conferencias

10. INFRAESTRUCTURA NACIONAL DISPONIBLE

En lo concerniente al **Sector Productivo** la infraestructura nacional disponible puede conceptuarse como actualizada en cuanto a la tecnología de las maquinarias y equipos componentes del parque industrial, y excedentaria desde la óptica de la capacidad instalada frente a la demanda.

En relación con el **Sector Científico-Tecnológico**, en la Memoria del CIDEPINT, año 1989, se incluye la **infraestructura** y el **equipamiento** existente en el Centro.

Corresponde mencionar que en los últimos 7 años (1983-90) no se ha recibido equipamiento importante en el sistema científico, por lo que hay un significativo atraso con respecto a los países desarrollados.

11. TODO TIPO DE MATERIAL RELACIONADO CON EL PROCESAMIENTO DE LAS MATERIAS PRIMAS

La pregunta que corresponde a este punto no tiene sentido contestarla pues sería necesario incluir una enorme cantidad de información

bibliográfica.

12. MECANISMOS DE PROCESAMIENTO

Procesamiento de aceites secantes: standoils (aceites polimerizados), isomerización, esterificación, etc.

Polimerización de monómeros.

Dispersión de resinas.

Elaboración de barnices.

Dilución de barnices.

Preparación de emulsiones.

Pinturas en polvo.

Dispersión de pigmentos en un vehículo

 Molinos de bolas de acero o de porcelana

 Molinos continuos

 Dispersores de alta velocidad

Envasado del producto final.

13. CONSUMO ENERGETICO INVOLUCRADO EN LOS PROCESOS

En orden a consumos energéticos puede estimarse entre 0,05 y 0,06 kwh/kg el de electricidad y en 0,017 m³/kg el de gas natural, siendo naturalmente variables estos parámetros promedio de planta a planta.

14. CONTAMINACION AMBIENTAL PRODUCIDA POR LOS PROCESOS INDUSTRIALES

La fabricación de pinturas involucra una amplia gama de materias primas, semi-elaborados y productos finales de diferentes características (polvos, líquidos volátiles y poco viscosos, líquidos viscosos en solventes orgánicos, monómeros, emulsiones, etc.), que deben ser almacenados, manipulados, transportados y procesados. Esto obliga a adoptar diversas medidas de seguridad y protección del medio ambiente, desde instrucciones contenidas en "Manuales de Almacenamiento y Manipuleo de Materiales Peligrosos", hasta la instalación de "Lavadores de Gases", "colectores de polvo" y otras "trampas" destinadas a evitar emisiones a la atmósfera. También se efectúan tratamientos de efluentes líquidos en plantas específicas para tales fines.

Las resinas o ligantes se elaboran en general por proceso "solvent cook" con condensadores de reflujo, con escasas o nulas emisiones al ambiente.

En esencia puede afirmarse que existe una real concientización sobre este tema y un gran número de medidas precautorias han sido y son adoptadas constantemente como consecuencia de tal toma de conciencia.

Este tema ha sido tratado exhaustivamente en el trabajo "Toxicidad y riesgo en la industria de la pintura; prevención y medidas de seguridad", por C.A. Giúdice y B. del Amo, publicado en CIDEPINT-Anales, 2, 193-223, 1986.

15. PROCESOS DE DEGRADACION Y DETERIORO

Es importante señalar que se entiende por **corrosión** el ataque destructivo de un material (p. ej. un metal), por reacción química o electroquímica con el medio que lo rodea.

El deterioro producido por medios mecánicos o físicos no se define como corrosión, sino que en esos casos se habla de erosión, abrasión, etc., aunque es necesario remarcar que frecuentemente el ataque químico o electroquímico va acompañado por la aparición de daños físicos (corrosión-erosión, corrosión-fricción, etc.).

Dado que el proceso de corrosión implica **reacciones de alto grado de complejidad**, para interpretarlas son necesarios ciertos conocimientos básicos sobre el tema. Un conocimiento adecuado del problema permite adoptar la solución más apropiada y económica para contrarrestarlo.

Las **consecuencias económicas** que provoca la corrosión son de real significación. Se ha precisado que el costo total, considerando las pérdidas directas e indirectas y los costos resultantes de las medidas anticorrosivas asciende, en los países de gran desarrollo industrial, alrededor del 3,5 % del producto bruto nacional.

Prosiguiendo con estas consideraciones económicas, el progresivo agotamiento de algunos recursos naturales (minerales de hierro, de cromo, de níquel, etc.) es otro factor que fundamenta los estudios que se realizan en forma permanente en el campo de la corrosión y anticorrosión.

El proyectista o constructor de una determinada obra necesita respuesta a las siguientes preguntas: ¿existe peligro de corrosión?, ¿cómo pueden evitarse los procesos de corrosión?, y, ¿cuánto costará una protección adecuada?

En primer lugar es necesario considerar qué tipo de armadura o pieza es susceptible de corroerse ya que, por ejemplo, puede admitirse que ciertas estructuras metálicas pierdan hasta un cincuenta por ciento de su espesor o diámetro original antes que exista peligro de pérdida de resistencia, o que un elemento dado pueda corroerse con una velocidad de 0,15 a 0,20 mm por año sin que ello signifique un problema desde el punto de vista del uso. Por otra parte, en cambio, en un oleoducto o gasoducto puede significar un grave problema desde el punto de vista corrosión si se genera una perforación en el mismo.

La reacción química o electroquímica ocurre por contacto del metal con el aire, con un electrolito, etc., siendo suficiente la humedad ambiente para iniciar el proceso, el que se ve favorecido por la acción del oxígeno. La heterogeneidad del metal y la naturaleza química del electrolito constituyen los factores determinantes del carácter del proceso y de la velocidad con que el mismo se lleva a cabo.

