

cidepint

ISSN - 0325 - 4186



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

ANALES 1992

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); *Pittura e Vernice* (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 y 54-21-530189**

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: Calc. Cient. Viviana M. Ambrosi
y Prof. Viviana M. Segura**

DIRECTOR

Dr. Vicente J.D. Rascio

SUBDIRECTOR

Ing. Quím. Carlos A. Giúdice

JEFES DE AREAS

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

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

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

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

Dr. Reynaldo C. Castells
Cromatografía

Lic. Raúl Pérez Duprat
Espectrofotometría

Tco. Quím. Rodolfo R. Iasi
Absorción atómica

Lic. Mirta E. Stupak
Incrustaciones Biológicas

Ing. Quím. Alejandro R. Di Sarli
Análisis electroquímico de pinturas y revestimientos

COMENTARIOS DE LA DIRECCION DEL CIDEPINT

Durante el año 1991 el CIDEPINT ha continuado con los **Proyectos de Investigación y Desarrollo** subsidiados por la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CIC) y por el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), ha efectuado **interacciones con organismos oficiales y con el sector productivo** y ha intervenido en **proyectos internacionales** (con España y con Italia).

Parte de lo enunciado en primer término se refleja con este tomo de Anales 1992, donde se incluyen temas diversos: pinturas retardantes del fuego, limpieza de superficies metálicas, cultivo en laboratorio de larvas de organismos de fouling, análisis electroquímico, análisis por cromatografía gaseosa, etc.

Se ha presentado además un **proyecto sobre "Pinturas protectoras de alta resistencia"**, para ser considerado dentro del marco del programa BID-CONICET II para iniciar o continuar investigaciones sobre protección anticorrosiva, incrustaciones biológicas y protección antiincrustante, corrosión microbiológica y biofouling en sistemas industriales y en ambiente marino, pinturas emulsionadas para uso interior y exterior, pinturas retardantes del fuego, pinturas en polvo, preparación de superficies para pintar, análisis electroquímico de pinturas y recubrimientos, desarrollo de métodos de análisis cromatográfico y espectométrico aplicados a pinturas, pigmentos y/o disolventes. Se ha puesto particular énfasis en el aspecto ecológico, buscando reducir el impacto ambiental que provoca el empleo de compuestos orgánicos volátiles.

En lo relacionado con las **interacciones que se efectúan a nivel internacional**, corresponde mencionar en primer término el proyecto denominado **"Mapa Iberoamericano de Corrosión y Protección"** que vincula el CIDEPINT con organismos de Latinoamérica, España y Portugal. Se ha creado una red de estaciones de exposición a la intemperie para el ensayo de metales y superficies pintadas, buscándose establecer la significación de la contaminación atmosférica (cloruro, sulfato, dióxido de azufre) sobre los procesos de corrosión que se generan, así como la influencia de la humedad ambiente en los mismos. Las predicciones sobre el desarrollo de dichos procesos en función de la agresividad de diferentes ambientes servirán de orientación respecto de las medidas a adoptar para la preservación de estructuras en diferentes medios.

Ha finalizado además la primera etapa del **"Proyecto de cooperación para investigaciones conjuntas sobre protección anticorrosiva, micro y macrofouling"**, por convenio entre el CONICET (CIDEPINT-INIFTA) y el CNR (Istituto per la Corrosione Marina del

Metalli de Génova e Istituto Talassografico de Taranto). Investigadores italianos viajaron a la Argentina en julio de 1991 (A. Mollica, V. Scotto y S. Geraci) y un investigador argentino viajó a Italia en octubre (C.A. Giúdice). En ambos casos se realizaron presentaciones de trabajos en un "Workshop" efectuado en Mar del Plata y en Simposios que tuvieron lugar en Italia. Se ha presentado el programa para continuar con este proyecto en los próximos dos años.

El CIDEPINT colabora con la Asociación Argentina de Corrosión, NACE y AICOP en la **organización del IV Congreso Iberoamericano de Corrosión y Protección** que se desarrollará en Mar del Plata en octubre de 1992, conjuntamente con el 1st Panamerican Congress on Corrosion and Protection. Estos congresos tienen como objetivo la divulgación de los conocimientos más recientes relacionados con los problemas de corrosión y las formas de combatirlos, así como fomentar el intercambio de ideas, prácticas y experiencias entre los que participan activamente en esta problemática, permitiendo la reunión de profesionales y técnicos que actúan en la industria y en los institutos de investigación.

El Centro participó además, invitado por la Cámara de la Industria de la Pintura, en la **Primera Exposición de dicha industria, PINTURA'91**. Se aprovechó el marco de la misma para informar a los concurrentes sobre las tareas de investigación y desarrollo en ejecución y los asesoramientos y servicios al Sector Productivo (fabricantes de pinturas y materias primas, aplicadores y usuarios). En uno de los seminarios se expusieron resultados de investigaciones efectuadas sobre pinturas antiincrustantes.

Teniendo en cuenta la actividad interinstitucional del CIDEPINT, en este tomo se han incluido cinco de los trabajos presentados en la **1ra. Reunión de Trabajo Argentino-Italiana sobre Biocorrosión y Biofouling en agua de mar**, realizada en Mar del Plata; se incorpora además una sección denominada **"La opinión de la industria"**, destinada a incluir notas preparadas por profesionales de diferentes empresas sobre temas de interés para la especialidad.



Dr. Vicente J.D. Rascio
Director del CIDEPINT

INDICE

- pág. 1 PINTURAS RETARDANTES DEL FUEGO (Fire-retardant paints)
C.A. Giúdice
- pág. 17 PINTURAS RETARDANTES DE LLAMA; INFLUENCIA DE LA CON-
CENTRACION DE PIGMENTO EN VOLUMEN Y DEL NIVEL DE TRI-
OXIDO DE ANTIMONIO (Flame-retardant paints; influence
of PVC and antimony trioxide level)
C.A. Giúdice
B. del Amo
- pág. 35 PINTURAS RETARDANTES DE LLAMA; INFLUENCIA DEL CONTE-
NIDO DE CLORO EN LA RESINA ALQUIDICA Y DE LA RELACION
TRIOXIDO DE ANTIMONIO/CLORO (Flame-retardant paints;
influence of chlorine content in the alkyd resin and
of antimonium trioxide/chlorine ratio)
C.A. Giúdice
B. del Amo
- pág. 53 ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL MATERIAL A TRATAR EN EL
RESULTADO DE LAS OPERACIONES DE LIMPIEZA CON CHORRO DE
ARENA (Influence of material type on the efficiency of
shot-blasting treatment)
J.J. Caprari
O. Slutzky
P.L. Pessi
- pág. 81 DEVELOPMENT OF A SYSTEM FOR THE TREATMENT OF ELECTRO-
CHEMICAL IMPEDANCE DATA (Desarrollo de un sistema para
el tratamiento de datos de impedancia electroquímica)
V.M. Ambrosi
A.R. Di Sarli
- pág. 129 ANALYSIS OF PLASTICIZERS INFLUENCE ON DEGRADATION OF
METAL/CHLORINATED RUBBER/SEAWATER SYSTEM (Análisis de
la influencia del plastificante en el deterioro de un
sistema metal/caucho clorado/agua de mar)
A.R. Di Sarli
- pág. 141 A KINETIC STUDY OF THE ELECTROREDUCTION OF ANODICALLY
FORMED COBALT OXIDE LAYERS (Estudio cinético de la
electroreducción de cubiertas de óxido de cobalto
formadas anódicamente)
C.A. Gervasi
S.R. Bioggio
J.R. Vilche
A.J. Arvia

- pág. 167 THERMODYNAMICS OF TETRA-N-OCTYLTIN + HYDROCARBON SYSTEMS BY GAS LIQUID CHROMATOGRAPHY (Estudio termodinámico por cromatografía gas-líquido del sistema tetra-n-octil estaño + hidrocarburo)
R.C. Castells
C.B. Castells
- pág. 195 PINTURAS ANTIINCRUSTANTES TIPO MATRIZ SOLUBLE; INFLUENCIA DE LA RELACION TOXICO PRINCIPAL/TOXICO DE REFUERZO SOBRE LARVAS DE **BALANUS AMPHITRITE** Y **POLYDORA LIGNI** (Soluble matrix antifouling paints; influence of main toxicant/reinforcing toxicant ratio on **Balanus amphitrite** and **Polydora ligni** settlement)
M.C. Pérez
M. Stupak
- pág. 215 BIOFILMS AND CORROSION ON ACTIVE-PASSIVE ALLOYS IN SEAWATER (Biofilms y corrosión de aleaciones activo-pasivas en agua de mar)
A. Mollica
- pág. 237 ELECTROCHEMICAL ASPECTS OF BIOCORROSION AND BIOFOULING (Aspectos electroquímicos de la biocorrosión y biofouling)
H.A. Videla
- pág. 259 BIOCORROSION AND BIOFOULING OF COPPER NICKEL ALLOYS IN SEAWATER (Biocorrosión y biofouling de aleaciones de cobre-níquel en agua de mar)
M.F. de Mele
- pág. 279 PROBLEMAS DE BIOFOULING EN CENTRALES ELECTRICAS COSTERAS DE LA PROVINCIA DE BUENOS AIRES (Biofouling problems in electric coastal power plants of Buenos Aires Province)
G. Brankevich
R. Bastida
- pág. 302 SOME PROBLEMS OF LARVAL ECOLOGY OF THE MAIN FOULING ORGANISMS (Algunos problemas de la ecología larval de los principales organismos del fouling)
S. Geraci
- pág. 321 NUEVAS TENDENCIAS DE LA INDUSTRIA DE LA PINTURA (New trends in the paint industry)
J. Rusconi
C.A. Azize

TRABAJOS DE INVESTIGACION Y DESARROLLO

PINTURAS RETARDANTES DEL FUEGO

C.A. Glúdice*

ABSTRACT

A material is called flammable when it starts a combustion process under the action of a heat source, and it is called non flammable when the combustion process stops because the heat source is taken out. On the other hand, a material is autoextinguishable when it can resist during a period before flammation or when it keeps the flame or incandescence only during a reduced lapse after energy source elimination.

The main objective of a fireproofing treatment is to make a material hardly flammable or autoextinguishable. An efficient fireproofing effect interrupts the combustion process in one or more stadiums, leading the proccess to end in a reasonable period (preferably before ignition occurs).

Fire retardant paints can be classified according to their machanism of action in two groups: intumescent paints and flame retardant paints.

During severe fire conditions, retardant paints have no significant action; in isolated or not too intense fire where the start was done by a cigarette, electric short-circuit, matches or by a spontaneous combustion, they can perform an important action.

Keywords (Palabras clave): fire (fuego), flammable (inflamable), autoextinguishable (autoextinguible), fireproofing treatment (tratamiento ignífugo), intumescent paints (pinturas intumescen-tes), flame retardant paits (pinturas retardantes de llama).

* Subdirector del CIDEPIINT y Miembro de la Carrera del Investigador Científico del CONICET.

GENERALIDADES SOBRE EL FUEGO Y LA COMBUSTIÓN

El fuego es una manifestación energética que tiene como consecuencia no deseable los problemas que origina. Resulta importante establecer la diferencia entre fuego e incendio, ya que frecuentemente se emplean como sinónimos pero que en realidad presentan diferencias sustanciales: el incendio es un hecho ingrato producido por el fuego.

El proceso fundamental de todo incendio es el desarrollo de reacciones químicas fuertemente exotérmicas de oxidación-reducción; el oxidante y el reductor son denominados, respectivamente, **comburente** y **combustible**.

El fuego se inicia cuando comburente y combustible se encuentran en el espacio y tiempo en un estado energético suficiente para que el choque molecular sea efectivo.

El **combustible** debe por lo tanto incluir sustancias que no se encuentren en su máximo estado de oxidación; en general cualquier material que contenga carbono y/o hidrógeno puede oxidarse y por lo tanto es combustible.

El **comburente** más importante es el aire, el que está compuesto aproximadamente en su quinta parte por oxígeno; durante la combustión los restantes componentes permanecen inalterados (excepto a temperaturas muy elevadas) y acompañan a los productos de la combustión en los humos.

La energía necesaria para que combustible y comburente reaccionen se llama **energía de activación**. Por lo tanto, para que un fuego se inicie se requieren tres factores: combustible, comburente y energía de activación.

Parte de la energía desprendida en la reacción se disipa generando un aumento de la temperatura del medio y la restante se transfiere a los productos reaccionantes aportando la energía de activación para que el proceso continúe. Si esta energía no es suficiente, el proceso se detiene y si es mayor a la necesaria el proceso se acelera.

Un sustrato se denomina **incombustible** cuando no sufre ninguna descomposición al ser expuesto a una fuente de calor, es decir que no se combina con el oxígeno del aire para dar una reacción exotérmica. Se dice que hay combustión cuando una reacción exotérmica de oxidación se inicia y se desarrolla entre el combustible y el comburente.

La combustión, como reacción de oxidación, puede ocurrir a una velocidad muy alta (explosión), con notable elevación de temperatura y emisión de luz visible (combustión viva), con reducido incremento de temperatura y sin emisión de luz visible (combustión lenta) y sin ninguna elevación de temperatura y emisión de luz visible (oxidación).

Una materia se llama **inflamable** cuando arde o entra en combustión bajo la acción de una fuente de calor, con formación de llamas o incandescencia, y **no inflamable** cuando la combustión se detiene al alejar la fuente de calor. Por su parte, se dice que es **difícilmente inflamable** o **auto-extinguible** cuando resiste durante un tiempo antes de inflamarse o mantiene las llamas o incandescencia sólo durante un lapso reducido luego de la eliminación de la fuente de calor.

El fuego fue beneficioso para la civilización del hombre, si bien tuvo también efectos devastadores. El conocimiento de la teoría fisicoquímica de la combustión ha permitido el desarrollo de eficientes productos y medios de defensa contra incendios.

En los últimos años, muchos países adoptaron métodos de ensayo que satisfacen las exigencias incluidas en las respectivas legislaciones con el fin de establecer el grado de inflamabilidad de los distintos materiales que pueden ser iniciadores o propagadores de incendios.

Los estudios en el campo de los materiales resistentes a la llama y al calor han permitido cumplimentar las legislaciones vigentes, ya que nuevos productos y métodos de ensayo para evaluar las características de los mismos han sido desarrollados recientemente. Un tratamiento ignífugo tiene por objetivo hacer **difícilmente inflamable** a un material.

ACCIÓN DE LOS PRODUCTOS IGNÍFUGOS.

La combustión a macroescala involucra cinco estadios: **calentamiento** por una fuente externa de calor que produce un progresivo aumento de la temperatura; **descomposición** en gases (combustibles o no combustibles), líquidos, sólidos o partículas sólidas arrastrados por el humo; **ignición** o la **combustión de gases** en presencia de suficiente oxígeno; la **combustión** propiamente dicha del sustrato y finalmente la **propagación de calor** a la **masa adyacente**, que conduce al estado de combustión completo.

Un **efecto ignífugo eficiente** interrumpe el proceso de combustión en uno o más estadios, por lo que el proceso finaliza en un lapso razonable, preferentemente antes que la ignición ocurra.

En los **materiales poliméricos** son posibles algunas de las siguientes opciones:

a) **Formulación y elaboración de un polímero** que expuesto a la acción del calor y oxígeno atmosférico no entre en combustión. La característica fundamental que debe presentar es que sea estable, con alta temperatura de descomposición y alto residuo sólido después de la misma. Los materiales desarrollados hasta el

presente que reúnen estas propiedades no son aptos para su empleo en pinturas y tienen además un costo excesivamente elevado.

b) **Modificación de polímeros conocidos** que presentan un buen comportamiento en su exposición al fuego. El empleo de polioles conteniendo fósforo en poliuretanos constituye un ejemplo de esta alternativa.

c) **Incorporación de aditivos** a los materiales poliméricos que presentan una adecuada reacción al fuego; un ejemplo de esta opción lo constituye el metaborato de bario.

Los **mecanismos de acción** de los productos ignífugos son los siguientes:

a) **Eliminación de calor**, tratando el material con productos absorbentes del calor o con buena conducción del mismo para su difusión, evitando así la concentración en un punto dado.

La descomposición de sales cristalinas hidratadas, al liberar agua, provocan la absorción de una gran parte del calor de las reacciones de oxidación, manteniendo el sustrato por debajo de la temperatura de descomposición.

La fusión de sales metálicas por acción del calor recubre el material de una masa pastosa, impermeable al aire y absorbe una parte de la energía radiante resultante de la combustión de los productos volátiles.

b) **Aumento de la temperatura de pirólisis**, haciendo el material más estable desde el punto de vista térmico; en este principio se basan algunos de los medios por los que las poliamidas aromáticas desarrollan su resistencia a la llama.

c) **Disminución de la temperatura de pirólisis**, facilitando la formación de carbón y orientando la descomposición del material hacia productos no inflamables, lo que conduce a un descenso del calor de combustión liberado. La levoglucosa es un ignífugo que presenta el mecanismo de acción citado; sales inorgánicas y compuestos órgano-fosforados son también ignífugos basados en este efecto catalizador de la descomposición del material polimérico.

d) **Incremento de la temperatura de oxidación y/o interferencia con la oxidación de los gases inflamables** que se produce por la acción de los gases incombustibles generados por descomposición térmica de fosfatos, sulfatos y carbonatos de amonio, diluyendo el oxígeno atmosférico y haciendo más difícil la oxidación.

Los citados mecanismos de acción de los productos ignífugos pueden llevarse a cabo tanto en fase sólida como en fase gaseosa.

Los ignífugos que actúan en **fase sólida** están basados en sulfatos, fosfatos y boratos que, por acción del calor, se descomponen en ácido sulfúrico, ácido fosfórico y ácido bórico respectivamente, provocando la formación de un residuo carbonoso

y la disminución de gases inflamables.

Los compuestos halogenados actúan en fase gaseosa, descomponiéndose por acción del calor dando radicales libres que se combinan con el oxígeno del aire mediante reacciones complejas, de tal manera que la oxidación de los gases generados por la descomposición del sustrato queda inhibida.

Además de la actividad química en la fase sólida o en la fase gaseosa, los ignífugos presentan también efectos de tipo físico. Sin embargo, existen ignífugos aplicados únicamente por su actividad física; estos últimos son generalmente productos inorgánicos que incorporan en cantidades considerables el material polimérico para alcanzar una acción efectiva.

Uno de los efectos de tipo físico es la dilución de la parte orgánica del material dividiéndolo en dominios aislados por ocupación de los poros y regiones amorfas del polímero, por lo que se requiere una mayor cantidad de calor para alcanzar la temperatura de pirólisis. Este efecto es mejorado por el elevado calor específico y la baja conductividad térmica de los productos utilizados (aluminio, talco, óxido de cinc, etc.).

Otra opción es el efecto debido a la posible descomposición endotérmica del ignífugo con actividad física, con desprendimiento de agua, lo que disminuye sensiblemente la temperatura de la reacción.

El recubrimiento y aislamiento del polímero por una barrera provocada por la fusión de un ignífugo es otro de los mecanismos de acción física.

Los mecanismos descriptos representan a un caso ideal en que un ignífugo actúa sólo de acuerdo a un tipo de acción; sin embargo, desde un punto de vista práctico, los ignífugos actúan combinando uno o más mecanismos, siendo uno de ellos predominante.

PRODUCTOS IGNIFUGOS

Actualmente, el efecto ignífugo se obtiene por incorporación de alguno o algunos de los elementos siguientes: fósforo, nitrógeno, cloro, bromo o antimonio. Muchos compuestos basados en estos elementos son empleados para conferirle efecto ignífugo a un determinado material polimérico. Otros elementos como cinc, boro, arsénico, bismuto, etc. son también empleados en forma de productos que presentan actividad exclusivamente física.

Compuestos de fósforo

El fósforo es básicamente activo en la fase sólida; su

mecanismo de acción en algunos materiales poliméricos está actualmente en discusión.

Una gran variedad de compuestos de fósforo posee la característica ignífuga, pero la eficacia depende de su composición química. Los derivados fosforados son más efectivos en los polímeros que contienen mayor cantidad de oxígeno, actuando por la vía de formación de ácidos durante la pirólisis y la combustión. Los materiales poliméricos que no tienden a desarrollar residuo carbonoso (poliolefinas y polivinilos) requieren una cantidad de fósforo más considerable que los polímeros que sí lo forman (poliésteres y poliuretanos).

Compuestos halogenados

La actividad de los compuestos halogenados se basa en un mecanismo de formación de radicales libres; a temperaturas elevadas liberan hidruros que reaccionan con los radicales hidroxílicos presentes en la llama y también con los átomos de hidrógeno activados generando gases incombustibles que actúan por asfixia.

La eficacia de un compuesto halogenado depende de la posibilidad de liberar el hidruro a la temperatura de descomposición del material, pudiendo clasificarse de la siguiente forma en función de su aptitud para captar los radicales libres:



El flúor es el más eficaz en cuanto a la facilidad para reaccionar con los radicales libres y formar compuestos extremadamente estables, mientras que los compuestos de iodo son demasiado inestables para ser utilizados como aditivos; únicamente los compuestos de bromo y de cloro ofrecen una buena combinación de propiedades, siendo en general los de bromo casi dos veces más eficaces que los de cloro. Por otra parte, los compuestos halogenados aromáticos son menos eficaces que los alifáticos.

La acción de los compuestos halogenados no se limita en general sólo a su actuación en la fase gaseosa sino que aumentan también el residuo carbono durante la pirólisis del polímero, mostrando así una acción ignífuga en la fase sólida parecida a la del fósforo.

Combinación de dos productos ignífugos

La combinación de dos productos ignífugos puede generar un efecto superior a la suma de los que presentan los mismos en forma individual; este efecto sinérgico también se puede

obtener incorporando dos elementos ignífugos en la composición química de un producto ignífugo.

Los efectos sinérgicos más conocidos se observan combinando fósforo/nitrógeno, halógeno/antimonio y fósforo/halógeno. Los dos primeros no corresponden a la definición estricta de sinergismo ya que el nitrógeno y el antimonio no presentan por sí mismos efecto ignífugo, siendo su acción la de mejorar la actuación del fósforo y del halógeno, respectivamente.

Ignífugos de acción física

Compuestos de boro, el hidróxido de aluminio, el carbonato de calcio y algunos silicatos como la mica, el feldespato, talco, etc. presentan exclusivamente una acción ignífuga de tipo físico.

La acción de los compuestos de boro como agentes ignífugos está basada en el aislamiento que generan impidiendo el paso de los gases combustibles desde la zona de pirólisis del polímero hacia el frente de llama actuando al mismo tiempo como una barrera que impide la transferencia de calor hacia la superficie del polímero.

El ácido bórico y sus sales tienen bajos puntos de fusión y se deshidratan en diferentes fases.

El hidróxido de aluminio actúa como ignífugo debido a que libera tres moléculas de agua y consume muchas calorías en la deshidratación; un efecto similar ocurre con el carbonato de calcio, liberando dióxido de carbono y absorbiendo energía térmica.

El hidróxido de aluminio es más efectivo que la alúmina anhidra, lo que demuestra que el efecto endotérmico de la deshidratación es más importante que el aumento de la temperatura necesaria para la pirólisis del material polimérico como ocurre en el caso de los silicatos que poseen alto calor específico y baja conductividad.

INHIBIDORES DE HUMO Y GASES TÓXICOS

El humo es producido por una combustión incompleta del material polimérico y está compuesto por pequeñas gotas de agua o alquitranes, como resultado de la oxidación parcial de productos de pirólisis, y por partículas sólidas de hollín de naturaleza carbonosa.

El humo está formado por unidades monoméricas o diméricas y por otros fragmentos de descomposición de volátiles que difunden hacia el exterior de la fase sólida, pasando a la gaseosa; esta

formación depende de la capacidad de oxidación en la llama, de su temperatura y de la estructura química del material polimérico.

Los productos ignífugos que actúan en fase gaseosa provocan un incremento de la producción de humo y de carbón; la interacción entre el ion hidrógeno en la llama con los radicales libres del ignífugo interrumpe el proceso de oxidación de los combustibles gaseosos que queda incompleto, produciendo partículas carbonosas.

Para disminuir la cantidad de humo se debe actuar sobre el mecanismo de combustión, con el fin de que ésta sea la más completa posible y aumentar así el residuo carbonoso.

La cantidad de humo se puede disminuir:

a) Aumentando la cantidad de oxígeno disponible en el polímero, lo cual conduce a una combustión más completa. Sin embargo, la mayor presencia de oxígeno en la composición implica una más alta inflamabilidad; por lo tanto, la incorporación de oxígeno se lleva a cabo de una manera indirecta: complejos metálicos a base de hierro, cobalto, níquel, manganeso o cromo que favorecen el carácter oxidativo de las reacciones y la transformación de los productos de condensación e intermedios en monóxido y dióxido de carbono.

b) Favoreciendo la formación de hollín, reacciones oxidativas y reacciones secundarias en la primera etapa de la degradación; a partir de los productos obtenidos en las reacciones secundarias se puede esperar una degradación que provoque menos humo.

Para alentar las reacciones secundarias, la formación de hollín debe ser interrumpida debido a que desde un punto de vista energético es la más probable; las sales de fluorboratos influyen en ese sentido en las reacciones de degradación.

Por otra parte, disminuyendo las dimensiones de las partículas de hollín, decrece también la opacidad de los humos; el tamaño depende de la temperatura y de la volatilidad de los productos aromáticos que contienen.

c) Incrementando la cantidad de residuo carbonoso se reduce la producción de gases volátiles que favorecen la generación de hollín; en los dos mecanismos arriba citados se actúa a nivel de llama, al comienzo de la formación de hollín, mientras que en este último se actúa en la fase precedente.

En la práctica se utilizan tanto los reductores de humo de tipo oxidativo como los que aumentan el residuo carbonoso. El hidróxido de aluminio, además de coadyuvar el efecto químico de un producto ignífugo, actúa también como agente reductor de la cantidad de humo. Sales metálicas o complejos organometálicos, tales como trióxido de molibdeno, combinaciones de cinc y molibdeno, fluorborato de potasio, borato de cinc, etc., han mostrado también eficacia en el tratamiento de algunos materiales

poliméricos.

La toxicidad es uno de los aspectos de la reacción del fuego de los materiales que fundamenta muchos trabajos de investigación a fin de resolver el complejo problema que presentan los gases de la pirólisis y la combustión.

La producción de monóxido de carbono es reducida cuando la combustión se lleva a cabo a baja temperatura o cuando la relación oxígeno/carbono es alta; los productos adecuados para disminuir el desarrollo de monóxido de carbono actúan siguiendo uno de estos dos mecanismos: el hidróxido de aluminio el primero de ellos y el óxido de molibdeno el segundo.

La retención del cloruro de hidrógeno liberado en algunos casos se realiza empleando carbonato de calcio; este último presenta un efecto que es función de la superficie específica de sus partículas y de su pureza.

PINTURAS RETARDANTES DEL FUEGO

En condiciones de fuego severas, las pinturas retardantes generalmente no tienen una acción significativa. Sin embargo, en fuegos aislados o no intensos en los que la iniciación fue producida por un cigarrillo, cortocircuito eléctrico, fósforo o combustión espontánea, las pinturas pueden desempeñar una acción importante:

a) Favorecer la propagación del fuego, cuando presentan inflamabilidad con bajo punto de ignición.

b) Presentar inercia o sólo ligeras características ignífugas.

c) Retardar la evolución o bien extinguir el fuego, cuando incluyen ignífugos en su composición que actúan en fase sólida o gaseosa.

Las pinturas retardantes del fuego se pueden clasificar, según su mecanismo de acción, en pinturas intumescentes y pinturas retardantes de llama.

Pinturas intumescentes

Las películas secas de estas pinturas, sometidas a la acción de la llama, primeramente se ablandan y luego se hinchan debido a un desprendimiento interno de gases incombustibles que permanecen en parte retenidos, llegando a alcanzar un espesor hasta 200 veces superior al original. La capa intumescente que se ha formado solidifica en forma de masa esponjosa incombustible que protege el material pintado, dificultando su aumento de temperatura e impidiendo el acceso de aire, y por lo tanto su

combustión.

Mediante materiales o pinturas intumescentes pueden protegerse sustratos tan distintos como papel, cartón, madera, plásticos, metales, etc.

Los principales componentes de una pintura intumescente son las siguientes:

a) Un proveedor de carbón o agente carbonífero, con muchos grupos hidroxilo en su composición; usualmente se emplea un polialcohol, como por ejemplo el pentaeritritol, sus dímeros, trímeros o derivados.

La combustión de un polialcohol puro, en una reacción generalmente exotérmica, se descompone generando distintos óxidos de carbono, vapor de agua y residuos combustibles. Sin embargo, los polialcoholes pueden reaccionar bajo acción del calor con ciertos ácidos inorgánicos para producir ésteres fosforados. En esas circunstancias la degradación térmica es diferente ya que la reacción se vuelve endotérmica, no se forma llama ni tampoco residuos inflamables y queda finalmente muy reducida la formación de gases combustibles; así, el riesgo de propagación del fuego se ve muy limitado.

b) Un agente deshidratante o catalizador, que se descompone y proporciona los productos necesarios para modificar la pirólisis del agente carbonífero. En general se emplean sales del ácido fosfórico, polímeros de dichas sales o bien compuestos orgánicos, derivados o no, del citado ácido.

El agente deshidratante se descompone liberando ácido fosfórico que esterifica los grupos hidroxilo del agente carbonífero, los cuales se transformarán en ésteres fosfóricos que presentan las características frente al fuego arriba citadas.

Como agente deshidratante inicialmente se utilizó el fosfato monoamónico dado los satisfactorios resultados obtenidos en cuanto a la formación de una capa aislante-intumescente adecuada. Sin embargo, en zonas húmedas o en exteriores las pinturas basadas en fosfato monoamónico, pierden la capacidad de hinchamiento con el tiempo y además presentan una eflorescencia que altera las características estéticas de la película. La elevada solubilidad de esta sal, que facilita su migración a la superficie, es la responsable de los inconvenientes citados.

Desde hace tiempo se ha trabajado en la obtención de agentes deshidratantes de menor solubilidad, ya sea por polimerización de productos tipo fosfato amónico o elaborando compuestos fosforados de tipo orgánico.

c) Generador de gases, que se descompone liberando gases no combustibles que hinchan la película de pintura. Este aditivo generalmente está basado en productos nitrogenados, tales como la melamina, dicianamida o también en compuestos orgánicos

parcialmente halogenados como las parafinas cloradas.

Los tres compuestos indicados no pueden elegirse en forma arbitraria; el agente deshidratante o catalizador debe tener una temperatura de descomposición cercana a la del generador de gases. Por ejemplo, si el generador de gases lo hiciese a una temperatura sensiblemente mayor a la del catalizador se formaría una masa carbonosa sin expandir, sin consistencia esponjosa y que por lo tanto no tendría una conductividad calorífica baja; por el contrario, si la temperatura de descomposición del generador de gases es demasiada baja, los gases escaparían antes que la masa carbonosa se forme. En muchas formulaciones se incluyen dos generadores de gases a fin de extender el tiempo de pérdida de productos volátiles.

Los diferentes componentes de una pintura intumescente cumplen generalmente más de una función; así por ejemplo, un producto puede desprender gases incombustibles por calentamiento, característica de un generador de gases, y también puede contener carbón para contribuir a la formación de una masa carbonosa, como lo hace un agente carbonífero. Los componentes deben seleccionarse considerando estos factores.

Generalmente resulta necesario llevar a cabo muchos ensayos para optimizar el grado de intumescencia deseado y compatibilizar además esta propiedad con las características decorativas indispensables que debe reunir la película. Todo cambio en la composición de una pintura retardante del fuego debe necesariamente implicar, además de la evaluación de su comportamiento como ignífuga, el efecto sobre la estabilidad de la pintura en el envase, la pintabilidad, la resistencia a la humedad, el grado de nivelado y de escurrimiento de la película, etc.

La concentración de pigmento en volumen tiene una influencia muy significativa sobre la altura de la intumescencia y la velocidad de propagación de llama. Altas concentraciones de pigmento en volumen permiten obtener el mejor comportamiento ignífugo.

Las pinturas intumescentes tienen en general pobres propiedades reológicas que influyen sobre el aspecto superficial de la película aplicada. Esta, a su vez, tiene muy bajo brillo, es muy porosa debido a la alta concentración de pigmento en su composición, presenta baja resistencia en zonas de alta humedad (se debe considerar que la limpieza resulta necesaria con frecuencia), y además requieren periódicos repintados por su limitada vida útil.

Las pinturas intumescentes retardantes del fuego normalmente se aplican en 2 ó 3 capas, de 150-200 μm de espesor de película

húmeda cada una, a fin de alcanzar la máxima eficiencia ignífuga.

Pinturas retardantes de llama

Las pinturas retardantes de llama se caracterizan por su capacidad para producir gases por acción del calor, los que interfieren en las reacciones de propagación de la llama y en la intensidad de la misma.

El pigmento retardante de llama más ampliamente usado es el trióxido de antimonio, si bien también se emplean otros pigmentos tales como borato de cinc, metaborato de bario, etc.

El trióxido de antimonio por sí mismo no es retardante de llama, pero como ya se mencionó, en combinación con compuestos orgánicos halogenados, tales como cauchos clorados, parafinas cloradas y resinas alquídicas cloradas, presenta una acción altamente efectiva contra la llama.

La eficiencia de pinturas retardantes de llama basadas en trióxido de antimonio y compuestos hidrocarbonados clorados depende de la cantidad total de trióxido de antimonio y de cloro presentes en la composición y también de la relación entre ambos; cantidades estequiométricas parecen conducir a la máxima acción retardante de llama.

Las pinturas con altas concentraciones de pigmento en volumen presentan la mayor eficiencia ignífuga; generalmente estas pinturas están basadas en resinas alquídicas cloradas, epoxídicas, poliuretánicas o vinílicas. En general presentan adecuadas propiedades decorativas en un amplio rango de colores y son aptas para su empleo en exteriores e interiores.

Las pinturas retardantes de llama normalmente se aplican en dos o tres capas dependiendo del tipo de sustrato y del nivel de eficiencia requerido; cada capa alcanza un espesor de película húmeda de aproximadamente 40-50 μm .

ENSAYOS DE COMPORTAMIENTO DE LAS PINTURAS FRENTE AL FUEGO.

Las legislaciones vigentes en diversos países para valorar el comportamiento de los materiales frente al fuego presentan una gran variedad de métodos de ensayo. La diferencia fundamental es el modo de cuantificar el fenómeno (fuego o incendio), ya que influye una gran cantidad de variables: tamaño y posición de la probeta, tipo de fuente activadora, duración del ensayo, etc.

Lo expuesto indica la necesidad de uniformar criterios que impongan métodos de ensayo con buena repetibilidad y que además sean comunes por lo menos a todos los países de una región dada.

El comportamiento al fuego de los materiales no debe ser

determinado solamente por exposición de los mismos a una pequeña fuente de ignición; así por ejemplo, el índice de oxígeno límite y la conductibilidad térmica no son propiamente ensayos de comportamiento al fuego pero en ocasiones pueden resultar relevantes. Por este motivo resulta oportuno hablar de **reacción al fuego**, dado que así se incluye un amplio campo de posibilidades de acuerdo con las condiciones de ensayo en las que debe reflejarse la interacción entre el material, el diseño y su empleo.

Entre estos métodos de ensayo, se deben diferenciar los que evalúan la facilidad con que el material se comporta como iniciador del fuego o bien aquéllos que determinan su acción en un fuego ya comenzado.

La reacción al fuego de los materiales combustibles incluye de una manera global la determinación de la facilidad para desarrollar llama, su propensión a extender el fuego y su contribución a la producción de atmósferas contaminadas. Con estas premisas se han desarrollado un gran número de ensayos para clasificar a los materiales, los que generalmente son idealizados, es decir que no reproducen situaciones reales.

Los ensayos más usuales son los siguientes:

a) **Facilidad de ignición** de un material o de sus productos de pirólisis, en determinadas condiciones de temperatura, presión y concentración de oxígeno. Proporciona una estimación de la posibilidad que un material con una temperatura de ignición más alta que otro pueda contribuir al desarrollo del fuego.

b) **Extensión de las llamas**. Se define por la velocidad de propagación del frente de llama en un material en ignición y es una medida de la aptitud del material para transmitir el fuego. Este ensayo es quizás el más importante y en consecuencia se han propuesto muchos métodos para su evaluación.

c) **Facilidad de extinción**. Es una medida comparativa de la probabilidad de la prolongación de la combustión o del esfuerzo para eliminarla. Así por ejemplo, el índice de oxígeno límite determina el porcentaje de oxígeno necesario para mantener la combustión provocada en un material dado.

d) **Cantidad de humo generado**. Se determina por el grado de oscuridad provocado por el humo proveniente de la combustión de un material en condiciones determinadas; generalmente se mide en luz absorbida, densidad óptica específica o desarrollo de humo, según el método utilizado.

e) **Grado de toxicidad de los gases emitidos**. Expresa una medida del comportamiento de un material en combustión en cuanto a la incapacidad o fallecimiento de los seres vivos que el mismo puede ocasionar.

Los ensayos citados como ejemplo son a título indicativo, disponiéndose además de una gran variedad de métodos para

determinar análogas características; las conclusiones pueden inclusive ser muy diferentes cuando el material se somete en las condiciones especificadas en otros procedimientos de valoración.

BIBLIOGRAFIA

- Allman, F. et al.- J. Oil Col. Chem. Assoc., 72 (5), 1982, 1989.
- Allsebrook, W.E.- Paint Manufacture, 42 (11), 40, 1972.
- Rayner, E., Yeadon, D.A., Verburg, G.B. et al.- J. Paint Technology, 38 (493), 105, 1986.
- Aslin, D.C.- J. Oil Col. Chem. Assoc., 72 (5), 185, 1989.
- ASTM Fire Standards. American Society for Testing and Materials. Philadelphia, EE.UU., 1982.
- ASTM Fire Standards and Safety. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, EE.UU., 1977.
- Bachelard, G.- Psicoanálisis del fuego. Schapire Editor SRL, Buenos Aires, Argentina, 1973.
- Backus, J.K. et al.- J. Appl. Polym. Science, 12, 1053, 1968.
- Baltimore Club.- Official Digest, 26 (358), 1059, 1954.
- Baltimore Club.- Official Digest, 27 (370), 779, 1955
- Baltimore Club.- Official Digest, 28 (382), 942, 1956.
- Barker, R.M., Bostic, J.E., Reardon, T.J.- Effect of Model Flame Retardants on the Flammability of Polyester and Nylon. American Chemical Society Meeting, New York, EE.UU., 1972.
- Barrow, G.M.- Química Física, Ed. Reverté S.A., Barcelona, España, 1964.
- Birnbaum, L.S., Markowitz, M.- Industrial Eng. Chemistry, 40, 400, 1948.
- Bishop, D.M., Bottomley, D., Zobel, F.G.R.- J. Oil Col. Chem. Assoc., 66 (12), 373, 1983.
- Bladé, J.- Pinturas y Acabados Industriales, 25 (128), 79, 1983.
- Blair, N.D., Witschard, G., Hindersinn, R.R.- J. Paint Technology, 44 (573), 75, 1972,
- Bostic, J.E., Yeh, K.N., Barker, R.H.- J. Appl. Polym. Science, 17, 471, 1973.
- Clarke, C.C. et al.- American Chemical Society Organic Coatings Division, 26, 233, 1966.
- Dunk, J.V.- J. Oil Col. Chem. Assoc., 72 (10), 413, 1989.

- Eickner, H.W., Peters, C.C.- **Official Digest**, 35 (463), 800, 1963.
- Krevelen, D.W.- **J. Appl. Polym. Science**, 31 269, 1977.
- Levinson, S.B.- **J. Paint Technology**, 44 (569), 41, 1972.
- Lindermann, R.F.- **Ind. Eng. Chem.**, 61 (5), 70, 1969.
- Martin, F.J., Price, K.R.- **J. Appl. Polym. Science**, 12, 143, 1968.
- Mc Nabb, R.W.- **J. Paint Technology**, 40 (521), 53 A, 1968.
- Nicolay, R.L.- **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, 55 (7), 570, 1972.
- Pascual, M.- **Tecnología del fuego**. Tomo I. Manuel Pascal Pons, Barcelona, España, 1977.
- Rayner, E.T. et al.- **Journal of Paint Technology**, 38 (493), 105, 1966.
- Roberts, A.F., Moodie, K.- **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, 72 (5), 192, 1989.
- Rouse, R.E.- **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, 55 (5), 373, 1972.
- Ryles, A. P.- **Paint Manufacture**, 43 (9), 37, 1973.
- Sawko, P.M., Riccitiello, S.R.- **J. Coat. Technology**, 49 (627), 38, 1977.
- Shaw, R.J.- **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, 72 (5), 177, 1989.
- Smith, C.A.- **Paint Manufacture and Rosin News**, 50 (5), 24, 1980.
- Smith, C.A.- **Paint Manufacture and Rosin News**, 50 (8), 24, 1980.
- Smith, I.- **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, 72 (5), 171, 1989.
- St. Louis Society.- **J. Paint Technology**, 46 (591), 62, 1974.
- Torsa Valls, J.- **Pinturas y Acabados Industriales**, 25 (128), 93, 1983.
- Vandersall, H.L.- **J. Paint Technology**, 39 (511), 494, 1967.
- Verburg, G.B. et al.- **J. Paint Technology**, 38 (498), 105, 1966.
- Wake, L.V.- **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, 71 (11), 378, 1988.
- Weissber, S.G., Kline, G.M., Hansberry, H.L.- **Industrial and Engineering Chemistry**, 41 (8), 1742, 1949.
- Yeadon, D.A. et al.- **Official Digest**, 37 (488), 1095, 1965.

PINTURAS RETARDANTES DE LLAMA INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE PIGMENTO EN VOLUMEN Y DEL NIVEL DE TRIOXIDO DE ANTIMONIO

C.A. Giúdice* y B. del Amo**

ABSTRACT

The influence of the pigment volume concentration (PVC) and the antimony content on the efficiency of flame retardant paints was studied. The fireproofing material was constituted by a chlorinated alkyd resin as film former material, and by antimony trioxide at different concentrations as flame retardant pigment.

Paints under study were manufactured on laboratory scale (ball mill jars of 3.3 liters capacity).

Test panels of Araucaria Angustifolia were prepared, painting them with the experimental samples so as to reach 120-140 micrometers of dry film thickness.

Laboratory tests, in order to establish the flame retardant capacity, were done exposing the painted panels to an intermittent Bunsen burner flame.

Results were statistically interpreted by applying a factorial desing (192 paints).

Keywords (Palabras clave): flame retardant paints (pinturas retardantes de llama), pigment volume concentration (concentración de pigmento en volumen), antimony trioxide (trióxido de antimonio), chlorinated alkyd resin (resina alquídica clorada), flame retardant pigment (pigmento retardante de llama), chlorendic anhydride (anhídrido cloréndico), factorial design (diseño factorial).

* Subdirector del CIDEPINT y Miembro de la Carrera del Investigador Científico del CONICET.

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

INTRODUCCION

El fuego desarrolla reacciones químicas fuertemente exotérmicas, iniciándose cuando comburente y combustible se encuentran en un estado energético suficiente (energía de activación).

El combustible incluye sustancias que no se encuentran en su máximo estado de oxidación; en general cualquier material que contenga carbono y/o hidrógeno puede oxidarse y por lo tanto es combustible.

El comburente más importante es el aire, el que está compuesto aproximadamente en su quinta parte por oxígeno; durante la combustión los restantes componentes permanecen inalterados (excepto a temperaturas muy elevadas) y acompañan a los productos de la combustión en los humos [1].

Parte de la energía desprendida en la reacción se disipa generando un incremento de la temperatura del medio y la restante se transfiere a los productos reaccionantes aportando la energía de activación para que el proceso continúe. Si esta energía no es suficiente, el proceso se detiene y si es mayor a la necesaria el proceso se acelera.

Un sustrato se denomina incombustible cuando no sufre ninguna descomposición al ser expuesto a una fuente de calor, es decir que no se combina con el oxígeno del aire para dar una reacción exotérmica. Se dice que hay combustión cuando una reacción exotérmica de oxidación se inicia y se desarrolla entre el combustible y el comburente.

La combustión, como reacción de oxidación puede ocurrir a una velocidad muy alta (explosión), con notable elevación de temperatura y emisión de luz visible (combustión viva), con reducido incremento de temperatura y sin emisión de luz visible (combustión lenta) y sin ninguna elevación de temperatura y emisión de luz visible (oxidación).

Una materia se llama **inflamable** cuando arde o entra en combustión bajo la acción de una fuente de calor, con formación de llamas o incandescencia, y **no inflamable** cuando la combustión se detiene al alejar la fuente de calor. Por su parte, se dice que es difícilmente **inflamable** o **auto-extinguible** cuando resiste durante un tiempo antes de inflamarse o mantiene las llamas o incandescencia sólo durante un lapso reducido luego de la eliminación de la fuente de calor.

Los estudios en el campo de los materiales resistentes a la llama y al calor han permitido desarrollar nuevos productos y métodos de ensayo para evaluar las características de los mismos. Un tratamiento ignífugo tiene por objetivo hacer difícilmente inflamable a un material.

En condiciones severas de fuego, las pinturas retardantes generalmente no tienen una acción significativa; en fuegos aislados o no intensos en los que la iniciación fue producida por un cigarrillo, cortocircuito eléctrico, fósforo o combustión espontánea, pueden desempeñar una acción importante.

El presente trabajo tiene como objetivo fundamental estudiar la influencia de la concentración de pigmento en volumen (PVC) y del nivel de trióxido de antimonio sobre el comportamiento ignífugo de pinturas retardantes de llama basadas en una resina alquídica con alto grado de cloración.

PINTURAS RETARDANTES DE LLAMA ESTUDIADAS

La composición de las pinturas formuladas para la presente experiencia se incluye en la Tabla I.

Ligante

En todos los casos, como material ignífugo formador de película se empleó una resina alquídica, con alto grado de cloro en su composición, elaborada en laboratorio a partir de aceite de soja, anhídrido cloréndico y pentaeritritol [2-5]. Las características generales del producto final se mencionan en un trabajo previo [6].

La resina alquídica clorada antes citada actúa en fase gaseosa descomponiéndose por acción del calor dando radicales libres que se combinan con el oxígeno del aire mediante reacciones complejas, de tal manera que la oxidación de los gases generados por la descomposición del sustrato queda inhibida; su eficacia depende de la posibilidad de liberar hidruro a la temperatura de descomposición del material para formar gases incombustibles.

La acción de esta resina no se limita en general sólo a su actuación en la fase gaseosa sino que aumenta también el residuo carbonoso durante la pirólisis del polímero, mostrando así una acción ignífuga en la fase sólida.

Pigmento

Se emplearon trióxido de antimonio, dióxido de titanio (variedad rutilo) y sulfato de bario.

El trióxido de antimonio es un pigmento de reconocida acción ignífuga, aunque por sí solo no resulta efectivo; sin embargo, en combinación con compuestos orgánicos halogenados presenta un adecuado comportamiento frente al fuego [7, 8]. Se supone que el

mecanismo de acción es la interferencia que en la reacción de propagación de llama presentaría en este caso el tricloruro de antimonio y/o oxiclورو de antimonio formados durante el desarrollo del fuego [9].

El trióxido de antimonio se incluyó en diferentes niveles para establecer la influencia de esta variable.

El dióxido de titanio mejora el poder cubriente de la película y además presenta una actividad física que se genera por la disminución de la concentración de la parte orgánica del material, dividiéndolo en dominios aislados por ocupación de los poros y regiones amorfas del polímero; esto último hace que se requiera una mayor cantidad de calor para alcanzar la temperatura de pirólisis.

El sulfato de bario es un ignífugo que actúa en fase sólida; por acción del calor se descompone en ácido sulfúrico provocando la formación de un residuo carbonoso y la disminución de gases inflamables. El sulfato de bario se incluyó en diferentes niveles a fin de alcanzar las diversas concentraciones de pigmento en volumen consideradas en este trabajo [10].

Finalmente cabe mencionar que el efecto retardante de cada uno de los pigmentos citados representa el tipo de acción predominante; sin embargo, desde un punto de vista práctico, los ignífugos actúan combinando uno o más mecanismos.

Relación pigmento/ligante

Con el objetivo de establecer la influencia del nivel de pigmentación sobre la eficiencia ignífuga de las pinturas diseñadas, se seleccionaron diferentes concentraciones de pigmento en volumen (PVC): 20,0; 25,0; 30,0; 35,0; 40,0; 45,0; 50,0 y 55,0 % .

Para cada PVC [11], la película seca presentó un contenido de cloro en peso diferente y además para cada muestra una relación trióxido de antimonio/cloro también diferente (Tabla II).

Otros componentes

Se emplearon naftenatos de circonio y de cobalto como secantes, un aditivo electroneutro como agente dispersante y estearato de aluminio como espesante.