Las reacciones de corrosión ocurren en aquellos lugares donde se producen acciones galvánicas como consecuencia de impurezas del acero, zonas de tensiones provocadas por deformaciones, discontinuidad de la escama de laminación, límite de los cristales de hierro, etc. Como consecuencia de todo ello se generan zonas de potencial eléctrico diferente, denominadas ánodos y cátodos, en las cuales tienen lugar las diferentes reacciones que involucran

el fenómeno de corrosión.

En los ánodos el hierro se disuelve pasando de la red metálica a la solución en forma iónica, con formación de hidróxido ferroso el que luego, por acción del oxígeno, se transforma en un óxido férrico hidratado, de color amarillo, denominado corrientemente herrumbre. Este compuesto se acumula preferentemente en la zona entre ánodos y cátodos.

En los cátodos el metal queda protegido, pues allí se produce la reducción del ion hidrógeno o bien la del oxígeno molecular. En la zona adyacente se incrementa el pH del electrolito.

Hay una serie de factores que definen la agresividad de un medio (agua, solución de productos químicos, intemperie, suelos, etc.). Se consideran a continuación los diferentes casos citados.

Corrosión en medio acuoso

En ausencia de oxígeno disuelto, la velocidad de corrosión del hierro y del acero, a temperatura ambiente, es despreciable. En agua saturada con aire, la velocidad inicial de corrosión es mayor, disminuyendo después de varios días de contacto, a medida que se va formando sobre la superficie una película de óxido de hierro que la protege, actuando como barrera. La velocidad de deterioro es más importante cuando el agua tiene un cierto movimiento.

El hierro, en general, no sufre corrosión apreciable en aguas naturales no contaminadas, aunque se registran casos significativos en poco tiempo (elevadas velocidades de ataque) por la presencia de bacterias anaeróbicas, que reducen con facilidad los sulfatos inorgánicos a ion sulfuro, en presencia de gas hidrógeno y de materia orgánica. Esto ocurre principalmente en tubería de pozos de aguas profundas, cilindros de laminación refrigerados por agua, etc. La corrosión, en general, aumenta con la temperatura.

En lo referente al efecto de pH (medio acuoso), en la región ácida (valores inferiores a 4), la película de hidróxido ferroso se disuelve y permite el contacto del metal con el medio acuoso. La velocidad de reacción aumenta sensiblemente al disminuir el pH.

Por arriba de pH 10 la velocidad de corrosión puede disminuir por formación de una película protectora de óxidos con efecto barrera (pasivación).

Si un metal corroíble se acopla a otro más noble, formando un par galvánico, se produce un rápido deterioro del elemento menos noble. Cuanto mayor sea el área del metal más noble más acentuada es la corrosión del menos noble.

Las sales de los metales alcalinos afectan también la velocidad de corrosión del hierro y del acero. Así por ejemplo el deterioro es más rápido frente a determinadas concentraciones de cloruro de sodio en un medio acuoso, alcanzándose el máximo valor de velocidad de ataque cuando la solución contiene 3 % (caso del agua de mar); por arriba de dicho valor la corrosión decrece, pues disminuye la solubilidad del oxígeno en la solución. Las sales disueltas no sólo aumentan la conductividad del electrolito sino que además no permiten la formación de capas pasivas, o bien destruyen las

ya formadas.

Corrosión atmosférica

Es otro caso importante a tener en cuenta cuando se trata de protección por pinturas. Ocurre por la simple exposición del hierro y del acero a la atmósfera, actuando como agente oxidante el oxígeno del aire. El proceso se ve favorecido por la humedad y por la presencia de contaminantes (atmósferas marina, industrial, etc.). En las atmósferas no contaminadas (rural y en algunos casos urbana) la velocidad de corrosión es baja, inferior a la que se observa en un medio acuoso o en suelos.

Los contaminantes más usuales son el polvo atmosférico, partículas carbonosas, óxidos metálicos, ácidos, sales, etc. en presencia de la humedad atmosférica. Pueden citarse también gases agresivos, tales como dióxido y trióxido de azufre, cloro, óxidos de nitrógeno, amoníaco, etc., que en contacto con agua forman ácido sulfúrico, sulfato de amonio, ácido clorhídrico, ácido nítrico, etc., todas sustancias altamente corrosivas.

La humedad relativa ambiente es uno de los factores importantes a considerar. Si es baja, la velocidad de corrosión es reducida; hasta valores de 70 % no es significativa, pero por encima de esta última cifra adquiere relevancia. Las variaciones de temperatura deben también ser tenidas en cuenta, especialmente en el caso de ambientes saturados, donde un pronunciado descenso de dicha variable provoca la condensación de agua sobre los materiales expuestos, con lo que se acelera su ataque.

Corrosión en suelos

Cañerías enterradas, oleoductos, gasoductos, etc., también se protegen por pinturas en determinados casos, por lo que resulta conveniente mencionar en este informe cuales son los factores que determinan la agresividad de un suelo.

En primer término es necesario considerar el factor humedad y mencionar que ciclos reiterados de humedad-secado provocan un deterioro más rápido que la humedad continua ya que no sólo se reemplaza el oxígeno sino que también los productos de corrosión modifican su naturaleza.

Las propiedades físicas de los suelos que afectan la transferencia de gases y líquidos a través de los mismos, influyendo en consecuencia sobre la velocidad de corrosión, son el tamaño de las partículas, la distribución granulométrica, el índice de poros y la permeabilidad.

La contracción y dilatación de los suelos origina tensiones sobre los diferentes materiales en contacto y contribuyen también a su deterioro.

Las propiedades químicas que definen la corrosividad de un suelo dependen fundamentalmente del tipo y contenido de los compuestos disueltos en el mismo. Los componentes solubles aumentan la conductividad del medio agresivo, modificando la velocidad de ataque. Si los productos primarios de la corrosión forman productos que precipitan en forma de materiales densos e impermeables sobre la superficie metálica, la velocidad del proceso disminuye; en cambio si dichos compuestos son solubles y permeables, la corrosión aumenta.