Se seleccionó aguarrás mineral como disolvente por su reducido poder contaminante.

PREPARACION DE LAS MUESTRAS

La elaboración de las pinturas se realizó en un molino de bolas con jarras de porcelana de 1,0 litro de capacidad total; las condiciones operativas del molino fueron optimizadas previamente [12]. Todas las muestras fueron preparadas por triplicado.

En primer término se incorporó a la jarra del molino la resina en solución y luego se efectuó la dispersión de los pigmentos durante 24 horas. Finalmente se adicionaron los aditivos y se ajustó la viscosidad en el envase.

EVALUACION DE LA CAPACIDAD IGNIFUGA

Las probetas para ensayo, de 200 x 100 x 3 mm, se elaboraron con un material combustible (*Araucaria Angustifolia*), estacionado durante 6 meses en ambiente de laboratorio.

Previo a la aplicación de las pinturas, las probetas fueron cuidadosamente lijadas en frentes y bordes, descartándose aquellas que presentaban nudos u otra imperfección.

La primera capa se aplicó diluyendo la muestra al 50 % con aguarrás mineral; luego de 24 horas de secado se aplicaron otras dos capas adicionales, también con un lapso de 24 horas entre ellas. El espesor final de la película seca fue de 120-140 micrometros. En todos los casos las aplicaciones se realizaron con pincel.

Luego de 10 días de pintada la última capa, las probetas se colocaron en estufa a 45-48^oC durante 24 horas para favorecer la eliminación del disolvente retenido.

Como muestra testigo se seleccionó un esmalte alquídico comercial, empleado como pintura de terminación en un esquema no ignífugo.

Cada probeta fue expuesta a la llama intermitente según el método empleado en un trabajo previo (6). La calificación y clasificación de las muestras se realizó según las Tablas III y IV.

RESULTADOS Y DISCUSION

Los resultados obtenidos en el ensayo de exposición a la llama intermitente se indican en la Tabla V, mientras que la calificación y clasificación de las pinturas se incluyen en la Tabla VI.

Los valores experimentales de la Tabla V fueron tratados estadísticamente aplicando el diseño factorial $8 \times 8 = 64$, con muestras triplicadas para cada una de las combinaciones (se elaboraron en total 192 pinturas) [13-15].

Las variables estudiadas, concentración de pigmento en volumen y contenido de trióxido de antimonio, son en este caso los efectos principales C y R respectivamente del tratamiento estadístico. Los niveles C1, C2, C3, C4, C5, C6, C7 y C8 corresponden a los PVC 20,0; 25,0; 30,0; 35,0; 40,0; 45,0; 50,0 y 55,0 %, respectivamente, mientras que R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7 y R8 se identifican con los niveles decrecientes de trióxido de antimonio indicados en las formulaciones 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 y 8, respectivamente.

Las conclusiones alcanzadas, luego de aplicar el tratamiento estadístico al diseño factorial mencionado, indican una influencia significativa (prueba de Fisher positiva) de las dos variables consideradas.

El análisis simultáneo de todos los efectos principales (Tabla VII) indica un mejor comportamiento para el nivel C6 registrándose una disminución en la eficiencia más acentuada en los niveles superiores C7 y C8 (PVC de 50,0 y 55,0 %, respectivamente) que en los inferiores C5, C4, C3, C2 y C1 (PVC de 40,0; 35,0; 30,0; 25,0 y 20,0 %, respectivamente). También se observa una mayor eficiencia con el nivel R1, seguido en orden decreciente por los niveles R2, R3, R4, R5, R6, R7 y finalmente R8.

En consecuencia se deduce que para alcanzar la mayor capacidad ignífuga se deben seleccionar el PVC= 45,0 % y el contenido más alto de trióxido de antimonio (formulación 1).

También en esta oportunidad se consideró importante realizar un análisis por separado, según la concentración de pigmento en volumen, Tabla VIII.

El análisis de los resultados permite corroborar la mayor eficiencia (valor medio más alto) de las muestras formuladas con el nivel C6 (PVC 45,0 %), para elevados contenidos de trióxido de antimonio en su composición. En este caso es importante remarcar que los niveles R1, R2, R3 y R4 condujeron a capacidades ignífugas similares. Consecuentemente, y por razones económicas (el trióxido de antimonio es un pigmento de elevado costo) debería seleccionarse el nivel R4 (formulación 4) como el más satisfactorio (relación trióxido de antimonio/cloro 1,4/1 en peso).

Finalmente, cabe mencionar que las muestras elaboradas con los niveles C6 (PVC= 45,0 %), y R1, R2, R3 y R4 (contenidos de trióxido de antimonio correspondientes a las formulaciones tipo 1, 2, 3 y 4, respectivamente) fueron calificadas con **Aprobado** y además clasificadas como **Clase A**.

CONCLUSIONES

1. La concentración de pigmento en volumen (PVC) influyó significativamente en la capacidad retardante de llama de las pinturas elaboradas (prueba de Fisher positiva). El PVC de 45,0 % fue el que condujo al mejor comportamiento; este hecho se podría atribuir a que un incremento en la concentración de pigmento disminuye porcentualmente el contenido de material orgánico combustible (mayor eficiencia) hasta llegar sin embargo a un nivel de ligante tan reducido (muy bajo contenido de cloro, responsable de la acción ignífuga) que la capacidad retardante decrece (menor eficiencia).
2. El contenido de trióxido de antimonio en la composición de las pinturas incidió también significativamente sobre la eficiencia de las muestras en el ensayo de llama intermitente (prueba de Fisher positiva). Niveles más altos de trióxido de antimonio incrementaron la capacidad ignífuga. Sin embargo, por encima de un determinado valor, característico de cada formulación, no se logra una mayor eficiencia; en consecuencia, por razones económicas se debe seleccionar el contenido más bajo (menor relación trióxido de antimonio/cloro) que no afecte el citado comportamiento.
3. El método de ensayo permitió establecer la influencia de la concentración de pigmento en volumen y del contenido de trióxido de antimonio en la composición, y además calificar y también clasificar las pinturas experimentales en su comportamiento frente al fuego.
4. Algunas de las pinturas experimentales formuladas cumplieron las exigencias del ensayo, resultando calificadas con **Aprobado** y clasificadas como Clase A. Este comportamiento fue contrastado con un producto alquídico comercial no ignífugo, el que mostró una tendencia a incrementar la magnitud de la conflagración y que fue calificado con **No Aprobado** y clasificado como Clase D.

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) el apoyo económico brindado para la realización de este trabajo. También y en forma muy especial a la empresa Fitacrest S.A., que a través del Ing. Roque Gallo, colaboró en el desarrollo del presente estudio.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Schongar, L.H.- **Plastics Compounding**, 3, 44 (1978).
- [2] Wake, L.V.- **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, 71 (11), 378 (1988).
- [3] Hancock, R.A., Leeves, N.J.- **Progress in Organic Coatings**, 17 (3), 321 (1989).
- [4] Patton, T.C.- **Alkyd Resin Technology**. John Willey & Sons, New York, EE.UU. (1962).
- [5] Bravo Rey, A. - **Tecnología de las resinas alquídicas**. Reverté, S.A., Barcelona, España (1950).
- [6] Glúdice, C., del Amo, B.- **CIDEPINT-Anales**, 1-15, (1992).
- [7] Hamilton, J.P.- **Plastics Compounding**, 6, 54 (1978).
- [8] Bishop, D.M., Bottomley, D., Zobel, F.G.R.- **J. Oil Col. Chem Assoc.**, 66 (12), 373 (1983).
- [9] Gloger, W.A., Hurley, W.- **Antimony Oxide**. Patton, T.C.: **Pigment Handbook**, Vol I., John Wiley & Sons, New York, EE.UU., 1973, pp. 85.
- [10] Patton, T.C.- **Barium Sulfate, Natural**. Patton, T.C.: **Pigment Handbook**, Vol. I, John Wiley & Sons, EE.UU. (1962).
- [11] Payne, H. F.- **Organic Coating Technology**, Vol. II, John Wiley & Sons, EE.UU. (1961), pp. 717.
- [12] Glúdice, C., Benítez, J., Rascio, V., Presta, M.- **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, 63 (3), 153 (1980).
- [13] Glúdice, C., del Amo, B.- **Rev. Iberoamericana de Corrosión y Protección**, XVII (2), 141 (1986).
- [14] Star Li, J.C.R.- **Statistical Inference**, Vol. I, Edwards Brothers, Michigan, EE.UU. (1969).
- [15] Duckworth, W.E.- **Statistical Techniques in Technological Research**. Methuen, London, Gran Bretaña, (1968), pp. 96.

TABLA I
COMPOSICION DE LAS PINTURAS EXPERIMENTALES*

Componentes, % en volumen		1	2	3	4
Pigmento	Dióxido de titanio	26,8	26,8	26,8	26,8
	Trióxido de antimonio	13,5	11,2	9,3	7,7
	Sulfato de bario	59,7	62,0	63,9	65,5
Ligante	Resina alquídica clorada	91,8	91,8	91,8	91,8
	Estearato de aluminio	4,9	4,9	4,9	4,9
	Aditivos	3,3	3,3	3,3	3,3
Disol- vente	Aguarrás mineral	100,0	100,0	100,0	100,0

Componentes, % en volumen		5	6	7	8
Pigmento	Dióxido de titanio	26,8	26,8	26,8	26,8
	Trióxido de antimonio	7,0	5,6	4,7	3,5
	Sulfato de bario	66,2	67,6	68,5	69,7
Ligante	Resina alquídica clorada	91,8	91,8	91,8	91,8
	Estearato de aluminio	4,9	4,9	4,9	4,9
	Aditivos	3,3	3,3	3,3	3,3
Disol- vente	Aguarrás mineral	100,0	100,0	100,0	100,0

* Se elaboraron pinturas con concentración de pigmento en volumen de 20,0; 25,0; 30,0; 35,0; 40,0; 45,0; 50,0 y 55,0 % .

TABLA II

RELACION DE TRIOXIDO DE ANTIMONIO/CLORO EN LA PELICULA SECA

Trióxido de antimonio/ cloro, en peso		Trióxido de antimonio/ cloro, en peso	
Muestra		Muestra	
1.1	0,7/1	1.2	1,0/1
2.1	0,6/1	2.2	0,8/1
3.1	0,5/1	3.2	0,7/1
4.1	0,4/1	4.2	0,6/1
5.1	0,4/1	5.2	0,5/1
6.1	0,3/1	6.2	0,4/1
7.1	0,2/1	7.2	0,3/1
8.1	0,2/1	8.2	0,3/1
PVC, % = 20,0		PVC, % = 25,0	
Trióxido de antimonio/ cloro, en peso		Trióxido de antimonio/ cloro, en peso	
Muestra		Muestra	
1.3	1,3/1	1.4	1,6/1
2.3	1,1/1	2.4	1,3/1
3.2	0,9/1	3.4	1,1/1
4.3	0,7/1	4.4	0,9/1
5.3	0,6/1	5.4	0,8/1
6.3	0,5/1	6.4	0,7/1
7.3	0,4/1	7.4	0,5/1
8.3	0,3/1	8.4	0,4/1
PVC, % = 30,0		PVC, % = 35,0	

TABLA II (Continuación)

RELACION DE TRIOXIDO DE ANTIMONIO/CLORO EN LA PELICULA SECA

Muestra	Trióxido de antimonio/ cloro, en peso
1.5	2,0/1
2.5	1,6/1
3.5	1,3/1
4.5	1,1/1
5.5	1,0/1
6.5	0,8/1
7.5	0,7/1
8.5	0,5/1
PVC, % = 40,0	

Muestra	Trióxido de antimonio/ cloro, en peso
1.6	2,4/1
2.6	2,0/1
3.6	1,7/1
4.6	1,4/1
5.6	1,2/1
6.6	1,0/1
7.6	0,8/1
8.6	0,6/1
PVC, % = 45,0	

Muestra	Trióxido de antimonio/ cloro, en peso
1.7	3,0/1
2.7	2,4/1
3.7	2,0/1
4.7	1,7/1
5.7	1,5/1
6.7	1,2/1
7.7	1,0/1
8.7	0,8/1
PVC, % = 50,0	

Muestra	Trióxido de antimonio/ cloro, en peso
1.8	3,6/1
2.8	3,0/1
3.8	2,5/1
4.8	2,0/1
5.8	1,9/1
6.8	1,5/1
7.8	1,3/1
8.8	0,9/1
PVC, % = 55,0	

TABLA III

ESCALA DE CALIFICACION EMPLEADA PARA EVALUAR EL COMPORTAMIENTO DE LAS PINTURAS EXPERIMENTALES

-
10. Durante el ensayo no hay ninguna llama excepto la del mechero. La zona carbonizada no excede los 3 cm².
 7. Cinco segundos después de retirar el mechero no persiste llama sobre la superficie. La zona carbonizada no excede los 6 cm².
 5. Cinco segundos después de retirar el mechero no persiste llama sobre la superficie pero sí puntos de ignición sobre la zona carbonizada que perduran como máximo 10 segundos. Esta última no excede los 12 cm².
 2. Cinco segundos después de retirar el mechero persiste la llama: el ensayo se considera no aprobado.
-

Nota: El ciclo exposición al fuego/descanso se repite si la calificación es igual o superior a 5.

TABLA IV

CLASIFICACION DE LAS PINTURAS

Puntaje promedio en ensayo de llama intermitente	Calificación de la pintura	Clasificación de la pintura
100 o más	Aprobado	Clase A
70 a 99	Aprobado	Clase B
30 a 69	No aprobado	Clase C
29 o menos	No aprobado	Clase D

TABLA V
RESULTADOS DEL ENSAYO DE LLAMA INTERMITENTE

Muestra	Probeta 1	Probeta 2	Probeta 3	Media
1.1	63	48	58	56
2.1	49	54	44	49
3.1	44	36	41	40
4.1	41	41	44	42
5.1	32	34	36	36
6.1	28	31	31	32
7.1	27	26	31	28
8.1	28	31	32	30
1.2	64	79	74	72
2.2	59	66	61	62
3.2	54	58	64	59
4.2	61	58	69	63
5.2	59	54	52	55
6.2	39	36	44	40
7.2	49	51	39	46
8.2	41	41	52	45
1.3	86	82	82	83
2.3	83	91	83	86
3.3	79	69	71	73
4.3	69	86	79	78
5.3	76	64	66	69
6.3	52	66	58	59
7.3	54	48	44	49
8.3	48	59	52	53
1.4	96	103	96	98
2.4	91	96	83	90
3.4	83	79	86	83
4.4	79	76	74	76
5.4	63	69	69	67
6.4	69	58	64	64
7.4	62	58	71	64
8.4	58	52	64	58
Testigo	2	2	2	2

TABLA V (Continuación)
RESULTADOS DEL ENSAYO DE LLAMA INTERMITENTE

Muestra	Probeta 1	Probeta 2	Probeta 3	Media
1.5	103	116	111	110
2.5	111	103	116	110
3.5	120	116	111	116
4.5	116	103	96	105
5.5	79	86	82	82
6.5	66	74	71	70
7.5	51	54	52	52
8.5	39	48	44	44
1.6	131	128	120	126
2.6	111	120	116	116
3.6	120	132	103	118
4.6	118	125	126	123
5.6	92	86	96	91
6.6	79	82	74	78
7.6	64	59	64	62
8.6	49	47	47	48
1.7	83	82	86	84
2.7	79	86	92	86
3.7	76	86	82	81
4.7	74	83	78	78
5.7	66	71	61	66
6.7	61	52	58	57
7.7	48	41	39	43
8.7	31	26	23	27
1.8	83	74	64	74
2.8	62	54	49	55
3.8	41	48	47	45
4.8	31	27	22	27
5.8	32	26	31	30
6.8	22	16	17	18
7.8	9	14	12	12
8.8	7	12	9	9
Testigo	2	2	2	2

TABLA VI
RESULTADOS DEL ENSAYO DE LLAMA INTERMITENTE

Muestra	Calificacion de la pintura	Clasificación de la pintura
1.1	No aprobado	Clase C
2.1	No aprobado	Clase C
3.1	No aprobado	Clase C
4.1	No aprobado	Clase C
5.1	No aprobado	Clase C
6.1	No aprobado	Clase C
7.1	No aprobado	Clase D
8.1	No aprobado	Clase C
1.2	Aprobado	Clase B
2.2	No aprobado	Clase C
3.2	No aprobado	Clase C
4.2	No aprobado	Clase C
5.2	No aprobado	Clase C
6.2	No aprobado	Clase C
7.2	No aprobado	Clase C
8.2	No aprobado	Clase C
1.3	Aprobado	Clase B
2.3	Aprobado	Clase B
3.3	Aprobado	Clase B
4.3	Aprobado	Clase B
5.3	No aprobado	Clase C
6.3	No aprobado	Clase C
7.3	No aprobado	Clase C
8.3	No aprobado	Clase C
1.4	Aprobado	Clase B
2.4	Aprobado	Clase B
3.4	Aprobado	Clase B
4.4	Aprobado	Clase B
5.4	No aprobado	Clase C
6.4	No aprobado	Clase C
7.4	No aprobado	Clase C
8.4	No aprobado	Clase C
Testigo	No aprobado	Clase D

TABLA VI (Continuación)
RESULTADOS DEL ENSAYO DE LLAMA INTERMITENTE

Muestra	Calificación de la pintura	Clasificación de la pintura
1.5	Aprobado	Clase A
2.5	Aprobado	Clase A
3.5	Aprobado	Clase A
4.5	Aprobado	Clase A
5.5	Aprobado	Clase B
6.5	Aprobado	Clase B
7.5	No aprobado	Clase C
8.5	No aprobado	Clase C
1.6	Aprobado	Clase A
2.6	Aprobado	Clase A
3.6	Aprobado	Clase A
4.6	Aprobado	Clase A
5.6	Aprobado	Clase B
6.6	Aprobado	Clase B
7.6	No aprobado	Clase C
8.6	No aprobado	Clase C
1.7	Aprobado	Clase B
2.7	Aprobado	Clase B
3.7	Aprobado	Clase B
4.7	Aprobado	Clase B
5.7	No aprobado	Clase C
6.7	No aprobado	Clase C
7.7	No aprobado	Clase C
8.7	No aprobado	Clase D
1.8	Aprobado	Clase B
2.8	No aprobado	Clase C
3.8	No aprobado	Clase C
4.8	No aprobado	Clase D
5.8	No aprobado	Clase C
6.8	No aprobado	Clase D
7.8	No aprobado	Clase D
8.8	No aprobado	Clase D
Testigo	No aprobado	Clase D

TABLA VII
ANALISIS SIMULTANEO DE LOS EFECTOS PRINCIPALES*

C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8
-25,8	-9,8	3,8	10,3	21,2	30,3	0,4	-31,3

R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8
23,7	16,6	11,9	9,0	3,0	-12,8	-20,5	-25,8

* Valores medios de 24 elementos transformados por la sustracción de 65 (promedio general de los 192 elementos).

TABLA VIII
ANALISIS SEPARADO SEGUN LA CONCENTRACION DE
PIGMENTO EN VOLUMEN

	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8
R1	-8,7	7,3	20,0	36,0	45,0	60,7	20,3	8,7
R2	-16,0	-3,0	20,7	25,0	45,0	50,0	20,7	-10,0
R3	-24,7	-6,3	8,0	17,7	50,7	53,3	16,3	-19,7
R4	-23,0	-2,3	13,0	11,3	40,0	58,0	13,3	-38,3
R5	-29,3	-10,0	3,7	2,0	17,3	26,3	1,0	-35,3
R6	-33,3	-25,3	-6,3	-1,3	5,3	13,3	-8,0	-46,7
R7	-37,0	-18,7	-16,3	-1,3	-12,7	-2,7	-22,3	-53,3
R8	-34,7	-20,3	-12,0	-7,0	-21,3	-17,3	-38,3	-55,7

Nota: Valores medios de 3 elementos transformados por la sustracción de 65 (promedio general de los 192 elementos).

PINTURAS RETARDANTES DE LLAMA INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE CLORO EN LA RESINA ALQUIDICA Y DE LA RELACION TRIOXIDO DE ANTIMONIO/CLORO

C.A. Giúdice* y B. del Amo**

ABSTRACT

This paper discusses the efficiency of flame retardant paints, manufactured on laboratory scale, related to composition variables.

The performance of these paints was tested by means of exposure to an intermittent Bunsen burner flame. The results obtained were statistically treated by employing a factorial design (72 experimental paints).

It was concluded that the highest chlorine content in the alkyd resin and the highest antimony oxide content in the film led to the best flame resistance.

However, from a technical and economical point of view, the optimum composition changed in accordance to the chlorine content in the resin: a higher chlorine level allowed a smaller content of antimony oxide to achieve similar flame retardant capacity.

Keywords (Palabras clave): fire (fuego), chlorinated alkyd resin (resina alquídica clorada), chlorine (cloro), antimony oxide (óxido de antimonio), flame retardant paints (pinturas retardantes de llama), intermittent burner flame (llama intermitente de mechero).

* Subdirector del CIDEPINT y Miembro de la Carrera del Investigador Científico del CONICET.

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

INTRODUCCION

El fuego es una manifestación energética que tiene como consecuencia no deseable los problemas que origina. El incendio, hecho ingrato producido por el fuego, desarrolla reacciones químicas fuertemente exotérmicas de oxidación-reducción; el oxidante y el reductor son denominados comburente y combustible, respectivamente.

El fuego se inicia cuando el oxidante y el reductor se encuentran en un estado energético que conduce a una colisión efectiva de sus moléculas. La energía necesaria se llama energía de activación.

Las significativas pérdidas por acción del fuego fundamentan la investigación y el desarrollo de productos y medios de defensa contra el mismo como así también la adopción de métodos de ensayo confiables para establecer el grado de inflamabilidad de distintos materiales que pueden ser iniciadores o propagadores del incendio.

En condiciones de fuego severas, las pinturas convencionales y en particular las retardantes de llama generalmente no tienen una acción significativa. Sin embargo, en fuegos aislados o no intensos en los que la iniciación fue producida por un cigarrillo, cortocircuito eléctrico, fósforo o combustión espontánea, las pinturas en general pueden desempeñar una acción importante [1, 2]:

- Favorecer la propagación del fuego, cuando presentan inflamabilidad con bajo punto de ignición.
- Presentar inercia o sólo ligeras características ignífugas.
- Retardar la evolución o bien extinguir el fuego, cuando incluyen ignífugos en su composición que actúan en fase sólida o gaseosa.

Las pinturas retardantes de llama se caracterizan por su capacidad para desprender gases cuando entran en contacto con el fuego o bien por la acción del calor que el mismo genera. Estos gases interfieren en la velocidad de propagación de la llama y reducen además su intensidad.

El efecto ignífugo se obtiene incorporando compuestos basados en fósforo, nitrógeno, cloro, bromo y/o antimonio a un determinado material polimérico. Otros elementos como cinc, boro, arsénico, bismuto, etc. son también empleados en forma de productos que presentan actividad exclusivamente física [3, 4].

La combustión a macroescala involucra diferentes etapas (calentamiento, descomposición, ignición o combustión de gases, combustión del sustrato y finalmente la propagación del calor); un efecto ignífugo eficiente interrumpe el proceso de combustión

en uno o más estadios, por lo que el proceso finaliza en un lapso razonable, preferentemente antes que la ignición ocurra.

El presente trabajo tiene como objetivo fundamental estudiar la influencia de diferentes variables de composición sobre el comportamiento ignífugo de diversas pinturas retardantes de llama elaboradas en escala de laboratorio.

CARACTERISTICAS DE LAS PINTURAS RETARDANTES DE LLAMA DESARROLLADAS

La composición porcentual de las pinturas se indica en la Tabla I.

Ligante

En todos los casos, el material formador de película estuvo constituido por una resina alquídica clorada elaborada en laboratorio [5-7] a partir de aceite de soja, anhídrido cloréndico y pentaeritritol (Tabla II).

La actividad de la citada resina alquídica clorada se basa en un mecanismo de formación de radicales libres; a temperaturas elevadas liberan hidruros que reaccionan con los radicales hidroxilo presentes en la llama y también con los átomos de hidrógeno activados generando gases incombustibles que actúan impidiendo el acceso del oxígeno del aire.

La acción de los compuestos halogenados no se limita en general sólo a su actuación en la fase gaseosa sino que aumentan también el residuo carbonoso durante la pirólisis del polímero, mostrando así una acción ignífuga en la fase sólida.

Teniendo en cuenta que el nivel de cloro incide sobre la capacidad retardante de llama de la película de pintura, se estudió la influencia del contenido de cloro presente en el alquidal (tres niveles) y por ende, la cantidad de este último en la formulación.

Pigmento ignífugo

En todas las formulaciones de esta experiencia, se empleó trióxido de antimonio como pigmento retardante de llama. Este ignífugo, por sí solo no resulta efectivo pero en combinación con compuestos orgánicos halogenados (resinas alquídicas cloradas, caucho clorado, parafinas cloradas, etc.) exhibe una alta eficiencia como retardante de llama; esta combinación genera un efecto superior a la suma de los que presentan los mismos en

forma individual [8].

El mecanismo de acción del trióxido de antimonio no se conoce exactamente, pero se supone que el tricloruro de antimonio y/o el oxiclورو de antimonio que se forman interferirían en la reacción de propagación de llama. La eficiencia dependería entonces de la cantidad total de pigmento ignífugo y de halógeno presentes y además de la relación entre ambos [4].

Con el objetivo de establecer la influencia de este pigmento, se consideraron ocho niveles en las pinturas diseñadas, los que condujeron a diversas relaciones trióxido de antimonio/cloro en peso (Tabla III).

Pigmento opaco y extendedor

En todas las formulaciones estudiadas se incorporó dióxido de titanio (variedad rutilo) a fin de otorgarle a la pintura adecuado poder cubriente [9] y sulfato de bario como extendedor para incrementar la dureza de la película seca y además por su capacidad para actuar como un ignífugo en fase sólida.

Disolventes

Se empleó aguarrás mineral por sus elevados puntos de inflamación (39°C) y de ebullición ($160\text{--}200^{\circ}\text{C}$), en relación con los que presentan otros disolventes habitualmente seleccionados en la elaboración de pinturas. Además, el aguarrás mineral tiene un reducido poder contaminante (máximo permisible en el aire de 500 ppm o sea $200\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$).

Aditivos

Se incorporaron diferentes aditivos para mejorar las propiedades y características de la pintura y/o película. Se adicionaron naftenatos de circonio y de cobalto como secantes para acelerar la conversión de la película líquida a sólida, un aditivo electroneutro como agente dispersante y se empleó estearato de aluminio como espesante para regular la viscosidad de la pintura y alcanzar un adecuado nivelado y satisfactoria capacidad de la película para no escurrir ("sagging"), fundamentalmente en superficies verticales.

PREPARACION DE LAS MUESTRAS

La elaboración de las pinturas se realizó en escala de laboratorio, empleando un molino de bolas de 3,3 litros de

capacidad total (aproximadamente 0,75 litros de pintura por "batch") [10]. La tecnología de elaboración tuvo en consideración las características operativas del molino, a fin de lograr una adecuada distribución de tamaño de partícula de los pigmentos.

En una primera etapa los pigmentos ignífugo y opaco y el extendedor, junto al agente dispersante y al espesante, fueron incorporados a la resina alquídica en solución (50 % en peso en aguarrás mineral). Luego se llevó a cabo la dispersión en el citado molino durante 24 horas y finalmente se adicionaron en el envase los secantes de superficie e interno.

ENSAYO DE COMPORTAMIENTO FRENTE AL FUEGO

En diferentes países existe una gran variedad de métodos de ensayo para valorar el comportamiento de los materiales frente al fuego [11-16]. La característica que los diferencia es el modo de determinar la actuación de un fenómeno o situación, el fuego o el incendio, que no se ajusta a leyes perfectamente establecidas y sobre los que el azar y una gran diversidad de variables influyen considerablemente.

El comportamiento al fuego de los materiales puede ser evaluado por exposición de los mismos a una pequeña fuente de ignición o a una fuente calorífica. La reacción al fuego abarca todo un amplio campo de posibilidades de acuerdo con las condiciones del ensayo, en el que deben reflejarse la interacción entre el material, el diseño y su utilización.

Los métodos de ensayo generalmente determinan la facilidad que el material presenta como iniciador del incendio o su actuación en el fuego ya desarrollado, su propensión a extender la conflagración y su contribución a la producción de atmósferas adversas. Particularmente, los ensayos para valorar la resistencia al fuego y la velocidad de propagación de llama se consideran los más importantes para disminuir las pérdidas económicas ocasionadas por el incendio.

La necesidad de determinar la eficiencia que presentan las distintas pinturas experimentales formuladas condujo al desarrollo de un método comparativo. Para ello se seleccionó un sustrato combustible (*Araucaria Angustifolia*, conocido como Pino Paraná) por resultar más exigente que uno de tipo metálico. Se elaboraron probetas de 200x100x3 mm, estacionadas durante 6 meses, y cuidadosamente lijadas en frentes y bordes. Las probetas seleccionadas estaban exentas de nudos y cualquier otra imperfección.

Las pinturas retardantes de llama elaboradas en escala de laboratorio y una alquídica comercial seleccionada como testigo se aplicaron con pincel sobre las probetas. La primera capa

estuvo constituida por la muestra respectiva diluida con aguarrás mineral al 50 % en peso con el fin de sellar los poros en la superficie; se dejó secar la película en condiciones de laboratorio durante 24 horas y se aplicaron luego dos capas adicionales, con 24 horas de intervalo entre ellas, alcanzando un espesor total de película seca comprendido entre 120-140 micrometros. Luego de transcurridos 10 días de la última aplicación, las probetas se colocaron en estufa a 45-48^oC durante 24 horas para favorecer la eliminación del disolvente retenido.

La probeta, sostenida por una agarradera desde el extremo superior, se dispuso de tal manera que su eje longitudinal presente una inclinación de 45^o con respecto al plano de apoyo mientras que su eje transversal se encuentre en posición paralela a este último (horizontal).

El ensayo, llevado a cabo por triplicado (bajo campana, sin corrientes de aire), consiste en someter el frente inferior de la probeta a la acción intermitente de la llama de un mechero Bunsen dispuesto verticalmente. La llama se ajusta de manera de alcanzar 10 mm de altura del cono azul. El orificio de salida del mechero se dispone a 25 mm de la superficie en examen.

La probeta pintada, en la posición antes mencionada, se somete a la acción de la llama durante 10 segundos, con períodos de descanso de 20 segundos. Se repite el ciclo de exposición al fuego/reposo hasta que la llama persista más de 5 segundos durante esta última etapa. Se determina el número de ciclos, calificando cada uno de ellos con la escala que se incluye en la Tabla IV. Luego se calcula el puntaje total para cada probeta y finalmente el promedio de los tres ensayos. La calificación y clasificación de las pinturas se realiza de acuerdo con lo que se establece en la Tabla V.

RESULTADOS Y DISCUSION

Los resultados del ensayo de exposición a la llama intermitente se indican en las Tablas VI y VII.

Los valores obtenidos fueron estadísticamente tratados empleando el diseño factorial 3 x 8 = 24 combinaciones; cada una de ellas constituyó una muestra diferente [17]. Además se prepararon réplicas triplicando cada combinación, elaborando y ensayando en consecuencia para este estudio 72 pinturas experimentales.

Las variables estudiadas, contenido de cloro en la resina y de óxido de antimonio en la pintura, son los efectos principales C y R respectivamente del tratamiento estadístico. Los niveles C1, C2 y C3 corresponden respectivamente a contenidos bajo, medio y alto de cloro en la resina alquídica mientras que

R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7 y R8 son respectivamente los contenidos decrecientes de trióxido de antimonio incorporados a las diferentes muestras.

Las conclusiones indican una influencia significativa (prueba de Fisher positiva) de las dos variables consideradas.

Los resultados del análisis simultáneo de todos los efectos (Tabla VIII) se alan un mejor comportamiento de las muestras a medida que aumenta tanto el contenido de cloro en la resina como el de trióxido de antimonio en la composición.

En consecuencia se deduce que para alcanzar la mejor eficiencia en el ensayo de llama intermitente llevado a cabo se debe seleccionar la resina C3 (mayor contenido de cloro en su composición) y el nivel R1 de trióxido de antimonio (formulación A); la relación en peso de trióxido de antimonio/cloro es 2,2/1.

Sin embargo, dada la significativa influencia que presentó el tipo de resina C sobre la capacidad ignífuga y además con el fin de establecer la relación trióxido de antimonio/cloro óptima para cada nivel del efecto C, se consideró necesario realizar un análisis separado por tipo de resina. Los valores medios obtenidos se indican en la Tabla IX.

Se deduce que la muestra de mayor eficiencia elaborada con la resina C1 (menor contenido de cloro) incluye el nivel R2 de pigmento ignífugo (formulación B); la relación trióxido de antimonio/cloro alcanza el valor 2,6/1. Considerando el efecto R, en orden de importancia a R2, le siguen luego R1 (relación 3,1/1, con un comportamiento similar a R2) y posteriormente R3, R4, R5, R6, R7 y finalmente R8.

Sin embargo, en el caso particular de las pinturas elaboradas con la resina C1, ninguna de ellas cumplió el ensayo (no aprobado), ya que los resultados muestran valores medios inferiores a 70 (Tabla VI).

En lo referente a las pinturas que incluyen la resina C2 en su composición (valor intermedio de cloro) el mejor nivel de R correspondió al contenido R3 (formulación C). Sin embargo, los niveles R1 y R2 (formulaciones A y B, respectivamente) se pueden considerar como de eficiencia similar, dado que la ligera diferencia en los valores medios puede atribuirse a variables de ensayo. Consecuentemente, y por razones económicas (el trióxido de antimonio es un pigmento de elevado costo) podría seleccionarse el nivel R3 como el más conveniente (relación trióxido de antimonio/cloro 1,8/1).

En el caso de las pinturas elaboradas con la resina C2, presentaron calificación de aprobado sólo aquellas muestras que incluyen los contenidos R1 y R3 (clase B), aunque como ya se indicó se estima que el nivel R2 también podría cumplir la exigencia del ensayo.

Las muestras elaboradas con la resina C3 (mayor nivel de

cloro) son las que presentaron el mejor comportamiento en los ensayos. La mayor eficiencia correspondió a los contenidos R1, R2, R3 y R4 (similares valores medios) y luego, en orden decreciente, R5, R6, R7 y, finalmente, R8.

Por las razones económicas antes mencionadas, debería seleccionarse el contenido R4 (formulación D, relación trióxido de antimonio/cloro 1,3/1).

Las pinturas basadas en la resina C3 y con los contenidos R1, R2, R3, R4 fueron calificadas con aprobado y clasificadas como **clase A** mientras que las elaboradas con R5 y R6 si bien también cumplieron el ensayo (**aprobado**) fueron clasificadas como **clase B**. Las pinturas con el contenido R7 y R8 recibieron un **no aprobado**, es decir no satisficieron las exigencias del ensayo de llama intermitente.

CONCLUSIONES

1. El contenido de cloro en la resina alquídica influyó significativamente en la capacidad retardante de llama de las pinturas elaboradas (prueba de Fisher positiva). El mayor contenido de cloro condujo a los resultados más satisfactorios.
2. El contenido de trióxido de antimonio en la composición de las pinturas también incidió en forma marcada sobre la eficiencia en el ensayo de llama intermitente (prueba de Fisher positiva). Niveles más altos de trióxido de antimonio incrementaron la capacidad ignífuga.
3. Desde el punto de vista técnico-económico, la relación óptima de trióxido de antimonio/cloro varió según el contenido de cloro en la resina alquídica. Mayores niveles de cloro en la película seca requirieron un contenido más bajo de trióxido de antimonio para alcanzar similar capacidad retardante de llama.
4. El método de ensayo permitió establecer la influencia de las variables de composición consideradas y calificar y además clasificar las diferentes pinturas retardantes de llama elaboradas.
5. Se formularon algunas pinturas retardantes de llama que exhibieron en los ensayos realizados una adecuada eficiencia frente al fuego (alcanzaron la calificación de **aprobado** y la clasificación como **clase A**). Estas pinturas mejoraron en forma significativa el comportamiento de un producto alquídico comercial empleado como capa de terminación de un esquema convencional no ignífugo.

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 a la Armada Argentina el apoyo económico brindado para la realización de este trabajo. También y en forma muy especial a la empresa Fitacrest S.A., que a través del Ing. Roque Gallo, colaboró en el desarrollo del presente estudio.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Shaw, R.J.- J. Oil Col. Chem. Assoc., 72 (5), 177 (1989).
- [2] Smith, C.A.- Paint Manufacture and Resin News, 50 (5), 24 (1980).
- [3] Smith, C.A.- Paint Manufacture and Resin News, 50 (8), 24 (1980).
- [4] Bishop, D.M., Bottomley, D., Zobel, F.G.R.- J. Oil Col. Chem. Assoc., 66 (12), 373 (1983).
- [5] Hancock, R.A, Leeves, N.J.- Progress in Organic Coatings, 17 (3), 321 (1989).
- [6] Patton, T.C.- Alkyd Resin Technology. John Willey & Sons, New York, EE.UU. (1962).
- [7] Bravo Rey, A.- Tecnología de las resinas alquídicas. Reverté, S.A., Barcelona, España (1950).
- [8] Weisberg S.G., Kline, G.M., Hansberry, H.L.- Industrial and Engineering Chemistry, 41 (8), 1742 (1948).
- [9] Kampfer, W.A.- In Pigment Handbook, Vol. I, Ed. Temple Patton John Willey & Sons, New York, USA (1973).
- [10] Glúdice, C.A., Benítez, J.C., Rascio, V.- J. Oil Col. Chem. Assoc., 63 (3), 151 (1980).
- [11] British Standards 476 Part 7 (1971).- Surface Spread Flame Test for Materials.
- [12] ASTM E 84 (1980).- Surface burning characteristics of building materials.
- [13] ASTM D 1360 (1979).- Fire retardancy of paints (cabinet method).
- [14] ASTM D 2863 (1974).- Flammability of plastics using the

oxygen index method.

- [15] ASTM E 162 (1979).- Surface flammability of materia using a radiant beat energy source.
- [16] ASTM D 1433 (1977).- Rate of burning and/or extend and time of burning of flexible thin plastic sheeting supported on as 45-deg incline.
- [17] Glúdice, C., del Amo, B.- Rev. Iberoamericana de Corrosión y Protección, XVIII (2), 14 (1986).

TABLA I

COMPOSICION DE LAS PINTURAS EXPERIMENTALES (% EN VOLUMEN)

Componentes	A	B	C	D
Dióxido de titanio	11,5	11,5	11,5	11,5
Trióxido de antimonio	5,8	4,8	4,0	3,3
Sulfato de bario	25,6	26,6	27,4	28,1
Resina alquídica clorada*	52,4	52,4	52,4	52,4
Estearato de aluminio	2,8	2,8	2,8	2,8
Aditivos	1,9	1,9	1,9	1,9

Componentes	E	F	G	H
Dióxido de titanio	11,5	11,5	11,5	11,5
Trióxido de antimonio	3,0	2,4	2,0	1,5
Sulfato de bario	28,4	29,0	29,4	29,9
Resina alquídica clorada*	52,4	52,4	52,4	52,4
Estearato de aluminio	2,8	2,8	2,8	2,8
Aditivos	1,9	1,9	1,9	1,9

* Tres niveles de cloro en la composición.

TABLA II
CARACTERISTICAS DE LAS RESINAS ALQUIDICAS
CLORADAS EXPERIMENTALES

Resina, % en peso sobre solución	50 ± 1
Volátiles, % en peso sobre solución	50 ± 1
Número de iodo de los ácidos del aceite de soja ...	130
Indice de saponificación del aceite de soja	191
Número ácido de la resina alquídica clorada	< 8
Viscosidad, a 25 ⁰ C, de la resina en solución de aguarrás al 50 % de sólidos (viscosímetro Gardner de burbuja)	U - W
Color, método Gardner	< 10

TABLA III
RELACION TRIOXIDO DE ANTIMONIO/CLORO
EN LAS RESINAS ELABORADAS

Muestra	Cloro en la resina	Trióxido de antimonio/ cloro*
A1	bajo	3,1/1
B1		2,6/1
C1		2,2/1
D1		1,8/1
E1		1,6/1
F1		1,3/1
G1		1,1/1
H1		0,9/1
A2	medio	2,6/1
B2		2,2/1
C2		1,8/1
D2		1,6/1
E2		1,3/1
F2		1,1/1
G2		0,9/1
H2		0,7/1
A3	alto	2,2/1
B3		1,8/1
C3		1,6/1
D3		1,3/1
E3		1,1/1
F3		0,9/1
G3		0,7/1
H3		0,6/1

* en peso

TABLA IV

ESCALA DE CALIFICACION EMPLEADA PARA EVALUAR EL COMPORTAMIENTO DE LAS PINTURAS EXPERIMENTALES

10.	Durante el ensayo no hay ninguna llama excepto la del mechero. La zona carbonizada no excede los 3 cm ² .
7.	Cinco segundos después de retirar el mechero no persiste llama sobre la superficie. La zona carbonizada no excede los 6 cm ² .
5.	Cinco segundos después de retirar el mechero no persiste llama sobre la superficie pero sí puntos de ignición sobre la zona carbonizada que perduran como máximo 10 segundos. Esta última no excede los 12 cm ² .
2.	Cinco segundos después de retirar el mechero persiste la llama: el ensayo se considera no aprobado.

Nota: El ciclo exposición al fuego/descanso se repite si la calificación es igual o superior a 5.

TABLA V

CLASIFICACION DE LAS PINTURAS

Puntaje promedio en ensayo de llama intermitente	Calificación de la pintura	Clasificación de la pintura
100 o más	Aprobado	Clase A
70 a 99	Aprobado	Clase B
30 a 69	No aprobado	Clase C
29 o menos	No aprobado	Clase D

TABLA VI
RESULTADOS DEL ENSAYO DE LLAMA INTERMITENTE

Muestra	Probeta 1	Probeta 2	Probeta 3	Media
A1	51	54	49	51
B1	58	66	52	59
C1	44	34	46	41
D1	32	27	26	28
E1	27	19	22	23
F1	22	19	16	19
G1	14	12	17	14
H1	7	12	9	9
A2	74	83	64	74
B2	66	54	69	63
C2	76	76	71	74
D2	61	51	66	59
E2	51	58	44	51
F2	48	44	39	44
G2	36	44	27	36
H2	31	27	22	27
A3	131	128	118	126
B3	111	120	116	116
C3	120	132	103	118
D3	118	125	126	123
E3	92	86	96	91
F3	79	82	74	78
G3	64	59	64	62
H3	49	47	47	48
Testigo	2	2	2	2

TABLA VII
RESULTADOS DEL ENSAYO DE LLAMA INTERMITENTE

Muestra	Calificación de la pintura	Clasificación de la pintura
A1	No aprobado	Clase C
B1	No aprobado	Clase C
C1	No aprobado	Clase C
D1	No aprobado	Clase D
E1	No aprobado	Clase D
F1	No aprobado	Clase D
G1	No aprobado	Clase D
H1	No aprobado	Clase D
A2	Aprobado	Clase B
B2	No aprobado	Clase C
C2	Aprobado	Clase B
D2	No aprobado	Clase C
E2	No aprobado	Clase C
F2	No aprobado	Clase C
G2	No aprobado	Clase C
H2	No aprobado	Clase D
A3	Aprobado	Clase A
B3	Aprobado	Clase A
C3	Aprobado	Clase A
D3	Aprobado	Clase A
E3	Aprobado	Clase B
F3	Aprobado	Clase B
G3	No aprobado	Clase C
H3	No aprobado	Clase C
Testigo	No aprobado	Clase D

TABLA VIII

ANALISIS SIMULTANEO DE LOS EFECTOS PRINCIPALES

C1	C2	C3
-29,3	-6,6	35,3

Nota: Valores medios de 24 elementos transformados por la sustracción de 60 (promedio general de 72 elementos).

R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8
23,6	19,1	18,0	10,2	-5,0	-12,9	-22,6	-32,1

Nota: Valores medios de 9 elementos transformados por la sustracción de 60 (promedio general de 72 elementos).

TABLA IX
ANALISIS POR SEPARADO, SEGUN EL CONTENIDO DE CLORO
EN LA RESINA ALQUIDICA

	C1	C2	C3
R1	-8,7	13,7	65,7
R2	-1,3	3,0	55,7
R3	-18,7	14,3	58,3
R4	-31,7	-0,7	63,0
R5	-37,3	-9,0	31,3
R6	-40,7	-16,3	18,3
R7	-45,7	-24,3	2,3
R8	-50,7	-33,3	-12,3

Nota: Valores medios de 3 elementos transformados por la sustracción de 60 (promedio general de 72 elementos).

ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA DUREZA DEL MATERIAL A TRATAR EN EL RESULTADO DE LAS OPERACIONES DE LIMPIEZA CON CHORRO DE ABRASIVOS

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

ABSTRACT

Surface hardness influence on characteristics such as roughness, specific surface, etc., after sandblasting and gritblasting of some materials as steel, copper, aluminium and acrylic was studied.

Linear interrelation between roughness and grain size as like his inverse proporcionalitiy with hardness was verified. Approximation equations of different roughness for hardness and grain size parameters were developed.

Sandblasting produces less roughness than steel gritblasting under the same work conditions and particle size, due to the lesser velocity and kinetic energy of the particles. Acrylic behaviour is very similar to steel in spite of it less hardness, probably due to its chemical composition and specially to its microstructure.

Keywords (Palabras clave): roughness (rugosidad), specific surface (superficie específica), sandblasting (arenado), gritblasting (granallado), grain size (tamaño de grano), hardness (dureza), kinetic energy (energía cinética).

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

INTRODUCCION

Una adecuada rugosidad de la superficie de diferentes materiales destinados a ser recubiertos por pinturas o revestimientos diversos constituye una condición indispensable para la buena adhesión de la película aplicada.

La bibliografía consultada particulariza el estudio sobre las condiciones óptimas exigibles durante el tratamiento de superficies de acero con arena o granallas de acero de variadas formas y tamaño, pero no se consideran otras superficies a tratar como aluminio, cobre, acrílico, etc.

Los distintos materiales citados tienen diferente dureza y por lo tanto se debe seleccionar el abrasivo de tal forma que tenga un determinado tamaño de grano promedio ponderado, para lograr las mejores características de preparación de superficie.

Estas consideraciones son las que han llevado a estudiar las relaciones existentes entre la dureza del material cuya superficie se va a tratar, el material empleado para la operación y los valores de rugosidad y superficie específica requeridos.

Uno de los factores que definen la aptitud de una granalla [1] es su energía o fuerza de impacto, ya que la acción del granallado es básicamente el bombardeo de la superficie con partículas duras y pequeñas, a las que se les ha conferido suficiente energía como para romper y eliminar el óxido y grabar la superficie del material tratado [2]. Para producir este efecto las fuerzas actuantes en el punto de impacto deben exceder a las fuerzas de tensión que le opone el material, y que, de alguna manera, tienen relación con la dureza del mismo. Todos los cuerpos son deformados por una fuerza que actúa sobre ellos, aún cuando ésta sea pequeña [3]; dicha deformación es permanente o temporaria en función del tipo de material y de su dureza.

En trabajos anteriores [1,2] se han definido los parámetros de rugosidad (R_m , rugosidad máxima; R_z , rugosidad media; R_a , rugosidad media aritmética) y se ha estudiado su relación con el tamaño de grano promedio ponderado de las partículas del abrasivo empleado y con el tipo de abrasivo, restando analizar cómo influye la dureza del material a tratar.

La obtención de correlaciones entre la dureza del material de base, la rugosidad y la superficie específica desarrollada con un abrasivo determinado que posea un tamaño de grano promedio ponderado especificado, permitirá establecer "a priori" las características del abrasivo a fin de obtener una determinada rugosidad. Dicha rugosidad depende del tipo de pintura a aplicar, aunque una generalización realizada por Weaver [4], sitúa este valor en un tercio del espesor de la primera capa de recubrimiento expresado como rugosidad máxima (R_m). Se puede obtener por cálculo un valor aproximado para luego realizar una

prueba con materiales y condiciones reales a fin de ajustar las condiciones de trabajo para eliminar las diferencias entre equipos, condiciones operativas y propiedades del abrasivo.

EXPERIMENTAL

Se utilizaron para éste trabajo probetas de 200 por 300 mm de acero, cobre, aluminio y acrílico, determinándose la dureza por el método de Vickers con una carga de 100 gF durante 15 segundos. Los valores que se presentan en la tabla I se obtuvieron como promedio de cuatro determinaciones. La selección se realizó a efectos de contar con una variedad de materiales, con valores de dureza superficial suficientemente diferente como para obtener valores significativos en los resultados.

En el caso particular del acrílico y debido a los diferentes tipos existentes que no varían en características superficiales, el valor asumido para los diferentes parámetros (dureza Vickers, rugosidad superficial, superficie específica, etc) es el promedio del hallado para los tres casos considerados.