Se hace entonces imprescindible conocer el contenido de sales solubles, cloruro, sulfato, acidez libre, pH, materia orgánica, etc., a fin de establecer, en función de los valores obtenidos, cuáles son las medidas preventivas a implementar. Este control debe realizarse con una cierta periodicidad, pues las características de un suelo varían con el tiempo, principalmente por acción bacteriana, que modifica los materiales nitrogenados y sulfatados presentes.

Las propiedades eléctricas dependen fundamentalmente de la cantidad de agua presente en el suelo y del contenido de sales solubles. Los factores climáticos (temperatura y precipitaciones pluviales) inciden significativamente sobre la conductividad y, en consecuencia, sobre la velocidad de corrosión.

En general suelos de alta conductividad son corrosivos y su baja resistividad está asociada, como ya se indicó, con la presencia de sales solubles.

La aireación también debe ser considerada como un factor de importancia. En suelos muy aireados la velocidad inicial de corrosión es muy alta, pero los productos de corrosión que se forman contribuyen a frenar el ataque. En suelos poco aireados se observa que la velocidad de corrosión es reducida y mantiene valores constantes a lo largo del tiempo.

En los suelos bien drenados la corrosión de los metales en contacto es menos significativa que en aquéllos de igual resistividad y contenido salino pero de mal drenaje.

16. MECANISMOS DE CONTROL DE CALIDAD

El **control de calidad** de los productos elaborados por el Sector y el de las materias primas que emplea la industria, para que sea efectivo, debe implicar no solo disponer de un importante equipamiento especializado, sino también de personal profesional y técnico competente.

El tema es de alta complejidad, por lo que debe estar dentro de la órbita de acción de un instituto especializado, como es el caso del CIDEPINT, Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas, que cuenta además con un importante plantel de investigadores capaces de generar nuevos conocimientos y desarrollos aplicables al control de calidad.

El tema fue tratado extensamente en el capítulo "Control de Calidad de pinturas" por el Dr. W.O. Bruzzoni, correspondiente al Manual Científico N° 1 de la serie del LEMIT, "Protección de superficies metálicas", publicado en 1976 y que conserva actualidad.

El control de calidad se efectúa habitualmente a requerimiento de usuarios, a fin de determinar el cumplimiento o no de las especificaciones pactadas.

17. NORMALIZACION

a) Organismos de Normalización

En la Argentina el tema Normalización está a cargo del **IRAM, Instituto**

Argentino de Racionalización de materiales (Chile 1190, 1098 Capital Federal). La elaboración de las Normas se realiza en Comisiones Técnicas, integradas por fabricantes, aplicadores, usuarios y representantes de organismos estatales, de manera que el documento final representa un acuerdo de las partes intervinientes. El aspecto crítico reside en que mediante este mecanismo se requiere mucho tiempo para la elaboración de una especificación.

En el caso particular de **Pinturas y Afines** el IRAM ha preparado normas sobre:

- Barnices
- Carta de colores
- Disolventes
- Elementos de pintado
- Enduídos
- Ensayos generales
- Inertes
- Lacas
- Métodos de pintado
- Muestreo
- Nomenclatura
- Pastas (para preparar pinturas al aceite)
- Pigmentos
- Pinturas al agua
- Pinturas antióxido
- Pinturas comunes
- Pinturas de base
- Pinturas en polvo
- Pinturas epoxídicas
- Pinturas marinas
- Plastificantes
- Preparación de superficies
- Productos especiales
- Productos para demarcación de pavimentos
- Resina
- Secantes
- Tapaporos

Las Normas IRAM se aplican en las compras de Organismos del Estado. En el **ANEXO II** se agrega un listado completo de las Normas sobre Pinturas y Afines con su número de identificación y denominación particular.

b) Otras formas de normalización

El gran avance tecnológico de los últimos tiempos ha provocado la aparición de productos nuevos, con la consiguiente desactualización de muchas de las especificaciones vigentes.

En situaciones como la expuesta y en aquellos aspectos no contemplados por IRAM, Centros especializados como el CIDEPINT, a requerimiento de usuarios en particular han entrado en el campo de normalización, elaborando normas para casos específicos.

Es así que en el período 1982/90 se han preparado 270 especificaciones, según el siguiente detalle anual:

1982	5
1983	12
1984	24
1985	36
1986	37
1987	25
1988	37
1989	54
1990	40

Algunos de los solicitantes han sido:

Organismos estatales y mixtos

Armada Argentina

Ministerio de Obras y Servicios Públicos

Astillero Ministro Manuel Domecq García

Dirección de la Energía Prov. de Bs.Aires (hoy ESEBA)

Agua y Energía

Dirección de Vialidad de la Prov. de Bs. Aires

ENACE

Empresas privadas

Petroquímica General Mosconi

SADE

Eriday-UTE

Flamia S.A.

Pilotes Franki S.A.

Maleic S.A.

Techint S.A.C.I.

Acindar S.A.

Celulosa Puerto Piray

Pescarmona S.A.

Cometarsa S.A.

Impresit Sideco

Ormas S.A.

Roggio, Maronese, Facro, S.A.

Estas especificaciones han sido utilizadas en importantes obras públicas, en mantenimiento de embarcaciones, montaje de estructuras y equipos, etc.

Para tener un panorama de los aspectos que se mencionan se incluye, en el **ANEXO III un listado completo de las especificaciones preparadas para la Armada Argentina**, y que cubren el pintado o repintado de carena (obra viva), obra muerta, superestructura e interiores. En este caso particular se confeccionaron además los esquemas de pintado para permitir la aplicación de los productos normalizados, en condiciones controladas, tanto en estructuras nuevas como sobre equipos existentes.