Para el tratamiento abrasivo, se utilizó un equipo con circuito cerrado, mediante la impulsión del abrasivo con aire comprimido a 7 kg.cm^{-2} , a través de una boquilla de 12,7 mm de diámetro, trabajando a una distancia de 70 mm de la superficie y con un ángulo de incidencia de 90 grados.

Antes del tratamiento, la probeta fué dividida en 12 zonas mediante un dispositivo móvil que dejaba al descubierto una zona y ocultaba las 11 restantes. Cada zona fué tratada con un abrasivo de las siguientes características: granallas angulares de acero, dureza Vickers 972,2 con las se diseñaron cinco mezclas operativas cuyo tamaño de grano promedio ponderado se indica en la Tabla II. Se emplearon también arenas de distinto origen y composición mineralógica (argentina y oriental) [4], cuya denominación y tamaño de grano promedio ponderado también se incluye en la tabla mencionada precedentemente.

El tratamiento de la superficie se realizó hasta obtener un grado de limpieza 2 1/2 según norma SIS 055900-1967 para todos los tipo de materiales base. Se determinó en cada una de las zonas tratadas la rugosidad máxima (R_m) mediante un equipo Hommel Tester P-3 MZ con graficador y se tomó como valor de trabajo el promedio de tres determinaciones. Además del gráfico normal (Fig. 1a) se obtuvo un gráfico extendido (Fig. 1b), a fin de poder determinar mediante un curvímetro manual mecánico TFA el incremento de longitud producido por el tratamiento sobre cada uno de los materiales.

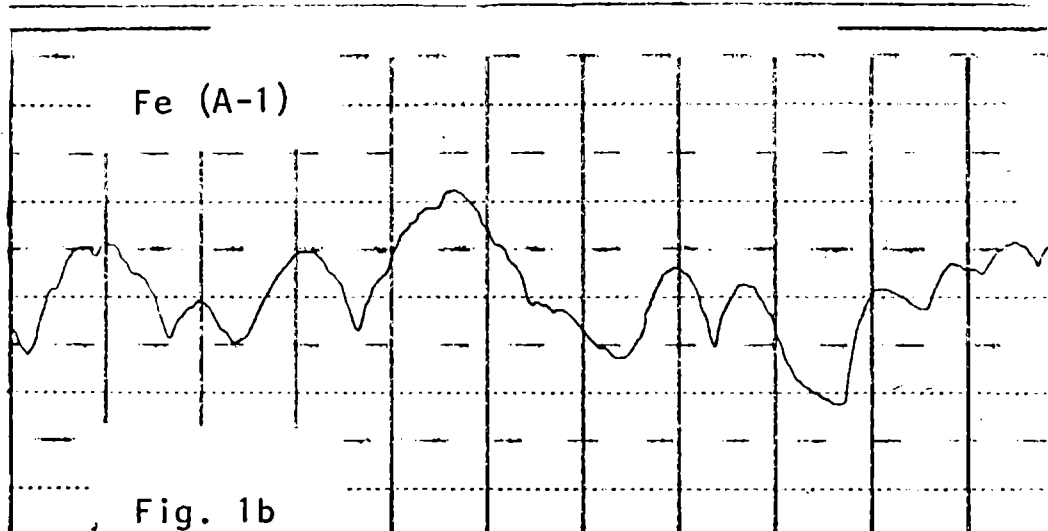
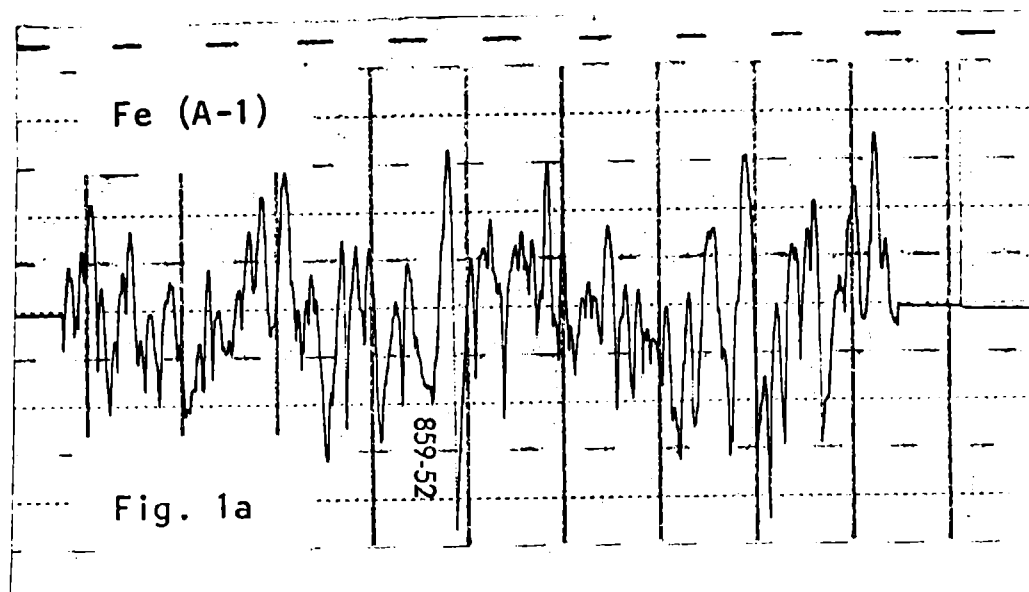


Fig. 1 - Gráfico de rugosidad del acero granallado, $\bar{G} = 536,14 \mu\text{m}$
 1 a) Velocidad de carta, $10 \text{ mm} = 400 \mu\text{m}$
 1 b) Velocidad de carta, $10 \text{ mm} = 40 \mu\text{m}$

DISCUSION DE RESULTADOS

Interrelación rugosidad-superficie específica y tamaño de grano promedio ponderado

Como es conocido por otras experiencias [1,4], para el acero las rugosidades (R_m , R_z y R_a) y la superficie específica (calculada ésta última con los valor correspondiente a la longitud L medida), son funciones lineales del tamaño de grano promedio ponderado ($\bar{G}$) del abrasivo utilizado.

Estudiados los valores obtenidos para los otros tres materiales tratados (cobre, aluminio y acrílico), se encuentra una buena linealidad con un alto coeficiente de correlación para un 95 por ciento de confianza. Las Tablas III y IV resumen las ecuaciones de las rectas de regresión obtenidas estadísticamente para cada caso. Las ecuaciones que interpretan el comportamiento del acero, son las únicas que pueden ser comparadas con los resultados obtenidos en los trabajos anteriormente citados, cuyos coeficientes guardan relación entre sí y sus diferencias son ajustadas y se encuentran dentro de los límites del error experimental. La linealidad mencionada puede observarse en las Fig. 2, 3, 4 y 5, graficadas empleando los valores obtenidos aplicando las ecuaciones de regresión mencionadas.

Del análisis de los gráficos y valores hallados puede deducirse que, para una granulometría similar y empleando el mismo material, el granallado siempre produce una rugosidad mayor que el arenado, debido presumiblemente a la distinta energía cinética (o energía de impacto) transmitida por partículas de distinta naturaleza y que tienen diferentes valores de peso específico [5].

Sin introducir todavía el valor de la dureza superficial se observa también que, para los metales, el material más blando es el que mayor rugosidad adquiere. Ocurre un hecho muy significativo en el acrílico, cuya rugosidad es muy cercana a la del acero, a pesar de presentar valores muy diferentes de dureza. Como el acrílico se comporta de una manera muy especial, la discusión de este aspecto se hará más adelante.

El aluminio es el material que adquiere también mayor superficie específica; comparando el acero y el cobre se observa que, mientras en el granallado ambos desarrollan valores prácticamente similares para éste parámetro, en el arenado el metal de menor dureza relativa (cobre) es el que adquiere mayor superficie específica. Para el acrílico, ésta se mantiene prácticamente constante e independiente del tamaño de grano promedio ponderado.

Se puede observar además que, para todos los parámetros considerados; los valores aumentan con el aumento del tamaño de grano promedio ponderado, resultado lógico si se tiene en cuenta

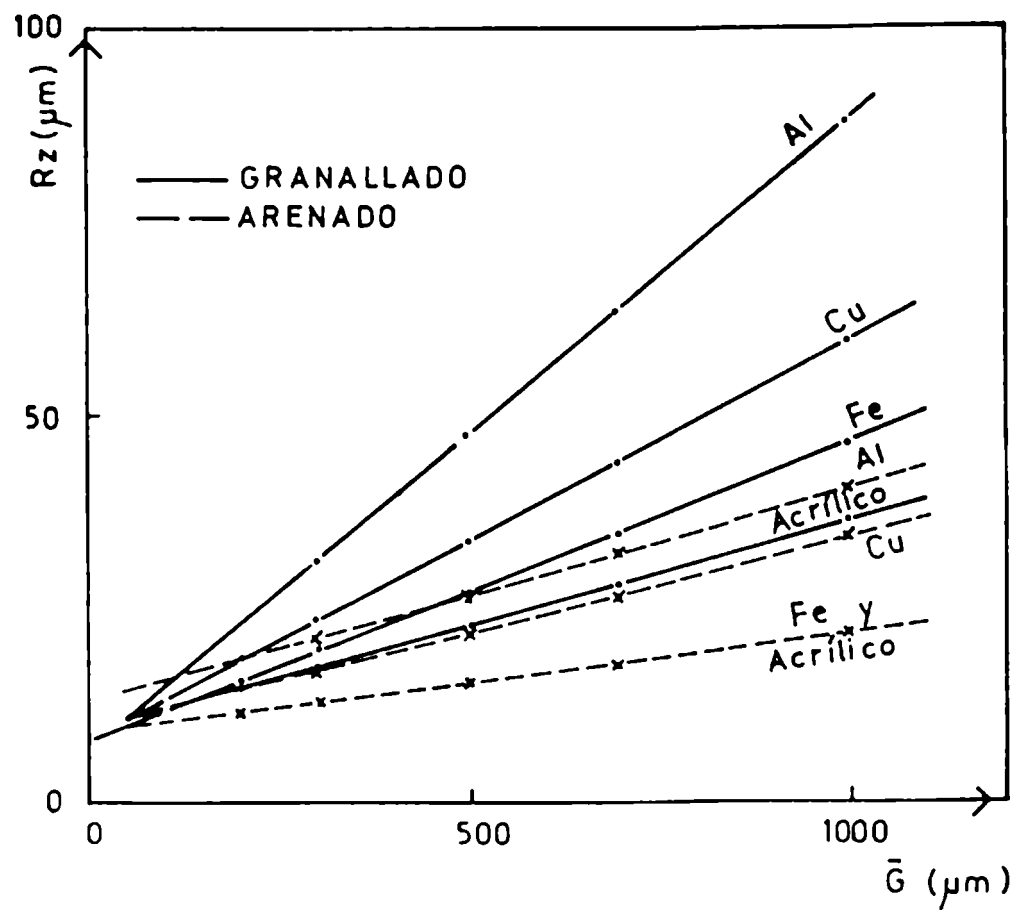


Fig. 2 - Rugosidad media en función del tamaño de grano $\bar{G}$

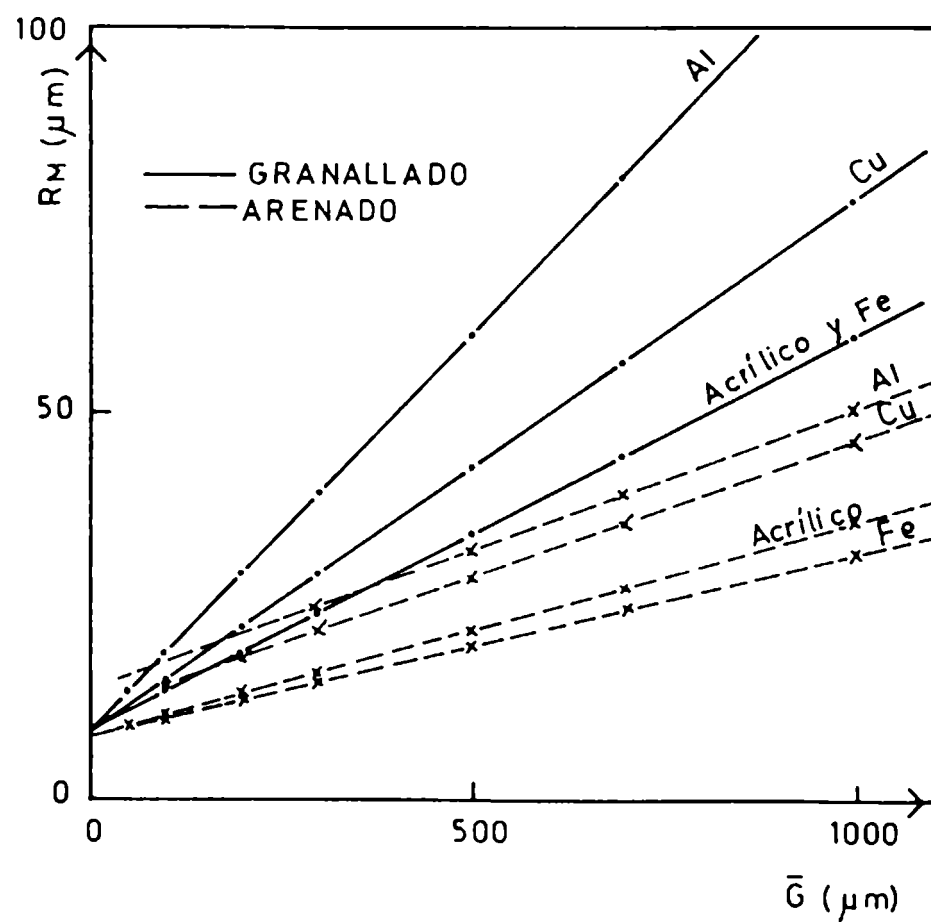


Fig. 3 - Rugosidad máxima en función del tamaño de grano $\bar{G}$

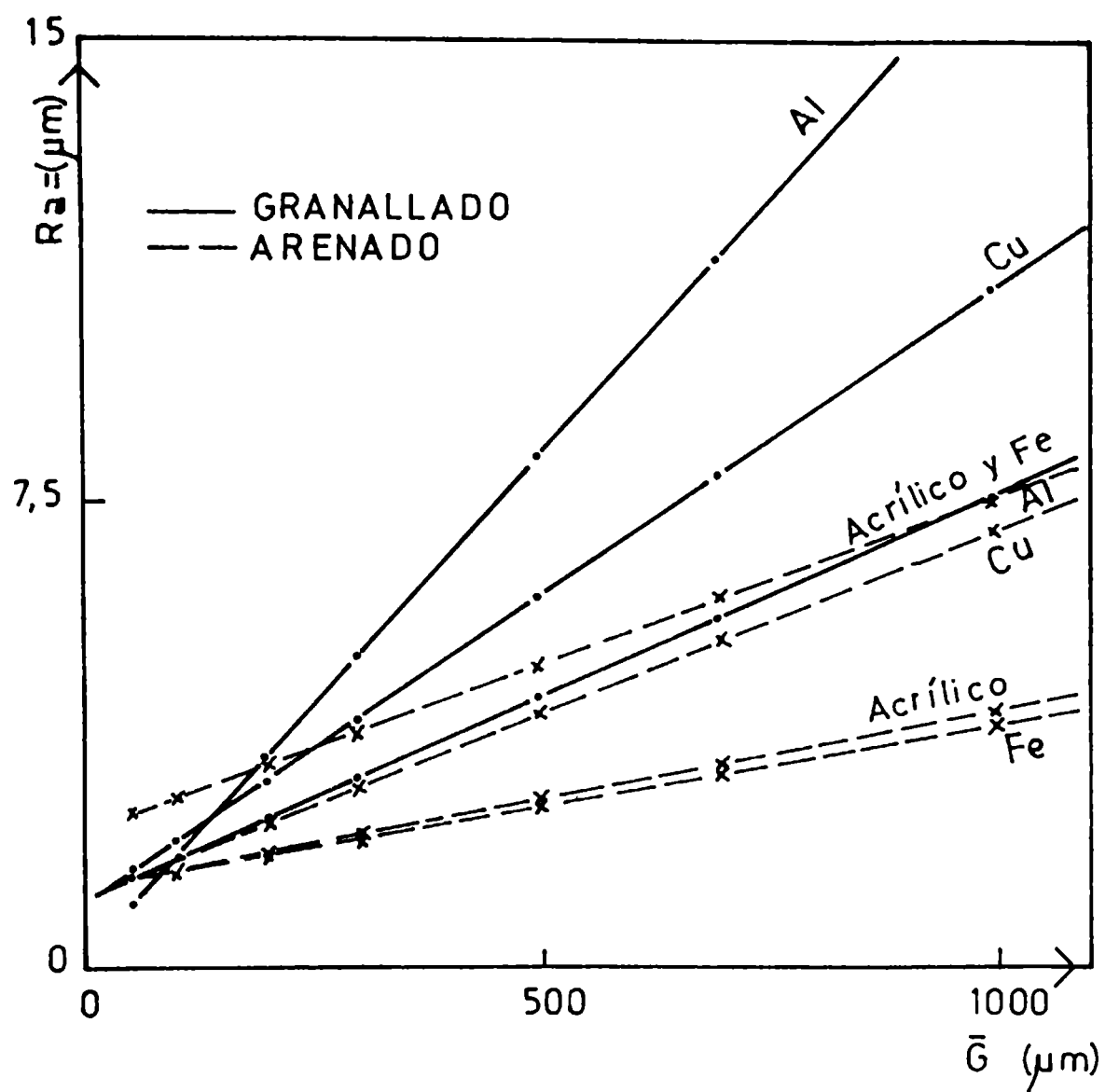


Fig. 4 - Rugosidad media aritmética en función del tamaño de grano $\bar{G}$.

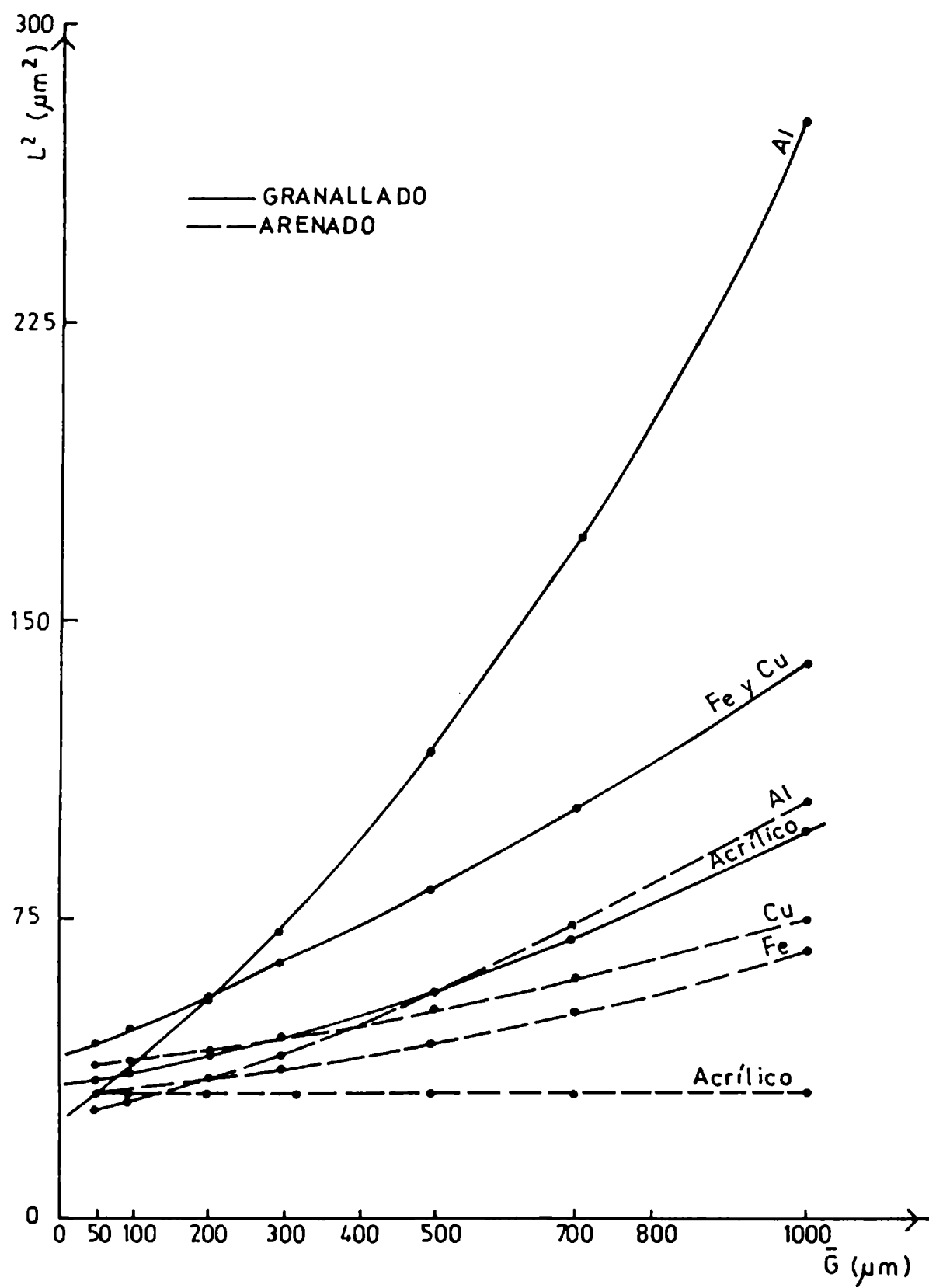


Fig. 5 - Superficie específica en función del tamaño de grano $\bar{G}$.

que la rugosidad a la superficie la confieren las partículas de mayor tamaño, mientras que las más pequeñas permiten obtener el grado de limpieza requerido.

Los valores de superficie específica fueron calculados partiendo de los datos obtenidos por medición directa de la longitud real de trazado realizado por el graficador con curvímetro, lo que se consigue elongando la curva al usar el graficador a su máxima velocidad (10 cm = 40 μ m). De acuerdo con el criterio adoptado en trabajos anteriores [1,2], la superficie específica puede considerarse aproximadamente igual al cuadrado de esa longitud [6]. Observando en los gráficos la ubicación de las rectas obtenidas para los diferentes materiales, las mismas guardan correlación con la dureza y módulo de elasticidad de los mismos. En cuanto al acrílico, que es el material que tiene menor valor en dichos parámetros, tiene un comportamiento similar al del acero (mayor dureza y módulo de elasticidad). Se asocia este comportamiento con el estado del material y su estructura.

Es posible introducir una corrección que tenga en cuenta la influencia de los parámetros externos (tipo de granalla, ángulo de impacto y propiedades mecánicas del material ensayado) [7], teniendo en cuenta que la velocidad de erosión (E_s) es proporcional a la masa (M) y al cuadrado de la velocidad de los granos erosivos (V). Su valor numérico se obtiene aplicando la constante de proporcionalidad K de la siguiente manera:

$$E_s \propto M \cdot V^2$$

por lo que:

$$E_s = K \cdot M \cdot V^2$$

Se ha hallado que, para materiales dúctiles como los usados en éste trabajo, K es proporcional a la inversa de la presión de fluencia plástica, mientras que diferentes tipos de materiales poliméricos (como el acrílico), han demostrado claramente que la dureza superficial puede producir tendencias completamente opuestas a la de los metales dúctiles.

Interrelación dureza-rugosidad

El estudio de las curvas de rugosidad en función del tamaño de grano promedio ponderado, demuestra que las rectas de los distintos metales ensayados, se presentan en la misma sucesión tanto para el caso del ganallado como para el arenado y se corresponden con su dureza Vickers.

Para determinar la variación de las mencionadas propiedades en función de dicha dureza, se efectúa una aproximación gráfica de las curvas que vinculan la rugosidad para los distintos tamaños de grano promedio ponderado ($\bar{G}$). Estas curvas se determinaron con los puntos prácticos utilizados en la

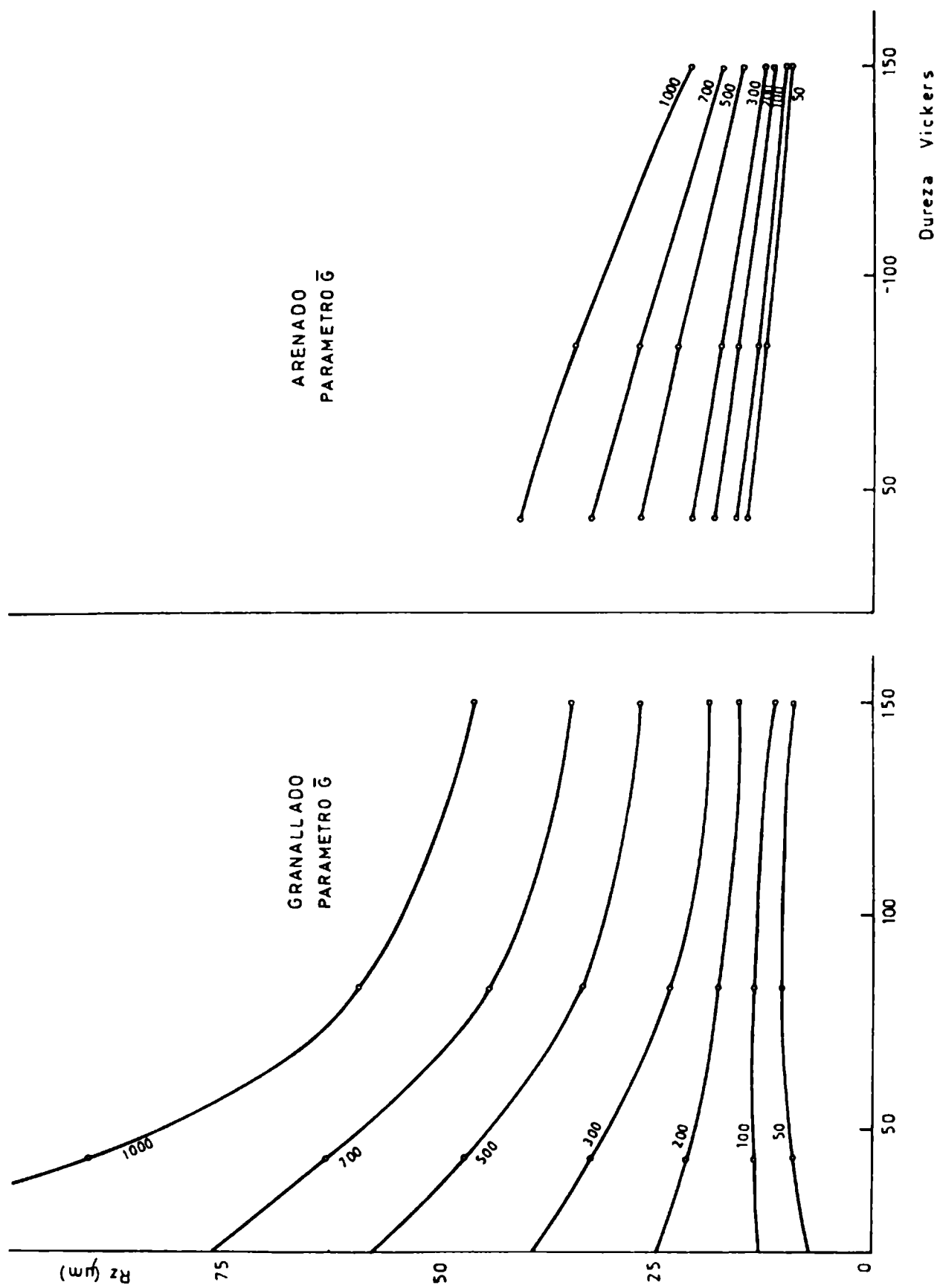


Fig. 6 - Familias de curvas para granallado y arenado. R_z en función de la dureza, parámetro $\bar{G}$.

aproximación, ya que en todos los casos la misma se puede representar por la ecuación:

$$y = a + b \cdot \ln x \quad (1)$$

donde y es la rugosidad; la dureza Vickers del material está representada por x. Se obtienen así familias de curvas paramétricas (parámetro $\bar{G}$; Fig. 6 para R_z), observándose que para el caso del arenado son de muy baja curvatura, pudiéndose asimilar a una recta. Se encuentra un alto grado de correlación cuando se calculan las rectas de regresión aplicando los valores de rugosidad media en función del tamaño de grano promedio ponderado, para los materiales con diferente dureza Vickers, a las siguientes ecuaciones:

$$y = a + b \cdot \ln x$$

donde:

$$b = \frac{\sum y_i \ln x_i - \frac{1}{n} \sum \ln x_i \sum y_i}{\sum (\ln x_i)^2 - \frac{1}{n} (\sum \ln x_i)^2}$$

$$a = \frac{1}{n} (\sum y_i - b \sum \ln x_i)$$

Las ecuaciones que se obtienen pueden verse en la tabla V para R_z . Dado que éstas familias de curvas son paramétricas se puede llegar a determinar la fórmula de la familia, con lo que puede luego estimarse la rugosidad en función de la dureza y del parámetro $\bar{G}$. Para ello se grafican a y b de las fórmulas anteriores en función del parámetro $\bar{G}$ para el granallado (Fig 7) y arenado (Fig. 8). La linealidad de ambos coeficientes, permite calcular su fórmula mediante las rectas de regresión que a continuación se desarrollan, y que dan como resultado las ecuaciones que se incluyen dentro de las figuras mencionadas precedentemente:

$$Y = B + A x$$

donde

$$A = \frac{\sum x_i y_i - \frac{\sum x_i \sum y_i}{n}}{\sum x_i^2 - \frac{(\sum y_i)^2}{n}}$$

siendo

$$x = \bar{G}$$

$$y = a \text{ ó } b$$

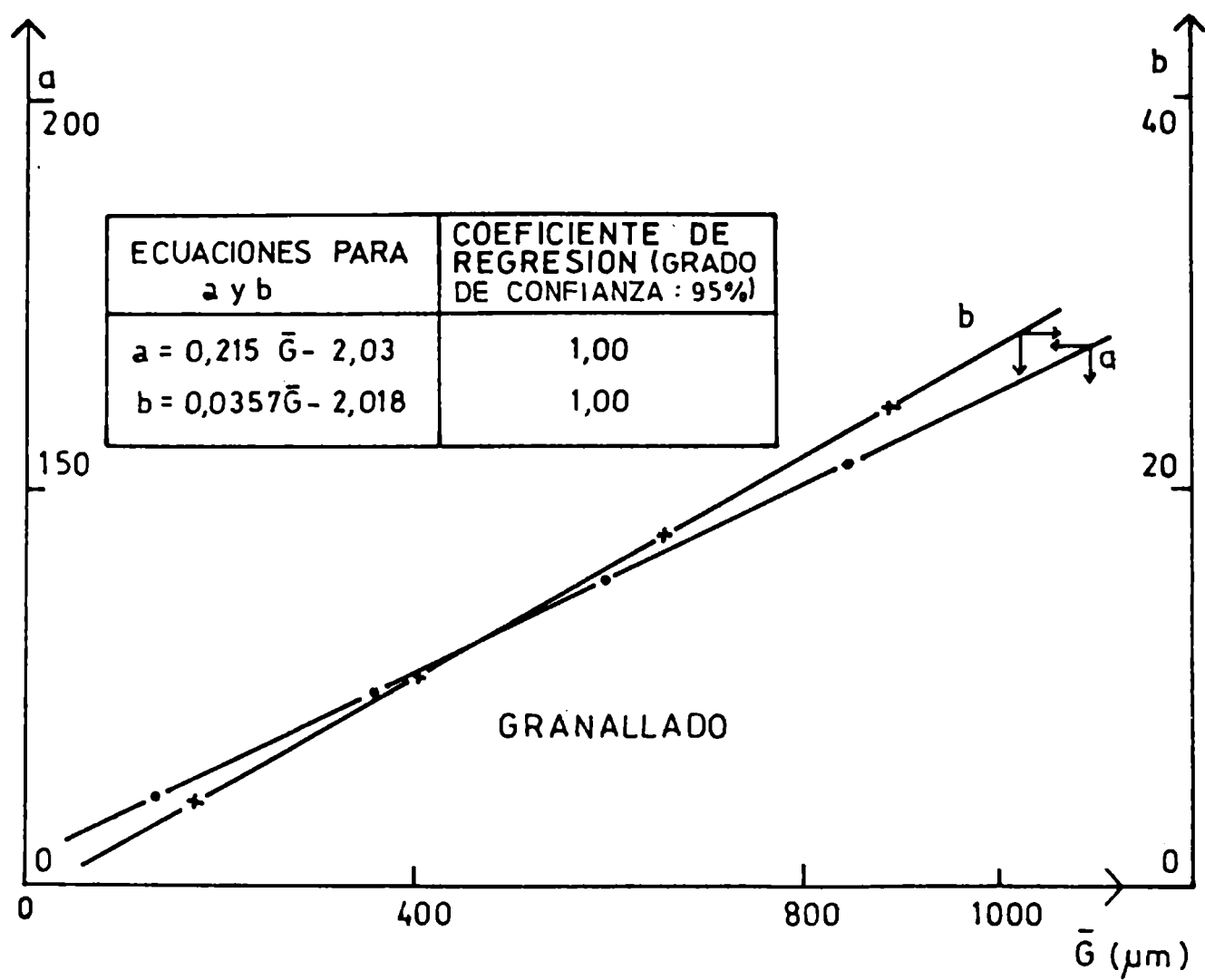


Fig. 7 - a y b en función del tamaño de grano $\bar{G}$ para granallado.

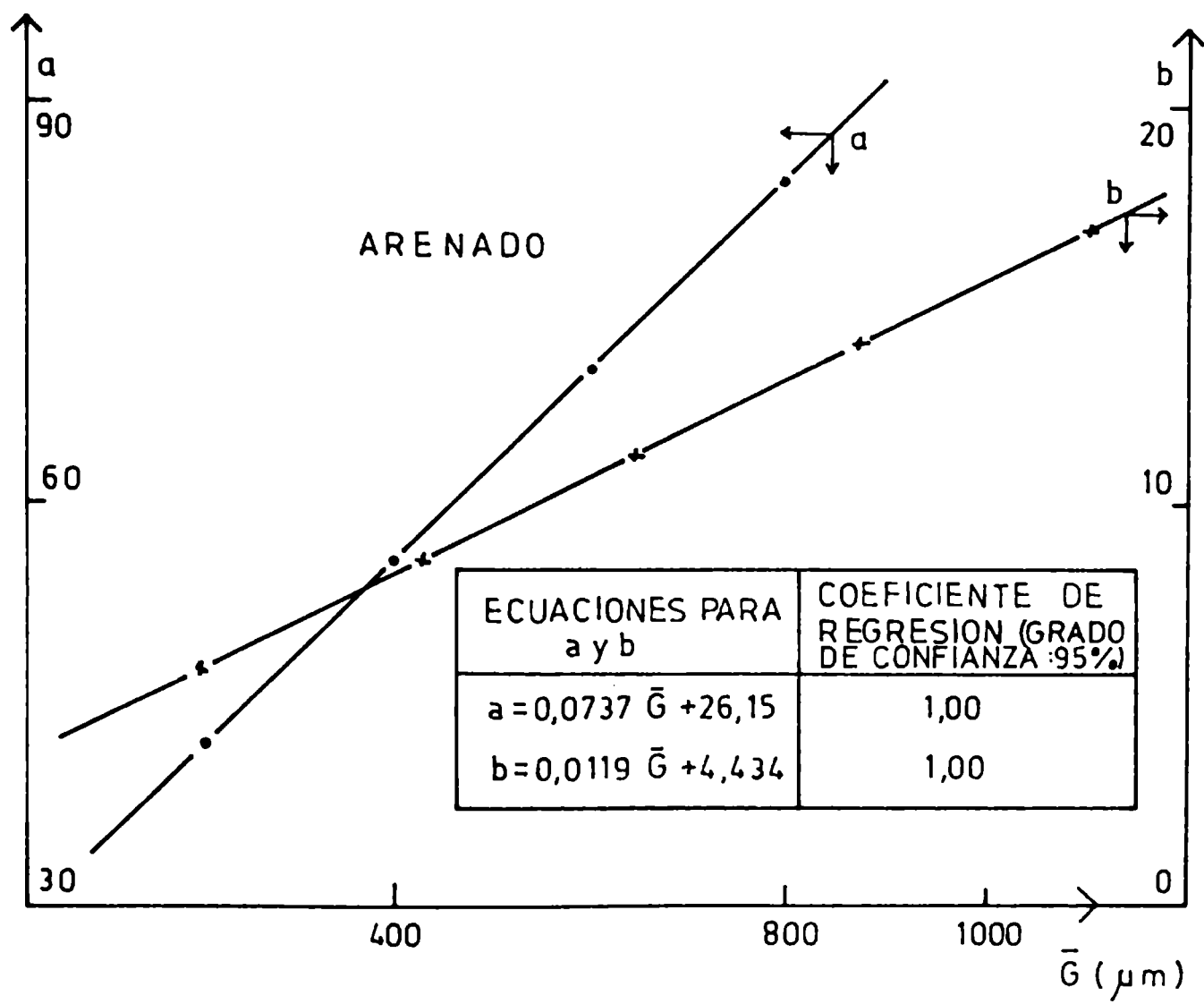


Fig. 8 - a y b en función del tamaño de grano $\bar{G}$ para arenado.

y considerando que

$$B = \frac{\sum y_i}{n} - A \frac{\sum x_i}{n}$$

Teniendo en cuenta que y es la rugosidad R_z y x la dureza d pueden ambas reemplazarse en la ecuación (1):

$$R_z = a + b \ln d$$

obteniéndose las siguientes fórmulas generales para cada familia:

Granallado:

$$R_z = (0,215 G - 2,03) - (0,0357 G - 2,018) \ln d$$

Arenado:

$$R_z = (0,0737 \bar{G} + 26,12) - (0,0119 \bar{G} + 4,434) \ln d$$

El sentido físico que puede darse a éstas ecuaciones implica que, cuando la dureza se hace cero, su logaritmo natural es infinito y por ello la rugosidad también es infinita. Cuando la dureza se hace infinitamente grande, su logaritmo también se hace infinitamente grande y por lo tanto R_z se hace infinitamente chico (o infinitamente negativo, lo que no tiene sentido físico).

Realizando un planteo similar para la rugosidad máxima y media aritmética, se obtiene para R_m :

Granallado:

$$R_m = (0,261 \bar{G} + 8,369) - (0,0424 \bar{G} - 0,076) \ln d$$

Arenado:

$$R_m = (0,070 \bar{G} + 36,11) - (0,010 \bar{G} + 5,130) \ln d$$

y para R_a :

Granallado:

$$R_a = (0,045 \bar{G} + 2,652) - (0,0070 \bar{G} - 0,352) \ln d$$

Arenado:

$$R_a = (0,014 \bar{G} + 10,768) - (0,002 \bar{G} + 0,853) \ln d$$

Por otra parte se encontró que la rugosidad estaría relacionada con la elasticidad de los metales en forma similar a su relación con la dureza. Si tomamos los valores del módulo de elasticidad de los metales usados (acero, 30×10^6 psi; cobre, 17

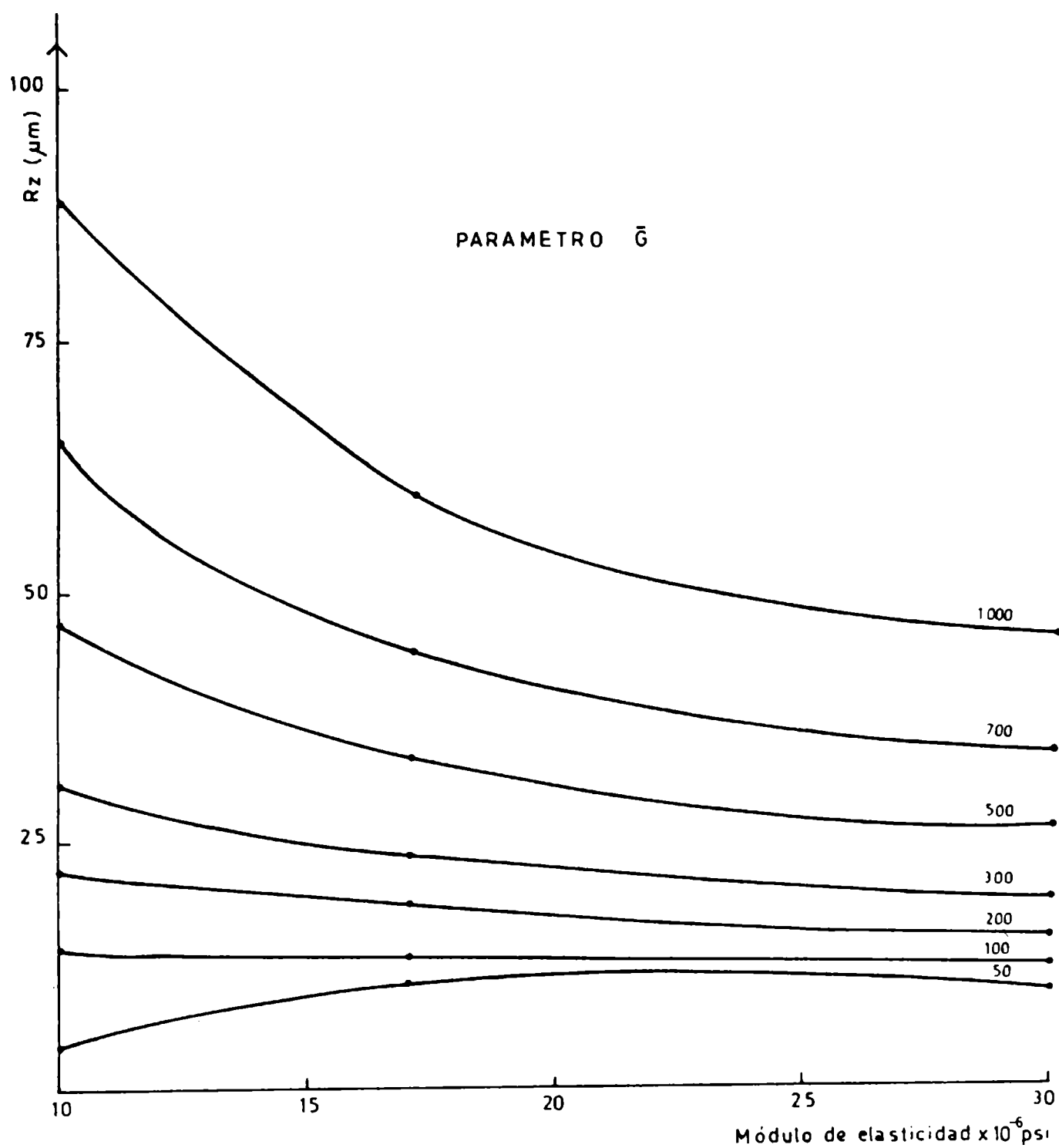


Fig. 9 - R_z en función del módulo de elasticidad del metal, para granallado.

x 10^6 psi; aluminio, 10×10^6 psi) [8], se puede dibujar R_z fuera de éste módulo, tomando $\bar{G}$ como parámetro, como se indica en la Fig. 9. Esto puede repetirse para las demás variables medidas (R_a , R_x , S_{sp}) y para el arenado, pudiéndose obtener también las ecuaciones que vinculan las tres variables.

Interrelación superficie específica-dureza

La representación gráfica de la superficie específica en función de la dureza (Fig.10) dá como resultado curvas que no pudieron ser aproximadas por ninguna de las regresiones ensayadas, por lo que se procedió a rectificarlas empíricamente empleando la expresión:

$$\frac{\ln (S_{sp})^{1/2} \cdot d}{2} 10^{-3}$$

y graficándola en función de la dureza (d) como puede verse en la fig. 11 para granallado y teniendo como parámetro a $\bar{G}$. Si tenemos en cuenta la función

$$\frac{\ln (S_{sp})^{1/2} \cdot d}{2} 10^{-3} = a x + b$$

queda así transformada en la expresión:

$$S_{sp} = \left[e^{2a+2b/d} \right]^2 10^3$$

Determinando las constantes a y b en función del parámetro $\bar{G}$ como en los casos precedentes, se obtienen cuatro ecuaciones finales, ya que puede observarse que tanto en el granallado como en el arenado, existe un punto de transición donde cambian las familias de curvas y que permite agruparlas en función de un cierto rango de tamaño de grano promedio ponderado, de la siguiente manera:

Granallado:

a) $\bar{G}$ entre 50 y 205 μm :

$$S_{sp} = \left[e^{(0,000408 \bar{G} + 4,236) + \frac{0,0590 \bar{G} - 11,592}{d}} \right]^2 10^3$$

b) $\bar{G}$ entre 206 y 1000 μm :

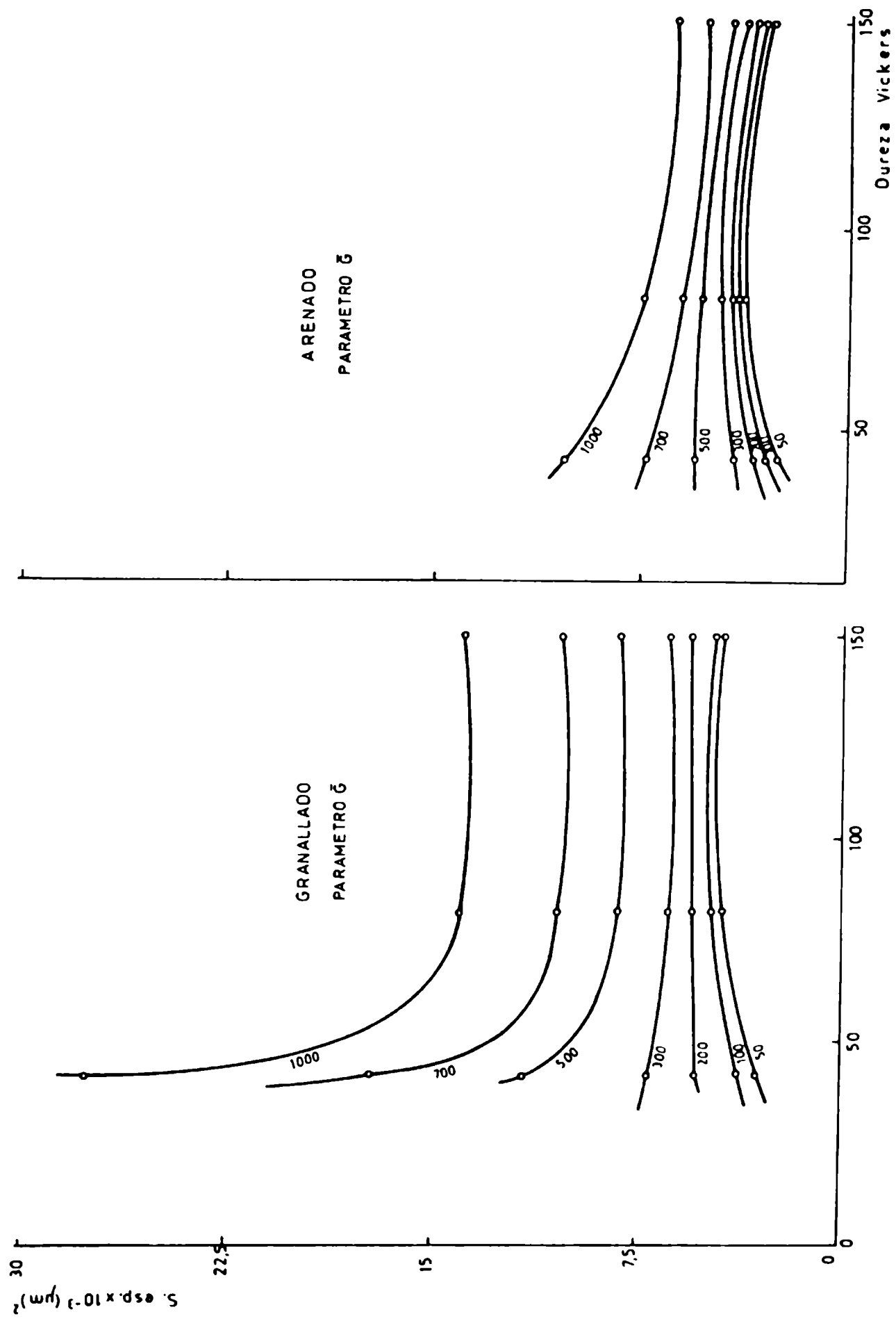


Fig. 10 - Superficie específica en función de la dureza para granallado y arenado.