18. DESARROLLO, IMPORTACION Y ADAPTACION DE TECNOLOGIA

Los recursos de este rubro se aplican a importaciones de equipos, maquinarias, instrumental de laboratorio y bibliografía (libros y suscripciones de revistas de difusión internacional), lo que permite el desarrollo y/o mejoramiento de tecnologías locales. Otra parte de esos recursos se destina a la compra y adaptación de tecnología del exterior, particularmente en casos muy específicos donde se requiere información y experiencia internacional para avalar dichas tecnologías ante los potenciales usuarios.

En general esta filosofía se aplica a polímeros, fondos y acabados industriales de alta tecnología donde el consumo es cualitativamente muy exigente, aunque cuantitativamente pequeño como para viabilizar la amortización de un prolongado proceso de investigación y desarrollo propio.

Los contratos de transferencia tecnológica surgidos en el marco precedentemente comentado, se negocian entre empresas y se registran y aprueban en el INTI, conforme lo establece la Ley N° 22426 vigente en materia de transferencia de tecnología.

19. RELACIONES INTERNACIONALES

No se está en condiciones de proporcionar información sobre este tema.

20. CONCLUSIONES

- a) Se trata de un **sector muy avanzado tecnológicamente**, que debe hacer frente a requerimientos muy diversos de los usuarios.
- b) Abarca cuatro subsectores: **construcciones civiles, productos para uso marino, productos industriales y productos para la industria automotriz.**
- c) Elabora **gran diversidad de productos**, que se detallan en el punto 2.
- d) Posee **buen equipamiento de producción** y en algunos casos **de control de calidad.**
- e) Está **complementado por diversos Institutos Estatales** (CONICET, CIC, INTI, CITEFA, etc.), que realizan aportes para el control de calidad, desarrollo tecnológico y como apoyo tecnológico a los potenciales

usuarios.

- f) La **demanda actual de productos** es inferior a la histórica, en razón de la realidad económica nacional.

ANEXO I - ESTADISTICAS

La industria de las Pinturas en la Argentina

Los datos que a continuación publicamos corresponden a las cifras preparadas por el Instituto Nacional de Estadística y Censos.

Se expresan en kilogramos y permiten apreciar la evolución del sector, en los distintos tipos de productos elaborados en el país.

A. PARA CONSTRUCCION Y USO DOMESTICO

Año	Barnices	Esmaltes	Fondos	Entonadores	Lacas	Pinturas	
						En Polvo	En pasta
1969	2 562 805	14 984 322	1 913 658	631.921	110.630	18 931 550	2 063.928
1970	3 096 278	16 777.364	3 816 061	831.656	80 583	18 612 149	1 953 724
1971	3 287 068	18 268 906	3 751.390	796.703	87.723	18.307 929	1 718 191
1972	3 106.389	16 104 629	3 470 640	769.155	129 005	16 304 275	1 45 315
1973	2 774.698	16 051.554	3 552 742	701.768	114 599	15 561 510	857 855
1974	2 490 698	18 420.756	3.229.103	910.401	81 601	18 281 546	439 311
1975	3 516 453	16 594 848	3.767.912	1 147 190	118.761	16 880.314	420 790
1976	3.613.099	17 198.950	4 125.255	912.430	34 311	12.587 172	284 462
1977	3.636.963	22 905.833	5 075.873	975.842	1.663	17.858 933	338.963
1978	3.430.816	19.938.161	6.265.488	1.278.123	4.018	15.644 140	302.109
1979	3.798.480	21.026.435	6.653.439	1.608.121	1.262	14.767.242	245.645
1980	4.333.503	20.339.337	5.680.752	1.350.602	1.740	12.384.927	162.427
1981	4.278.778	17.630.632	5.427.156	1.457.200	7.449	12.442.577	229.506
1982	3.372.046	14.930.047	4.410.469	1.105.607	10.386	123.117.450	40.935
1983	4.071.568	15.333.161	4.043.625	946.003	13.170	14.183.474	47.830
1984	3.981.000	13.913.000	4.570.000	871.000	181.000	13.137.000	212.000
1985	3.808.000	12.690.000	2.377.000	738.000	141.000	10.715.000	43.000
1986	4.560.000	16.219.000	3.021.000	710.000	286.000	11.249.000	25.000

* Primeros 3 meses.

PINTURAS PREPARADAS

Año	Al agua	Al látex	Al aceite	Vinílicas	Acrílicas	Otras
1969	181.299	15.455.000	13.219.155	2.180	4.713	565.842
1970	221.744	18.313.829	6.180.528	19.724	500	9.203.583
1971	246.518	22.757.903	7.385.138	4.610	--	10.221.365
1972	171.202	22.332.666	5.627.005	37.946	15.375	9.921.172
1973	121.195	24.410.767	4.916.642	29.644	16.690	8.142.488
1974	88.881	27.538.692	4.425.185	4.496	1.043	8.771.383
1975	51.792	30.012.104	3.400.104	4.409	77.105	9.429.627
1976	37.427	26.277.209	3.517.658	11.057	75.546	7.633.795
1977	118.158	35.880.536	4.426.142	30.023	110.011	7.948.301
1978	139.715	44.981.627	3.804.422	58.733	146.068	7.171.390
1979	275.471	49.185.195	3.915.941	65.846	200.892	6.619.868
1980	700.105	55.674.717	2.974.874	70.075	197.898	6.112.779
1981	268.516	53.238.181	2.672.537	88.011	357.815	4.578.543
1982	312.504	41.190.000	1.669.269	24.042	168.151	9.780.213
1983	30.745	38.077.581	1.587.931	27.846	84.896	8.523.671
1984	26.000	43.934.000	1.519.000	23.000	133.000	11.609.000
1985	193.000	41.825.000	1.060.000	6.000	155.000	7.962.000
1986	593.000	44.955.000	1.443.000	7.000	264.000	8.514.000

* Primeros 3 meses.