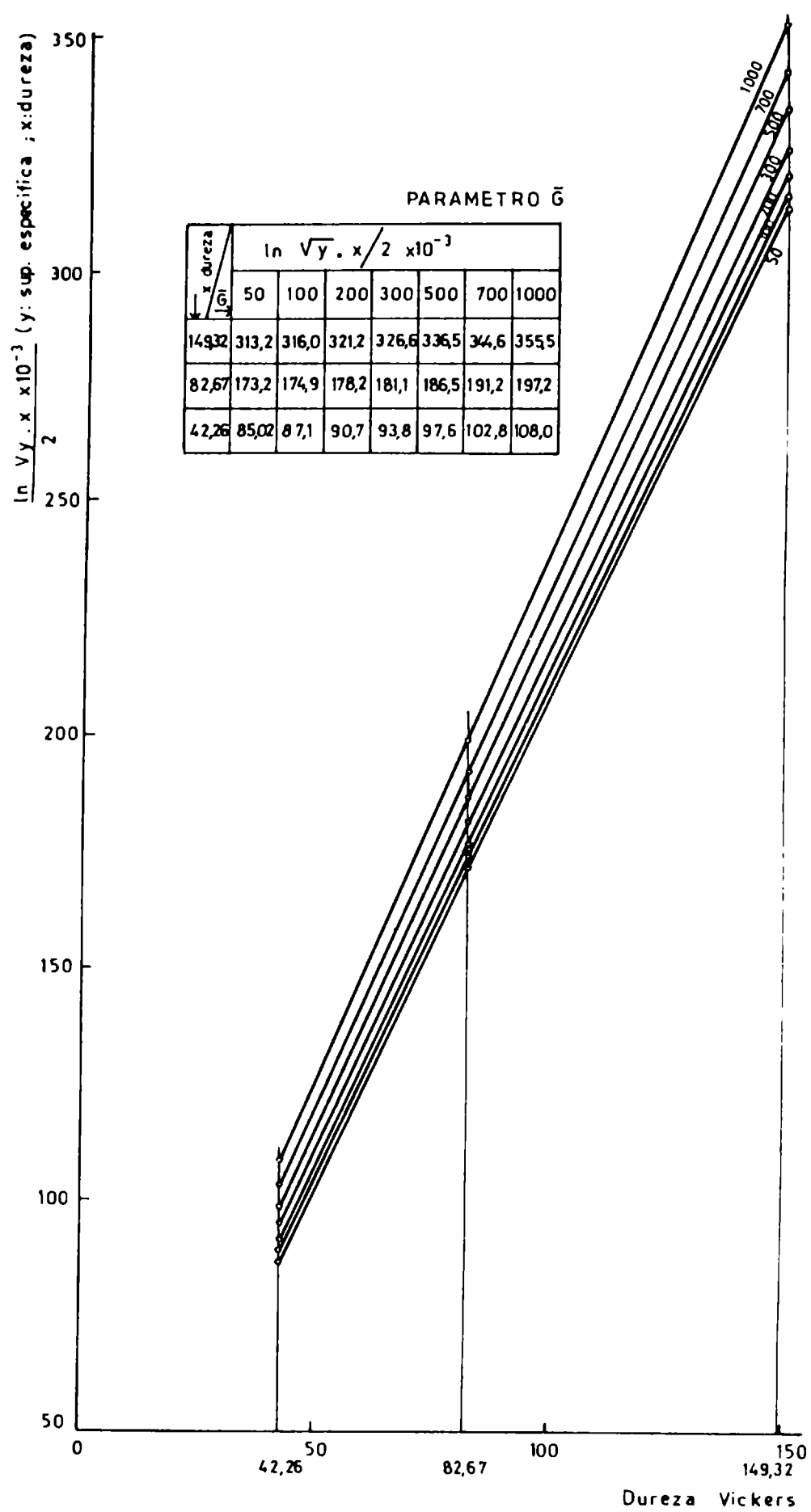


Fig. 11 - Rectificación de curvas de superficie específica en función de la dureza. Parámetro $\bar{G}$.

$$S_{esp} = \left[e^{(0,000408 \bar{G} + 4,236) + \frac{0,0204 \bar{G} - 3,594}{d}} \right]^2 10^3$$

El punto de inflexión está exactamente en $\bar{G} = 205,6 \mu\text{m}$.

Arenado:

Para el caso del arenado no existe un punto de inflexión definido, sino que la transición se produce en forma gradual entre los 300 y 500 μm de tamaño de grano promedio ponderado, obteniéndose dos familias de curvas:

a) $\bar{G}$ entre 50 y 300 μm :

$$S_{esp} = \left[e^{(0,00044 \bar{G} + 3,968) + \frac{0,01198 \bar{G} + 1,882}{d}} \right]^2 10^3$$

b) $\bar{G}$ entre 500 y 1000 μm :

$$S_{esp} = \left[e^{(0,000388 \bar{G} + 3,942) + \frac{0,00418 \bar{G} + 7,762}{d}} \right]^2 10^3$$

Comportamiento del material polimérico

El choque continuo de partículas sólidas sobre superficies de diferentes materiales, causa un ataque que va acompañado de una remoción del material. Dicho proceso de desgaste se denomina abrasión.

La resistencia a la abrasión está obviamente relacionada con la dureza del material atacado, aunque esta interrelación no es simple [9]. Se podría imaginar en principio, que cuanto más duro es el material tanto más resistente es a la abrasión. Esto no es necesariamente así, ya que podría significar que el acero sería más resistente a la abrasión que la goma, mientras que la experiencia demuestra lo contrario. Esto es debido a la capacidad que posee el caucho para tolerar una mayor deformación elástica, la que se correlaciona con una mayor resistencia a la abrasión.

Físicamente, el impacto de una superficie dura (tal como una granalla o una partícula de arena), contra una más blanda (caucho) se puede interpretar como un choque elástico, donde la energía transferida por el objeto que hace impacto es devuelta a éste en una alta proporción, eliminándose en forma de energía de rotura de la partícula y energía vibracional, disminuyendo la

cantidad de material que se remueve de la superficie sobre la que se verifica el impacto.

Este fenómeno, aunque amortiguado, tiene lugar en los polímeros, en los cuales la propia naturaleza de su estructura hace que cualquier esfuerzo que se produzca sobre ellos, tiene como consecuencia un estiramiento de las ligaduras moleculares [10].

Por lo tanto, la energía por unidad de volumen que puede absorber elásticamente sin producir deformación plástica permanente es apreciable y eso hace que el comportamiento de un material polimérico sometido a abrasión por impacto, sea realmente diferente al esperado cuando sólo se tiene en cuenta la dureza de su superficie. Esto puede ser así ya que la dureza está relacionada con el valor del módulo de elasticidad de Young y consecuentemente con el módulo de resiliencia que depende de este último y que se define como la cantidad de energía máxima por unidad de volumen que es capaz de absorber un material sin que se produzca deformación plástica o rotura.

El valor se representa gráficamente por el área bajo la porción elástica del diagrama clásico tensión-deformación [11] y se puede calcular mediante la siguiente ecuación:

$$M_r = \frac{f^2}{2 E}$$

siendo M_r el valor del módulo de resiliencia, f la tensión en el límite de proporcionalidad y E el módulo de elasticidad de Young. Con esta fórmula se ha realizado el cálculo de los valores que se indican en la tabla VI, obtenidos a partir de datos experimentales. Con fines comparativos, en la misma se incluyen los valores de dureza Vickers hallados para cada uno de los materiales ensayados.

Analizando los valores de rugosidad máxima se puede determinar que, si se emplean granallas de acero, dichos valores son similares para el acero y el acrílico, con una diferencia de 0,2 - 0,5 en valores absolutos. Algo similar ocurre empleando arena como abrasivo, aunque los valores son menores que los obtenidos con granallas de acero. Se observa que los mismos difieren un poco más a partir de arena con tamaño de grano promedio ponderado mayor que 500 μm .

Comparando los valores de rugosidad máxima del acrílico respecto del cobre y del aluminio, puede observarse que son mayores para los metales, siguiendo en orden decreciente de dureza Vickers, para ambos abrasivos. A menor dureza, mayor valor de rugosidad máxima.

El análisis realizado entre los resultados obtenidos para acero y acrílico, nos permite observar valores similares de rugosidad máxima para ambos materiales, aún cuando los valores de

dureza superficial difieren sustancialmente, ya que es 7,2 veces menor para el acrílico respecto del acero, mientras que el valor del módulo de resiliencia (M_r) es mayor para el material polimérico.

Esto indicaría una mayor absorción de energía superficial por parte del acrílico; esto se vería reflejado en una menor acción del material abrasivo y por lo tanto, en valores similares de rugosidad para ambas superficies.

CONCLUSIONES

1. La rugosidad de los metales y del material polimérico (acrílico) ensayado cumple una ley lineal en su incremento en función del tamaño de grano promedio ponderado, utilizado para granallar o arenar, confirmando trabajos anteriores realizados con acero. La superficie específica tiene una variación cuadrática respecto de $\bar{G}$.

2. La rugosidad y la superficie específica de los metales ensayados, son inversamente proporcionales a la dureza (Vickers) del material (a mayor dureza, menor rugosidad o superficie específica), estando ligadas con ella por fórmulas logarítmicas. Se obtienen así, familias de curvas paramétricas en $\bar{G}$ (tamaño de grano promedio ponderado) que permiten aproximar la rugosidad o superficie específica en función de la dureza del material y $\bar{G}$.

3. El acrílico se comporta en forma completamente distinta, pues a pesar de su baja dureza ($20,82 \text{ gF} \cdot \mu\text{m}^{-2}$) adquiere, para igual tamaño de grano promedio ponderado una rugosidad cercana al acero, que tiene una dureza significativamente mayor ($149,32 \text{ gF} \cdot \mu\text{m}^{-2}$). Este comportamiento es debido posiblemente a la distinta naturaleza del material, composición y microestructura. Se observa que la rugosidad también es proporcional al módulo de elasticidad del metal.

4. El arenado produce siempre menor rugosidad y superficie específica que el granallado con granallas de acero. Esto se debe al menor peso específico de la arena, con la consiguiente menor energía cinética en el material impulsado.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a los Ing. Horacio F. Lavié e Hipólito Toloy de las áreas Tecnología de Procesos Metalúrgicos y Fractomecánica y Soldadura del LEMIT, su asesoramiento sobre los aspectos mecánicos de este trabajo y ala Comisión de Investigaciones Científicas de Provincia de Buenos Aires (CIC) y al Consejo de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por la contribución económica que ha permitido su desarrollo.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Slutzky, O., Caprari, J. J., Pessi, P. L. y Meda, J. F.- **Bulletin of Electrochemistry**, 4 (2), 121-130 (1988).
- [2] Caprari, J. J., Slutzky, O., Pessi, P. l., Pavlicevich, R.E.- **CIDEPINT - Anales**, 72-103 (1990).
- [3] Loyarte, R. G.- **Física general**. Pub. Fac. Ciencias Físico - Matemáticas, Univ. Nac. La Plata, Argentina. Vol.I, 5a Edic., 342-387 (1944).
- [4] Weaver, P. E.- **Industrial Maintenance Painting**. National Assoc. of Corrosion Engineers (NACE), 4th Edition, Texas, EE. UU. (1976).
- [5] Bigos, J.- **Corrosion**, 15 (8), 46-50 (1959).
- [6] Bustamante Murga, M.- **Proc. I Reunión de Preparación de Superficies e Imprimaciones de Taller**. Asoc. de Invest. de la Const. Naval, Madrid, España, 145-195 (1977).
- [7] Friedrich, K.- **J. of Materials Science**, 21, 3317-3332 (1986).
- [8] Weast, R. C.- **Handbook of Chemistry and Physics**. 61th Edition, CRC Press Inc., Florida, EE.UU., D 187-188 (1980).
- [9] Turney, A.- **Mechanical Behavior of High Polymers**. Vol. VI, Interscience Pub. Inc., New York, EE.UU., 491 (1948).
- [10] Van Vlack, L. H.- **Materiales para Ingeniería**. Cía. Editorial Continental S.A., México, 241 (1967).
- [11] Tweeddale, J. G.- **Propiedades Mecánicas de los Metales**. Editorial Tecnos S.A., Madrid, España, 67 (1970).

TABLA I
MICRODUREZA VICKERS (gF . μm^{-2})

MATERIAL	ESPESOR (mm)	MICRODUREZA
Acero	1,5	149,32
Cobre	1,5	82,67
Aluminio	2,0	42,26
Acrílico negro	1,5	22,64
Acrílico transparente	2,0	20,61
Acrílico negro	5,0	19,22
Acrílico (promedio)	2,8	20,82

TABLA II
TAMAÑO DE GRANO PROMEDIO PONDERADO DE GRANALLAS
Y ARENAS UTILIZADAS

GRANALLAS		ARENAS	
DENOMINACION	TAMAÑO (μm)	DENOMINACION	TAMAÑO (μm)
A	536,14	O-2	906,98
AU (*)	516,02	N-3	594,80
B	372,25	O-4	438,50
C	221,18	N-1	319,01
D	172,14	N-5	194,25

Referencias: N, arena nacional; O, arena oriental; (*), granallas USA

TABLA III

ECUACIONES Y COEFICIENTES DE CORRELACION ENTRE RUGOSIDADES,
SUPERFICIE ESPECIFICA Y TAMAÑO DE GRANO PROMEDIO PONDERADO ($\bar{G}$)

GRANALLAS DE ACERO

MATERIAL TRATADO Y DUREZA VICKERS	PROPIEDAD MEDIDA (Y)	ECUACION DE CORRELACION (*)	COEFICIENTE DE CORRELACION CON 95% DE GRADO DE CONFIANZA
ACERO (149,32)	R _m	0,05080 X + 8,93	0,9848
	R _z	0,03840 X + 7,85	0,9795
	R _a	0,00626 X + 1,16	0,9977
	L	0,05360 X + 63,72	0,9279
COBRE (82,67)	R _m	0,06880 X + 8,78	0,9910
	R _z	0,05130 X + 8,36	0,9569
	R _a	0,00994 X + 1,03	0,9939
	L	0,05530 X + 63,37	0,9652
ALUMINIO (42,26)	R _m	0,10440 X + 8,83	0,9748
	R _z	0,08330 X + 5,30	0,9755
	R _a	0,00161 X + 0,238	0,9897
	L	0,11620 X + 50,04	0,9601
ACRILICO (20,82)	R _m	0,04970 X + 9,12	0,9356
	R _z	0,02650 X + 10,16	0,9547
	R _a	0,00570 X + 1,41	0,9838
	L	0,03880 X + 56,20	0,8381

(*) X : Tamaño de grano promedio ponderado ($\bar{G}$)

TABLA IV

ECUACIONES Y COEFICIENTES DE CORRELACION ENTRE RUGOSIDADES,
SUPERFICIE ESPECIFICA Y TAMAÑO DE GRANO PROMEDIO PONDERADO ($\bar{G}$)

ARENA

MATERIAL TRATADO Y DUREZA VICKERS	PROPIEDAD MEDIDA (Y)	ECUACION DE CORRELACION (*)	COEFICIENTE DE CORRELACION CON 95% DE GRADO DE CONFIANZA
ACERO (149,32)	R _m	0,02260 X + 8,31	0,9695
	R _z	0,01220 X + 9,01	0,9930
	R _a	0,00264 X + 1,26	0,9712
	L	0,03200 X + 52,08	0,9774
COBRE (82,67)	R _m	0,03500 X + 11,43	0,9444
	R _z	0,02360 X + 10,84	0,9352
	R _a	0,00575 X + 1,20	0,9768
	L	0,02410 X + 60,17	0,8700
ALUMINIO (42,26)	R _m	0,03430 X + 15,55	0,9341
	R _z	0,02730 X + 13,41	0,9577
	R _a	0,00525 X + 2,28	0,9504
	L	0,05420 X + 47,89	0,9608
ACRILICO (20,82)	R _m	0,02780 X + 7,36	0,9260
	R _z	0,01290 X + 9,07	0,9243
	R _a	0,00280 X + 1,29	0,9628
	L	0,01310 X + 55,99	0,9581

(*) X : Tamaño de grano promedio ponderado ($\bar{G}$)

TABLA V

CURVAS PARAMETRICAS PARA R_z EN FUNCION DE LA DUREZA (d)

PARAMETRO $\bar{G}$ (μm)	ECUACION DE CORRELACION (Y = R_z ; X = d)	COEFICIENTE DE CORRELACION CON 95% DE GRADO DE CONFIANZA
<u>GRANALLADO</u>		
1.000	Y = 212,54 - 33,64 ln X	0,9800
700	Y = 148,70 - 23,06 ln X	0,9900
500	Y = 105,66 - 15,87 ln X	0,9900
300	Y = 62,36 - 8,63 ln X	0,9950
200	Y = 41,09 - 5,10 ln X	1,0000
100	Y = 19,56 - 1,51 ln X	0,8800
50	Y = 8,80 + 0,28 ln X	0,0500
<u>ARENADO</u>		
1.000	Y = 99,33 - 15,32 ln X	0,9900
700	Y = 77,47 - 11,77 ln X	0,9800
500	Y = 62,89 - 9,41 ln X	0,9800
300	Y = 48,31 - 7,04 ln X	0,9900
200	Y = 41,02 - 5,86 ln X	0,9950
100	Y = 33,73 - 4,68 ln X	1,0000
50	Y = 30,08 - 4,09 ln X	1,0000

TABLA VI

VALORES DE MODULOS DE RESILIENCIA OBTENIDOS

A PARTIR DE DATOS EXPERIMENTALES

MATERIAL	MODULO DE YOUNG $E \text{ (Kg. mm}^{-2}\text{)}$	MODULO DE RESILIENCIA $M_r \text{ (Kg. mm}^{-2}\text{)}$	DUREZA VICKERS $(\text{gF. } \mu\text{m}^{-2})$
ACERO	21.000	$2,100 \times 10^{-2}$	149,32
COBRE	10.125	$0,185 \times 10^{-2}$	82,67
ALUMINIO	6.450	$0,170 \times 10^{-2}$	42,26
ACRILICO	253	$3,170 \times 10^{-2}$	20,82

DEVELOPMENT OF A SYSTEM FOR THE TREATMENT OF ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE DATA

V. Ambrosi*, A. Di Sarli**

RESUMEN

El objetivo del trabajo fue desarrollar un programa de computadora destinado a automatizar la adquisición y tratamiento de datos provenientes de medidas de impedancia electroquímica aplicadas a sistemas metal/recubrimiento orgánico/electrolito (MRE) de interés práctico.

Los recubrimientos orgánicos juegan un papel muy importante como agentes anticorrosivos, sin embargo, los naturales procesos de envejecimiento hacen que las propiedades protectoras de tales cubiertas se vayan perdiendo debido a que la difusión de agua, oxígeno e iones hacia la interfase metal/polímero da lugar a interacciones fisicoquímicas, particularmente en estructuras metálicas enterradas, sumergidas o expuestas a condiciones de alta agresividad atmosférica.

La información brindada por la espectroscopía de impedancia electroquímica aplicada en un amplio intervalo de frecuencias permite deducir la estructura de circuitos eléctricos equivalentes asociados al comportamiento de sistemas MRE e interpretar su verdadero significado fisicoquímico.

El COM-IMP es un programa de computación desarrollado para la adquisición y tratamiento de datos provenientes de medidas de impedancia electroquímica aplicadas a metales desnudos y a sistemas MRE así como también de los parámetros del sistema calculados a partir de aquéllos y ajustados por el método de mínimos cuadrados.

Keywords (Palabras claves): painted metals (metales pintados), impedance spectroscopy (espectroscopía de impedancia), equivalent circuits (circuitos equivalentes), data treatment (tratamiento de datos), film parameters (parámetros del recubrimiento), corrosion rate (velocidad de corrosión), simulation (simulación).

* Miembro de la Carrera del Personal de Apoyo a la Investigación de la CIC.

** Miembro de la Carrera del Investigador de la CIC y Responsable del Área Análisis Electroquímico de Pinturas y Recubrimientos del CIDEPINT.

INTRODUCTION

Organic coatings play an important role as anticorrosive agents, establishing not only a barrier effect towards the species that may attack the metallic substrate but also the binder regulates the anticorrosive pigments action. Nevertheless, as the exposition time increases and as consequence of both degradation and aging effects, the protective properties of these coatings change, specially in the case of structures submerged, buried or exposed to conditions of high atmospheric aggressiveness. It is just in these cases where the continuous film/medium contact favours the water, oxygen and ionic species diffusion towards the metal/coating interface given place to physical, chemical and/or electrochemical interactions which limit the useful lifetime of organic coatings, particularly when the formulation or the painting scheme chosen is not the appropriate one.

Impedance measurements, which consist in the application of a low amplitude alternating electrical signal to system under study, are essentially a transitory or pseudo stationary technique that affords important information without the system need not attained the steady state, requisite that must, be fulfilled using methods based on direct current (DC), turning them longer time consuming.

It is important to remark that the DC tests were intensively used since they allow, at first instance, to obtain the kinetic parameters needed for the corrosion rate calculus.

Nevertheless, this technique presents important limitations which, in many cases, can invalidate its employs. Among these ones may be mentioned the difficulty or impossibility to reach the steady state during electrode polarization due to adsorption, passive films formation, diffusing processes or significant ohmic drop phenomena. Likewise, information drawn from potentiostatic or galvanostatic tests only identify the slower processes put into play by the circulating current.

The potentiodynamic technique is also questionable because of doubts arising from the swept rate chosen in each case. It must be taken in mind that, when excited by an electrical signal, the electrochemical systems behaves similarly to a transmission line made up by passive elements (resistors, capacitors, inductors) whose response is a function of the electrical variation rate. As consequence, the determination of those parameters used in corrosion rate calculus could be, in certain cases, rather arbitrary.

The AC tests do not have such a limitations. The supplied information allows that not only the structure of the passive

elements network (associated to complex behaviour of metal/organic coating/electrolytic solution (MCE) interfaces) can be deduced but also to interpret their true physicochemical meaning. The more important limitation of this technique is the fact that the time constants of processes taking place in such interface be enough away among them as to avoid overlapping in the impedance spectrum.

The analysis of the impedance/frequency relationship in MCE systems allows to develop equivalent electrical circuits for explaining interfacial processes. As these measurements are relatively easily to be carried out, non destructive and reproducible, there is an increasing interest in use them for obtaining mechanistic information and models of behaviour before enough that signals of attack be visible.

Aqueous solutions employed for testing coated metals contain aggressive ions to simulate service conditions. These trials may be accelerated by increasing the ionic concentration and/or the temperature in order to obtain quicker information about both the parameters governing the corrosion processes of metallic species and/or the degradation of their coatings under different environmental conditions.

The first results of impedance measurements at a unique frequency shown that if the physicochemical state of the coating film is good, high values of the resistive (R) and reactive (X) components are always obtained while such values are lower in samples with deteriorated coating (mechanical damages, breaks, swelling, blistering, etc.) and/or corroded substrate.

These simple essays enable to compare the specimens performance under different characteristics but they do not afford information about the electrode processes since results obtained at an unique frequency can not be interpreted in terms of values of single components pertaining to an equivalent electrical circuit. In change, measurements carried out on a wide frequency range can provide, at least theoretically, an analytical survey of interfacial processes such as chemical and electrochemical reactions of solvation, adsorption and/or desorption of reaction intermediates and products, natural or forced mass transport, etc. This is because of into an electrode excited with AC only are put into play processes capable to follow changes of the frequency dependent electrical field. By such reason, the most important requirement of this technique is that the time constants of these processes be sufficiently separated one to another as for determining the true physical meaning of each one of the parameters obtained.

A literature review reveals that from the concepts developed by Wolstenholme [1], the assessing of organic coatings protective

properties by electrochemical techniques exhibit a marked progress. Leidheiser [2] reported an extensive discussion about results obtained with electrical and electrochemical (dielectrical capacitance, corrosion potential polarization curves) and mentioned the impedance spectra published by Menges and Schneider [3] for coated steels submerged in HNO_3 and by Kendig et al [4] for similar systems in HCl solutions. In these spectra, for increasing immersion times it is shown a noticeable increment in the dielectric capacitance of the coating, development of pores and, in some cases, corrosion phenomena in the metal/polymer interface.

The analysis of papers published by several authors [5-14] shows that the majority of the impedance spectra can be interpreted through the general model of equivalent electric circuit of Fig. 1 where R_s is the ohmic resistance of the solution; C_m is the dielectric capacitance and R_m the ionic resistance of the membrane; C_d , the electrochemical double layer capacitance in the metal/solution (at the base of pores or underneath the membrane); R_t , the charge transfer resistance of the faradaic process in the metal/solution interface and Z_w is the diffusional impedance (normally called Warburg impedance).