ANEXO I (Cont.)

B. PARA USO INDUSTRIAL Y OTROS

Año	Barnices	Esmaltes	Entonadores	Fondos	Lacas
1969	3.102.574	8.645.164	157.367	5.154.885	5.622.312
1970	2.936.459	3.154.541	155.086	5.099.809	5.910.364
1971	2.400.835	9.652.113	166.330	5.949.291	7.715.463
1972	3.275.344	10.437.794	195.264	5.839.042	7.437.800
1973	3.475.008	10.334.424	182.492	6.094.805	6.847.016
1974	5.443.275	9.430.846	273.226	5.816.144	6.946.467
1975	2.406.119	9.020.963	204.412	5.374.330	5.439.719
1976	3.786.886	9.382.901	283.275	5.191.357	7.268.589
1977	6.092.068	11.312.121	321.093	6.266.604	8.315.864
1978	6.548.496	10.174.947	452.747	6.671.376	10.111.605
1979	4.818.537	13.376.293	468.030	7.050.621	10.291.148
1980	2.391.813	11.220.514	448.112	5.376.526	10.608.490
1981	1.700.452	7.867.682	565.536	3.565.231	10.050.789
1982	1.537.604	7.682.830	513.878	3.079.112	9.472.544
1983	1.789.992	9.209.950	726.723	3.839.489	10.049.760
1984	1.997.000	10.126.000	411.000	3.091.000	9.190.000
1985	1.630.000	8.042.000	326.000	2.616.000	6.240.000
1986	1.627.000	10.846.000	325.000	3.111.000	7.022.000

* Primeros 3 meses.

NOTICIERO DEL PLASTICO - MAYO 1988 - Pág. 129

Pinturas				Pinturas Preparadas				
Año	En polvo	En pasta	Al agua	Al látex	Al aceite	Vinílicas	Acrílicas	Otras
1969	88.344	197.646	607.792	48.521	1.401.578	101.656	2.336.744	2.059.314
1970	100.538	140.634	495.050	35.270	1.348.516	52.570	2.200.789	2.139.368
1971	85.317	130.818	601.085	64.837	1.567.741	62.971	2.687.406	3.207.630
1972	116.412	113.312	598.775	54.383	1.160.365	97.732	3.185.821	2.503.612
1973	139.713	64.904	772.738	55.698	1.179.518	116.716	2.332.382	2.207.362
1974	152.958	87.141	991.447	73.864	993.463	186.739	2.239.452	3.815.488
1975	128.888	55.794	1.877.832	207.409	516.865	143.017	2.311.337	7.262.851
1976	140.198	53.935	511.900	81.955	355.157	60.000	1.524.924	6.989.965
1977	109.422	68.338	791.047	279.099	462.080	91.702	2.233.469	13.376.135
1978	89.816	127.528	971.002	309.442	483.590	68.525	1.792.303	8.989.260
1979	161.709	60.628	725.867	454.442	657.943	161.666	1.512.848	4.844.048
1980	143.500	75.058	1.458.908	287.512	482.551	59.435	1.580.644	2.146.970
1981	74.780	37.688	782.502	242.550	490.712	55.466	1.176.946	1.653.065
1982	1.674	46.973	584.082	434.909	461.428	83.567	1.481.360	2.127.535
1983	606	65.414	493.909	388.218	459.849	55.889	2.013.235	2.476.221
1984	25	64.000	479.000	197.000	395.000	48.000	1.319.000	3.189.000
1985	—	64.000	366.000	295.000	345.000	32.000	710.000	1.315.000
1986	—	112.000	343.000	369.000	291.000	70.000	1.128.000	1.546.000

ANEXO I (Cont.)

COLORES			
Año	Acuarelas	Témperas	Oleo
1969	3.445	96.094	31.953
1970	5.570	133.582	34.400
1971	839	153.015	29.899
1972	852	112.275	29.176
1973	1.277	143.174	22.221
1974	1.546	150.852	26.109
1975	5.807	186.179	47.598
1976	4.041	93.901	35.670
1977	—	166.539	16.052
1978	4.573	244.933	26.253
1979	2.327	248.805	29.327
1980	10.519	182.490	16.463
1981	3.183	223.866	19.519
1982	1.179	124.109	14.537
1983	1.676	118.937	22.290
1984	11.000	165.000	18.000
1985	6.000	206.000	23.000
1986	1.000	257.000	25.000

C - Total general, en toneladas

Año	Toneladas
1969	100.192
1973	111.213
1974	112.319
1975	123.611
1976	111.073
1977	149.209
1978	150.232
1979	153.228
1980	140.792
1981	131.603
1982	116.799
1983	115.019
1984	115.619
1985	103.929
1986	118.919

ANEXO II

NORMAS IRAM DE PINTURAS Y PRODUCTOS RELACIONADOS

PINTURAS Y AFINES		Tiempo de secado	1109 B IV
BARNICES		Viscosidad	
Comunes	1228	Copa Ford	1109 A XI
CARTA DE COLORES		Copa IRAM	1109 A III
Pinturas de acabado brillante, mate y semimate	DEF D 1054	Viscosímetro Stormer	1109 A XIII
DISOLVENTES (se citan en PRODUCTOS QUÍMICOS DISOLVENTES PARA USO INDUSTRIAL)		INERTES	
ELEMENTOS DE PINTADO		Blanco fijo	1010
Brochas para blanqueo	1203	Carbonato de calcio	1146
Pinceles	1200	Diatomea	1076
Pinceles chatos	1201	Silicato de aluminio	1089
Pinceles redondos	1202	Sílice	1012
Rodillos para pintar	1204	Sulfato de bario natural	1006
ENDUIDOS		Talco	1082
Al agua tipo emulsión	1227	Tiza	1028
ENSAYOS GENERALES		LACAS	
Adhesividad	1109 B VI	Disolventes para lacas a la nitrocelulosa	1096
Adhesividad por la técnica de tracción	1109 B XII	Lacas a la nitrocelulosa	1167
Alteraciones del olor y del sabor en los alimentos por efectos de la pintura	1109 B XIII	Nitrocelulosa para lacas	1084
Aplicabilidad de las pinturas al agua tipo emulsión	1109 A X	MÉTODOS DE PINTADO	
Asentamiento	1109 A I	Aplicación de películas transparentes sobre superficies de madera	1051
Aspecto de la superficie pintada	1109 B II	Métodos de aplicación con soplete de pinturas y productos afines	1174
Aspecto de las superficies pintadas con pinturas al agua, tipo emulsión	1109 B XVIII	Pintado de superficies de madera con productos cubrientes	1031
Brillo	1109 B III	Pintado de superficies revocadas y de materiales pétreos con productos cubrientes	1078
Comparación visual de colores	1109 B I	MUESTREO	
Densidad por picnometría	1109 A II	Pinturas y materias primas para pinturas	1022
Dióxido de titanio en pinturas al agua tipo emulsión	1109 A XVIII	NOMENCLATURA	
Doblado de películas	1109 B V	Definiciones generales para pinturas, barnices y afines	1020
Dureza con aparatos de tipo péndulo	1109 B XIX	PASTAS (para preparar pinturas al aceite)	
Evaluación de las condiciones de aplicación	1109 A VI	Amarilla a base de amarillo de cromo	1154
Grado de dispersión	1109 A V	Amarillas a base de ocre y óxido de hierro hidratados	1019
Materias no volátiles, en volumen	1109 A XII	Azul de Prusia	1080
Materias volátiles	1109 A VIII	Azul de ultramar	1081
Pigmento y vehículo	1109 A VI y VII	Blancas a base de albayalde	1035
Plomo	1109 A XVII	Blancas a base de litopón	1093
Poder cubritivo mediante papel damero	1109 A XV	Blancas a base de óxido de cinc	1033
Poder cubritivo mediante el criptómetro de Pfund	1109 A XI	Coloradas a base de óxido de hierro	1034
Rendimiento en extensión	1109 A XVI	Minio al aceite	1052
Resistencia a la abrasión en húmedo	1109 B XV	Negras a base de negro de humo	1024
Resistencia a la intemperie (pinturas, lacas y barnices)	1023	Verdes a base de verde de cromo	1155
Resistencia al agua	1109 B VII	Métodos de ensayo	
Resistencia al agua de mar	1109 B IX	Métodos de ensayo generales	1194
Resistencia al aguarrás mineral	1109 B XI	PIGMENTOS	
Resistencia al envejecimiento acelerado de películas de pintura con el aparato Weather-Ometer	1109 B XIV	Albayalde	1009
Resistencia al impacto	1109 B XXI	Aluminio en pasta	1164
Resistencia al lavado	1109 B XVII	Aluminio en polvo	1032
Resistencia al sulfuro de hidrógeno	1109 B XII	Amarillo bencidina	1065
		Amarillo cromo	1046
		Amarillo de anisidina	1117
		Amarillo Hansa G	1176
		Amarillo Hansa 10 G	1178
		Anaranjado de molibdeno	1189
		Azul de ftalocianina cúprica	1179
		Azul de Prusia	1058
		Azul de ultramar	1074

ANEXO II (Cont.)

Bióxido de titanio	1005	Tipo emulsión para interiores de elevada resistencia a los hongos	1226
Cinc en polvo	1416	PINTURAS ANTIOXIDO	
Cobre en polvo	1108	Fondo, de protección temporaria	1218
Cromato de cinc	1083	Fondo, sintética, de secado al aire, colorada, a base de cromato de cinc	1182
Laca azo-níquel	1061	PINTURAS COMUNES	
Litopón	1004	Aluminio resistentes al calor	1116
Minio	1011	Blancas y de colores claros para interiores, de brillo mate y semimato	1111
Negro de humo para pinturas	1057	Esmalte poliuretánico	1240
Ocre	1026	Negra para alta temperatura	1230
Oxido cuproso	1086	Sintéticas blancas y de colores claros, de acabado semimate, para exteriores	1217
Oxido de cinc	1003	PINTURAS DE BASE	
Oxido de cromo hidratado verde y óxido de cromo verde	1183	Blanca alquídica para usos generales	1187
Oxido de hierro artificial amarillo	1025	PINTURAS EN POLVO	
Oxido de hierro artificial rojo	1151	A la cal	1190
Oxido de hierro natural	1015	PINTURAS EPOXIDICAS	
Purpurina oro en polvo	1125	Alto contenido de cinc, curada por reacción química	1129
Rojo toluidina	1168	Antióxido de fondo	1196
Sulfato básico de plomo	1091	Bituminosas	1197
Tetroxicromato de cinc	1085	Esmalte	1198
Verde de cromo precipitado	1055	PINTURAS ESMALTE	
Verde de ftalocianina	1088	Aluminio	1115
Métodos de análisis y ensayo		Sintéticas, brillantes	1107
Absorción de aceite	1075	PINTURAS MARINAS	
Acidez o alcalinidad	1355	Al aceite blancas brillantes, para casco y superestructura	1113
Anhídrido carbónico	1414	Al aceite negras y grises brillantes, para casco y superestructura	1112
Anhídrido silícico	1408	Antideslizante para cubiertas	1205
Bario	1409	Antigalvánicas	1195
Bióxido de titanio	1405	Antimagnéticas, para carena y faja de flotación	1224
Boratos solubles	1407	Barniz para bodegas frigoríficas	1223
Calcio y magnesio	1412	Esmalte sintético brillante, para chimeneas	1122
Cinc	1415	Esmalte sintético anaranjado brillante para botes y bolsas salvavidas	1123
Cinc metálico	1358	Esmalte blanco para bodegas frigoríficas	1140
Cobre total y óxido cuproso	1413	Esmalte sintético blanco, brillante para casco y superestructura	1114
Color	1030	Esmalte sintético de color brillante para casco y superestructura	1192
Colorantes orgánicos solubles	1356	Esmalte sintético brillante para motores y sala de máquinas	1219
Cromo	1410	Esmalte castaño para cubiertas	1121
Densidad de pigmentos y cargas inertes	1163	Esmalte sintético gris de acabado semimate para obra muerta y superestructura	1147
Flotabilidad ("leafing")	1363	Especiales para carena y faja de flotación	1145
Hierro	1406	Para carena y faja de flotación	1110
Materias grasas	1372	Vinílicas antiincrustantes	1209
Materias solubles e insolubles en ácido clorhídrico	1401		
Materias solubles en agua	1357		
Materias volátiles	1352		
Molibdeno	1419		
Observación a la luz negra	1353		
Pérdida por calcinación	1360		
Poder colorativo	1056		
Poder cubritivo sobre agua	1364		
Plomo	1411		
Pureza del aluminio	1417		
Residuo sobre tamiz	1351		
Residuo sobre tamiz en pigmentos metálicos	1365		
Resistencia a los ácidos y a los álcalis	1354		
Sulfato de bario natural	1361		
Sulfatos	1418		
Pigmentos orgánicos. Métodos de ensayos generales	1172		
PINTURAS AL AGUA			
Tipo emulsión para cielorraso	1229		
Tipo emulsión, blanca y de colores claros, para exteriores	1077		
Tipo emulsión para interiores	1070		

ANEXO II (Cont.)

Vinílicas antióxido de fondo	1207	Pintura reflectante	1221
Vinílicas para faja de flotación	1208	Recubrimientos reflectantes termoplásticos	1212
Productos líquidos de polícloropreno para impermeabilización de cubiertas	1236	RESINAS	
Métodos de ensayo		Colofonia	1044
Ensayo práctico en balsa de pinturas para carena y faja de flotación	1185	Colofonia éster	
PLASTIFICANTES		Copales	1049
Acetato de etilo industrial	1087	Goma laca	1064
Caseína láctica	1092	Métodos de ensayo	
Estearato de butilo	1102	Punto de ablandamiento	1059
Fitato de dibutilo	1101	SECANTES	
Oleato de butilo	1128	Líquido secante para incorporar a pinturas esmalte y barnices	1067
Tartrato de butilo	1099	TAPAPOROS	
PREPARACION DE SUPERFICIES		Masilla común	1041
Limpieza de estructuras ferrosas para pintar y lista de aplicación	1042	Masillas especiales	1090
Madera para pintar	1047	Parafina para la industria de pinturas	1050
Superficies revocadas y de materiales pétreos destinados a pintarse	1048		
PRODUCTOS ESPECIALES			
Pinturas para pizarrones	1213		
Productos para el marcado de ovinos	1184		
Productos vinílicos para el pretratamiento de superficies metálicas ("wash-primer vinílico")	1186		
Recubrimiento protector transparente, de fácil eliminación	1199		
PINTURAS PARA DEMARCACION DE PAVIMENTOS			
Pinturas para demarcación de pavimentos	1210		

**ANEXO III - ESPECIFICACIONES DE PINTURAS MARINAS
PREPARADAS POR EL CIDEPINT PARA LA ARMADA ARGENTINA**

CID-ARA 1.02/88	PINTURA DE PROTECCION TEMPORARIA ("SHOP-PRIMER"), EPOXIDICA, PIGMENTADA CON MINIO
CID-ARA 1.03/88	PINTURA DE PROTECCION TEMPORARIA ("SHOP-PRIMER"), EPOXIDICA, PIGMENTADA CON OXIDO FERRICO
CID-ARA 1.04/88	IMPRIMACION VINILICA PARA PRETRATAMIENTO DE SUPERFICIES METALICAS ("WASH-PRIMER")
CID-ARA 2.01/88 Rev. marzo 1990	PINTURA ANTICORROSIVA EPOXIDICA, PIGMENTADA CON MINIO
CID-ARA 2.02/88	PINTURA EPOXIBITUMINOSA
CID-ARA 2.03/88 Rev. marzo 1989	PINTURA INTERMEDIA VINILICA (SELLADOR)
CID-ARA 2.04/88 Rev. marzo 1989	PINTURA INTERMEDIA DE CAUCHO CLORADO (SELLADOR)
CID-ARA 2.05/88 Rev. marzo 1990	PINTURA ANTICORROSIVA VINILICA, PIGMENTADA CON MINIO
CID-ARA 2.06/88 Rev. marzo 1990	PINTURA ANTICORROSIVA VINILICA, PIGMENTADA CON TETROXICROMATO DE CINC
CID-ARA 2.07/88 Rev. marzo 1989	PINTURA INTERMEDIA OLEORRESINOSA CON INCORPORACION DE CAUCHO CLORADO (SELLADOR)
CID-ARA 2.08/88 Rev. marzo 1990	PINTURA ANTICORROSIVA DE CAUCHO CLORADO, PIGMENTADA CON TETROXICROMATO DE CINC
CID-ARA 2.09/88 Rev. marzo 1990	PINTURA ANTICORROSIVA OLEORRESINOSA, CON INCORPORACION DE CAUCHO CLORADO, PIGMENTADA CON TETROXICROMATO DE CINC
CID-ARA 2.10/89 Rev. marzo 1990	PINTURA ANTICORROSIVA ALQUIDICA, CON INCORPORACION DE CAUCHO CLORADO, PIGMENTADA CON CROMATO DE CINC
CID-ARA 3.01/88	PINTURA NEGRA OLEORRESINOSA PARA LINEA DE FLOTACION (ANTIINCRUSTANTE)

CID-ARA 3.02/88	PINTURA NEGRA DE CAUCHO CLORADO PARA LINEA DE FLOTACION (ANTIINCRUSTANTE)
CID-ARA 3.03/88	PINTURA NEGRA VINILICA PARA LINEA DE FLOTACION (ANTIINCRUSTANTE)
CID-ARA 4.01/88	PINTURA ANTIINCRUSTANTE OLEORRESINOSA
CID-ARA 4.02/88	PINTURA ANTIINCRUSTANTE DE CAUCHO CLORADO
CID-ARA 4.03/88	PINTURA ANTIINCRUSTANTE VINILICA
CID-ARA 5.01/89 Rev. marzo 1990	PINTURA DE TERMINACION VINILICA
CID-ARA 5.02/89 Rev. marzo 1990	PINTURA DE TERMINACION DE CAUCHO CLORADO
CID-ARA 5.03/89 Rev. marzo 1990	PINTURA DE TERMINACION ALQUIDICA, CON INCORPORACION DE CAUCHO CLORADO
CID-ARA 6.01/89 Proyecto	PINTURA EPOXIDICA, ANTIDESLIZANTE, DE USO GENERAL
CID-ARA 6.02/89 Proyecto	PINTURA EPOXIDICA, ANTIDESLIZANTE, PARA CUBIERTAS DE VUELO
CID-ARA 6.03/89	PINTURA ESMALTE ALQUIDICA COLOR CREMA PARA INTERIORES
CID-ARA 6.04/89	PINTURA ESMALTE POLIURETANICA PARA INTERIORES
CID-ARA 6.05/89	PINTURA ESMALTE EPOXIDICA RESISTENTE A AGENTES QUIMICOS, AL CALOR Y A LA ABRASION
CID-ARA 6.06/89	PINTURA ESMALTE EPOXIDICA SIN SOLVENTE PARA TANQUES DE AGUA POTABLE
CID-ARA 6.07/89	PINTURA ESMALTE EPOXIDICA RESISTENTE AL AGUA DE MAR
CID-ARA 6.08/90	PINTURA ESMALTE EPOXIDICA RESISTENTE A LA ACCION DE COMBUSTIBLE TURBO NAVAL, FUEL OIL, DIESEL OIL, ACEITES Y GRASAS LUBRICANTES
CID-ARA 6.09/90	PINTURA ESMALTE ALQUIDICA COLOR GRIS CLARO PARA INTERIORES
CID-ARA 6.10/90	PINTURA ESMALTE ALQUIDICA COLOR GRIS MEDIA-

NO PARA INTERIORES

- CID-ARA 6.11/90 PINTURA ESMALTE ALQUIDICA COLOR BLANCO PARA INTERIORES**
- CID-ARA 6.12/90 PINTURA ESMALTE ALQUIDICA COLOR NEGRO PARA INTERIORES**
- CID-ARA 6.13/90 PINTURA ESMALTE ALQUIDICA COLOR ROJO PARA IDENTIFICACION DE CAÑERIAS**
- CID-ARA 6.14/90 PINTURA ESMALTE ALQUIDICA COLOR VERDE PARA INTERIORES**
- CID-ARA 6.15/90 PINTURA ESMALTE ALQUIDICA COLOR AZUL PARA INTERIORES**
- CID-ARA 6.16/90 PINTURA A BASE DE RESINA ALQUIDICA MODIFICADA CON SILICONAS, PIGMENTADA CON ALUMINIO, RESISTENTE A ALTA TEMPERATURA (HASTA 250°C)**
- CID-ARA 6.17/90 BARNIZ POLIURETANICO BRILLANTE PARA INTERIORES Y EXTERIORES**
- CID-ARA 6.18/90 PRESERVADOR PARA MADERA Y AGLOMERADOS**

**Este ejemplar se terminó
de imprimir el día 30 de
enero de 1991**

SERVICIOS CALIFICADOS QUE PRESTA EL CENTRO

Estudios y asesoramiento sobre problemas de corrosión de materiales en contacto con medios agresivos.

Estudios y asesoramiento sobre protección de los mencionados materiales por medio de cubiertas orgánicas (pinturas), inorgánicas (silicatos) o metálicas (galvanizado, cromado, niquelado).

Estudios sobre protección de metales, maderas, hormigones, plásticos, etc., empleados en estructuras de edificios, puentes, diques, instalaciones industriales, instalaciones navales, etc.

Estudio de medios agresivos.

Asesoramiento sobre diseño de estructuras y selección de los materiales a utilizar.

Diseño de esquemas de protección de acuerdo a las diferentes condiciones de servicio.

Formulación de recubrimientos para protección de superficies y estructuras.

Suministro de información sobre tecnología de preparación de superficies metálicas y no metálicas.

Estudio de operaciones y procesos involucrados en la preparación de pinturas y revestimientos protectores.

Preparación, a requerimiento de usuarios, de pinturas en escala de laboratorio o de planta piloto.

Normalización, en casos especiales no cubiertos por IRAM.

Formación y perfeccionamiento de personal científico calificado.

Transferencia de conocimientos a la industria, organismos estatales, universidades, etc., a través del dictado de conferencias, cursos, etc.

SERVICIOS NO CALIFICADOS

Control de calidad para la industria de pinturas (pigmentos, aceites, resinas, aditivos, etc.).

Control de calidad de pinturas, barnices y materiales para revestimiento, a requerimiento de fabricantes o usuarios.

Ensayos de resistencia a agentes corrosivos o de envejecimiento acelerado.

Control de calidad de materiales para señalización vial.

Suministro de documentación a través del servicio de reprografía del Centro.

Análisis de metales, cementos, cales y materiales para edificios, materiales refractarios y arcillas, minerales, etc.