In order to know the value of parameters associated with each element of the model showed in Fig. 1 it is necessary to measure the impedance within a range of frequencies from e.g. 10^{-3} up to 10^5 Hz. So, if a low frequency is applied, the overall resistance is $R_s + R_m + R_t + R_w$, where R_w is the fraction of diffusional resistance corresponding to such frequency. On the contrary, if the frequency is high enough as to

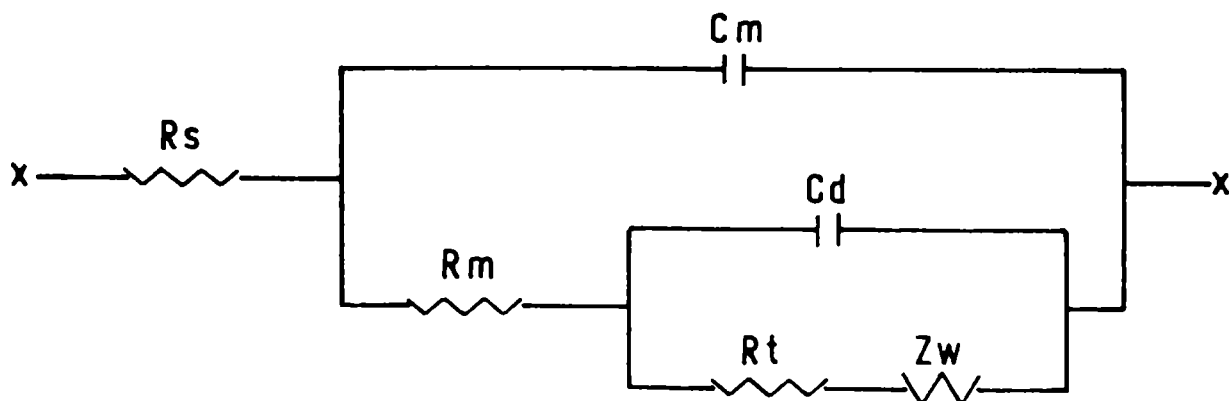


Fig. 1

neglect the impedance of C_m front to its parallel circuit, the total resistance will be R_m . Following the same reasoning it is possible to find the resistances $R_s + R_m$ and $R_s + R_m + R_t$ at certain intermediate frequencies, whenever the time constants $R_m C_m$ and $R_t C_d$ differ by a factor ≥ 10 [15].

In determining C_m and C_d values by means of the mathematical model it is proved that both do not are constants but they depend on the applied signal frequency. Capacitance dispersion phenomena in bare electrodes has been considered by various authors [16, 17]. Scheider [18] attributed such conduct to the fact that heterogeneities at the electrode topography may cause current lines parallels to the electrode surface; therefore, he suggests to replace the capacitor by a ramified RC circuit (type transmission line). From similar studies on coated electrodes may be inferred that the above interpretation would also explain the C_m dispersion since in the membrane there are heterogeneities capable of bring forth current lines tangential to the surface [19-21].

COM-IMP is a program developed in the CIDEPINT for acquisition and analysis of data coming from electrochemical impedance measurements applied to metallic substrata coated with a paint film and submerged in aqueous electrolytes.

The program was implemented through the GWBASIC language which runs upon the operative system MS.DOS 3.20 or greater occupying, approximately, 40 Kb of memory. Its operation was facilitated creating a sub-directory named IMPALE in which both the data files generated during testing execution as well as the COM-IMP. BAS program are saved. This system allows data input from three sources: a transfer function analyzer (TFA), a hard disk (or diskette, depending on the case) or the keyboard. The program also includes a powerful simulation routine based on equivalent electrical circuit models which emulate the response of metal/paint film/aqueous medium interfaces.

The plot of experimental data (or parameters calculated from them) can be done using either a plotter or a printer with capacity to do it. The required graph can be chosen from a listing of nine different types available and remains in the screen at all moment. Likewise, the employs of different symbols for each one of the curves allows the overplotting of several ones in order to compare them.

IMPEDANCE MEASUREMENT

FUNDAMENTAL PRINCIPLES OF THE TECHNIQUE

The electrochemical interfaces, such as the surface of a corroding metal can be depict as the passive elements (resistors, capacitors, inductors) combination in equivalent circuits whose behaviour is analogous to those. Therefore, if between two electrodes of an electrochemical cell an AC potential V of

relatively small amplitude is imposed, an alternating current I will pass through them. Thus, if V vary sinusoidally with both the time and a frequency f , then:

$$\Delta V = V_{\text{max}} \sin \omega t \quad (1)$$

$$I = I_{\text{max}} \sin (\omega t - \phi) \quad (2)$$

$$Z_c = \frac{V_{\text{max}}}{I_{\text{max}}} \arg (\phi) = |Z_c| \arg (\phi) \quad (3)$$

where:

ΔV amplitude peak to peak of AC voltage signal

I amplitude peak to peak of AC current

Z_c cell impedance

ω angular frequency of AC signal = $2\pi f$

f frequency

ϕ phase angle between V and I

This notation makes possible the cell impedance be represented as a vector in the complex plane (Fig. 2). Such a vector ($\vec{Z}$) is completely defined by both the modulus $|Z|$ and the phase angle ϕ but it may also be specified as a complex number whose real (Z_{re}) and imaginary (Z_{im}) components represent dissipative and reactive effects, respectively.

$$\vec{Z} = \vec{Z}_{\text{real}} + j \vec{Z}_{\text{im}} = |Z| \cos \phi + |Z| \sin \phi \quad (4)$$

This equation indicates that the impedance depends on ω , angular frequency of the applied wave, therefore, as the magnitude well as the phase angle of the impedance vector will vary as ω do it.

A useful way for representing this variations is through a Nyquist diagram, in which the relationship between $\vec{Z}_{\text{re}}$ and $\vec{Z}_{\text{im}}$ is plotted. Each point of the diagram corresponds to a particular frequency and if such a point is joined with the coordinates

origin through a line segment, its length is the impedance modulus $|Z|$ and the angle formed with the real axes is the phase Φ .

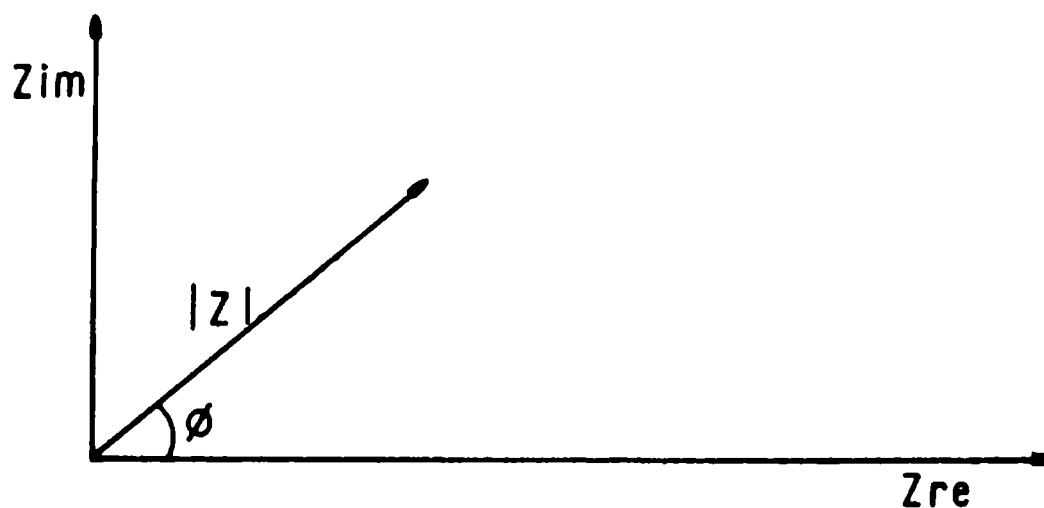
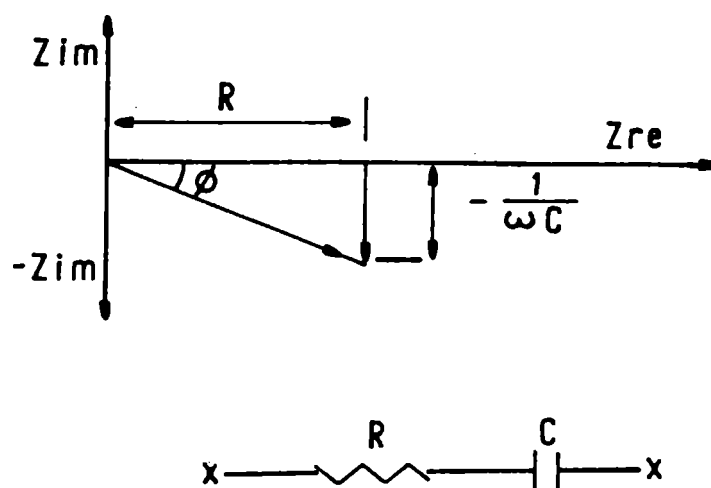


Fig. 2

When $\Phi < 0$, the current is advanced an angle Φ with regard to potential; in this case, the impedance can be represented by RC series (Fig. 3a) and parallels (Fig. 3b) circuits where the equations for Z_c are given in the conventional complex way with $j = \sqrt{-1}$.

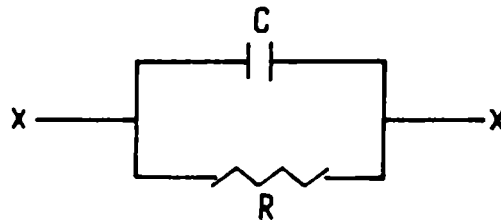
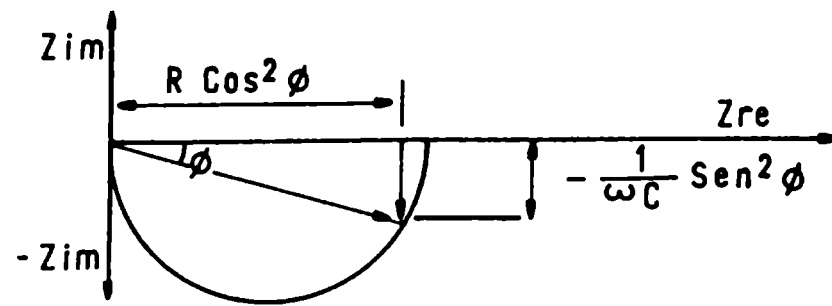


$$Z = R - j \frac{1}{\omega C} = R - j X_c \quad (5)$$

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

Fig. 3a

Series circuit and diagram for $\Phi < 0$



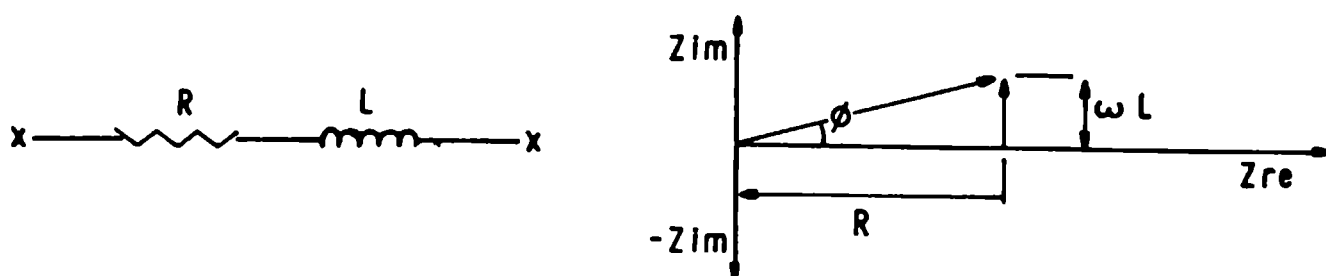
$$Z = \frac{R}{(1 + j\omega CR)} = \frac{R}{1 + (\omega CR)^2} (1 - j\omega CR) \quad (7)$$

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

Fig. 3b

Parallel circuit and diagram for $\phi < 0$

Inversely, when $\phi > 0$ the current is delayed an angle ϕ with regard to potential and the impedance can be represented by one of the following figures (Fig. 4a and 4b):

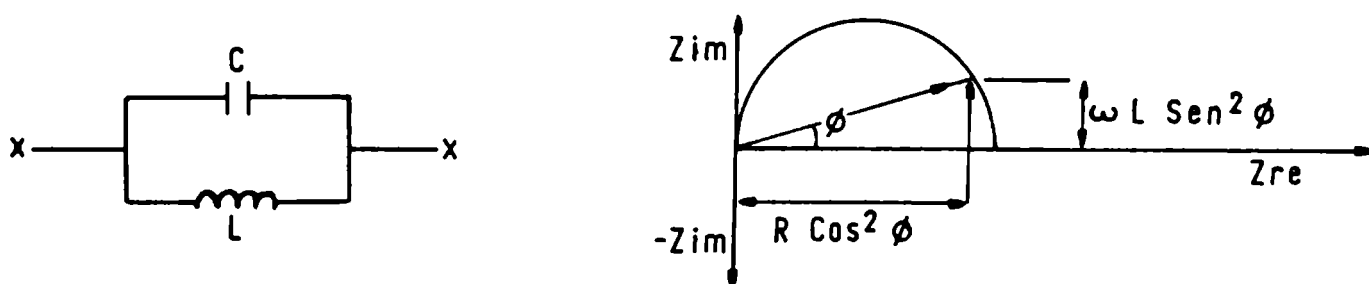


$$Z = R + j \omega L = R + j X_L \quad (9)$$

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

Fig. 4a

Series circuit and diagram for $\phi > 0$



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

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

Fig. 4b

Parallel circuit and diagram for $\phi > 0$

As in electrochemical cells the capacitive reactances are usually found, the first quadrant of the complex plane is used for their practical statement.

In order to analyze the electrochemical cell impedance (Z_c) variation as a function of the angular frequency ω , it is convenient to take into account the following and hypothetical equivalent circuit (Fig. 5).

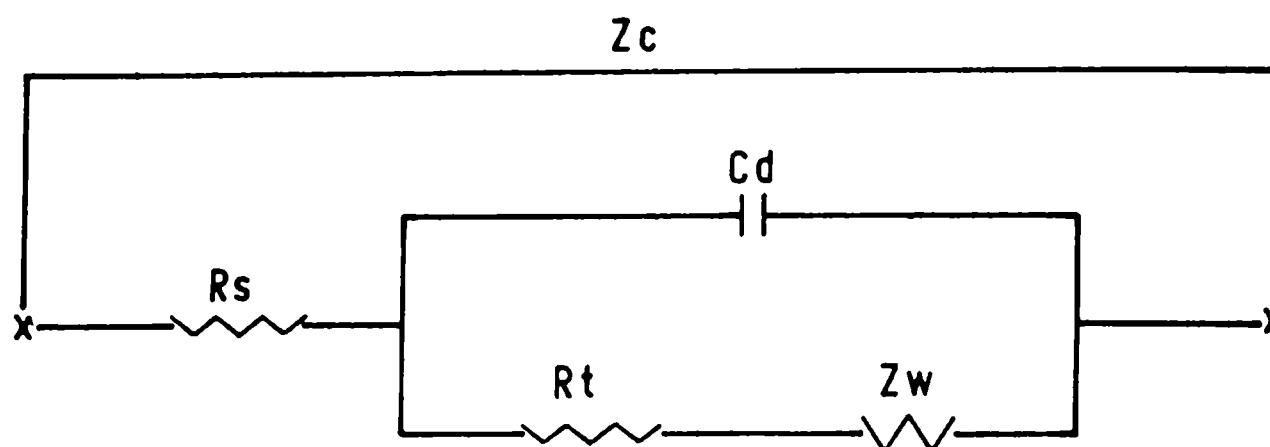


Fig. 5

Randles circuit modified by diffusional control

Whether changes in the applied voltage do not bring forth any reaction, the current flowing through electrodes is only due to electrochemical double layer (C_d) charge or discharge process. On the other hand, if there are reactions, the part of current which depends on electrode potential and it is in phase (i.e., $\Phi = 0$) with the applied voltage can be expressed as a charge transfer resistance (R_t) while that part associated with the species concentration is a function of their diffusional processes [14, 15] and Warburg proved that it flows through an impedance Z_w made up for a resistive and a capacitive component connected in series and whose magnitudes are inversely proportional to $\sqrt{f}$.

This element Z_w (or Warburg or diffusional impedance) depicts the impedance related with diffusional processes of active species and it has the form of a complex number:

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

where:

σ Warburg coefficient

D_p mean diffusion coefficient of active species

δ diffusional film thickness

j and ω have the fore mentioned meaning.

The term between brackets is used when the diffusional film

thickness (δ_{dc}) created by any circulating DC current and the diffusional film thickness (δ_{ac}) due to the alternating current (AC) are similar, but its value is negligible (tends towards 1) if $\delta_{dc} \gg \delta_{ac}$ which is the most frequent case; then, Z_w is given by:

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

this equation imply that, at any frequency ω , the real and imaginary parts are equals oneself and proportional at $\omega^{-1/2}$. In the complex plane diagram, this impedance is expressed by a straight line at 45° with regard to coordinates axes.

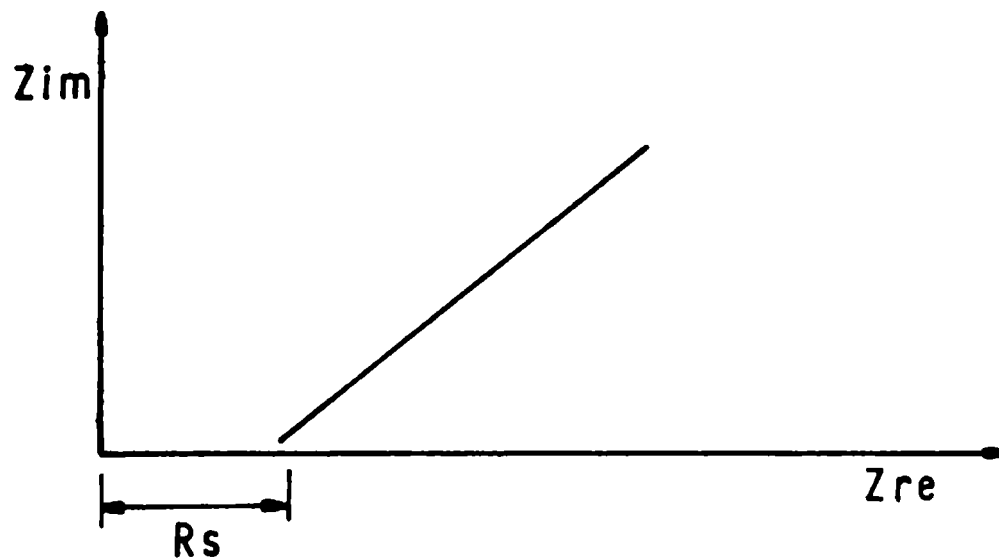


Fig. 6

Spectrum of Warburg impedance

At high frequencies, the term $\omega^{-1/2}$ is small since the Warburg impedance describes a mass transport process in which ionic diffusion is involved, consequently, such a process is only observed at low frequencies being the overall answer similar to the Fig. 7. The Warburg coefficient is defined as:

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

where:

R general constant of gases

T absolute temperature
n total number of electrons put into play
F Faraday constant
C_R reduced specie concentration
D_R reduced specie diffusion coefficient
C_o and **D_o** are the oxidized specie concentration and diffusion coefficient, respectively.

Electrochemical reactions that take place with the

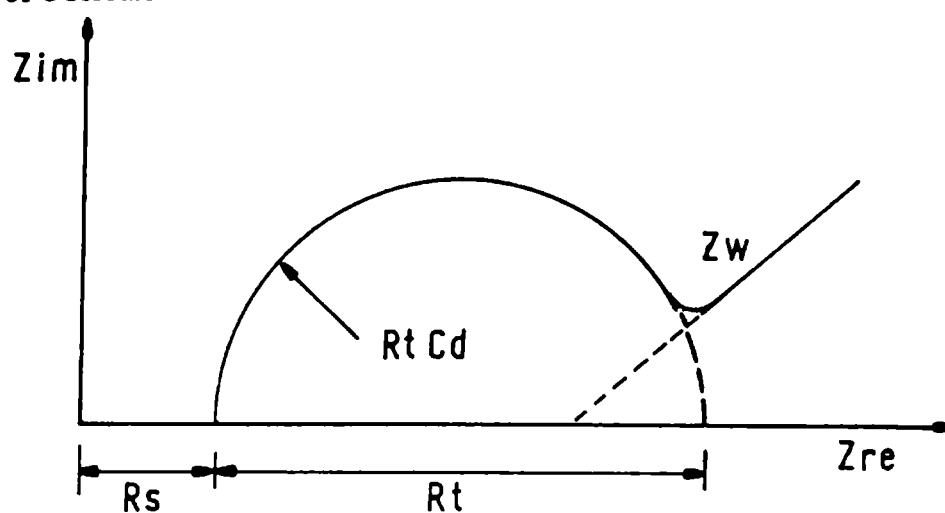


Fig. 7

Impedance spectrum for the modified Randles circuit

electrolyte are governed by both the rate constants and the intermediate species adsorbed on the electrode. If the adsorbate does not is electroactive its effect is to modify the C_d value, instead, if the adsorbed species are able to suffer a redox reaction the effect is the addition of a resistance and a capacitance shunting the double layer (Fig. 8). As the adsorption only covers a fraction of the total electrode area, such a fraction fluctuates at the same frequency that the potential but differs in phase with it. The current could then go forward to potential in which case the adsorption is represented by a pseudo-capacitance C_1 in parallel with the resistance R_1 . Whether two adsorbed intermediate species are involved in the reaction, an additional equivalent network formed by a pseudo- capacitance C_2 in parallel with a resistance R_2 should be added in series with the former R_1 and C_1 combination. Moreover, if there exists a diffusional process the frequency response in the complex plane is showed in Fig. 10 and 11.

Sometimes, the impedance contains a predominant inductive reactance which has been measured at low frequencies in iron

solution and batteries but also at high frequencies under other conditions. Among other reasons, a system can perform like an inductor when there is a delay between the current arriving and its absorption by the electrode body, particularly possible in a roughness surface. Assuming that the time (t_p) employed by the current is the same for all frequencies the delay angle phase is ωt_p . This can be introduced in the equivalent circuit attributing at R_t an argument in the complex plane whilst its modulus remains constant. So, the charge transfer resistance is expressed as $R_t \exp(j\omega t_p)$; at low frequencies ($\omega t_p \ll 1/t_p$), then, the expression is reduced to that of the resistance R_t as before.

Likewise, the cell can behave like an inductive reactance whether changes in the coverage degree (with adsorbed species)

Z_c

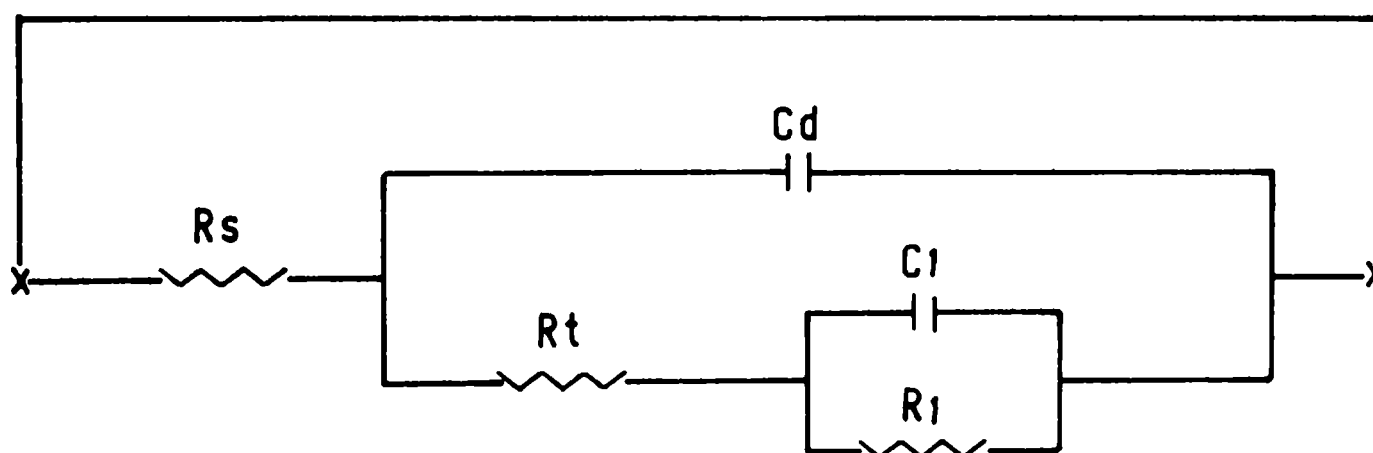


Fig. 8

Equivalent circuit for a faradaic process
with adsorption

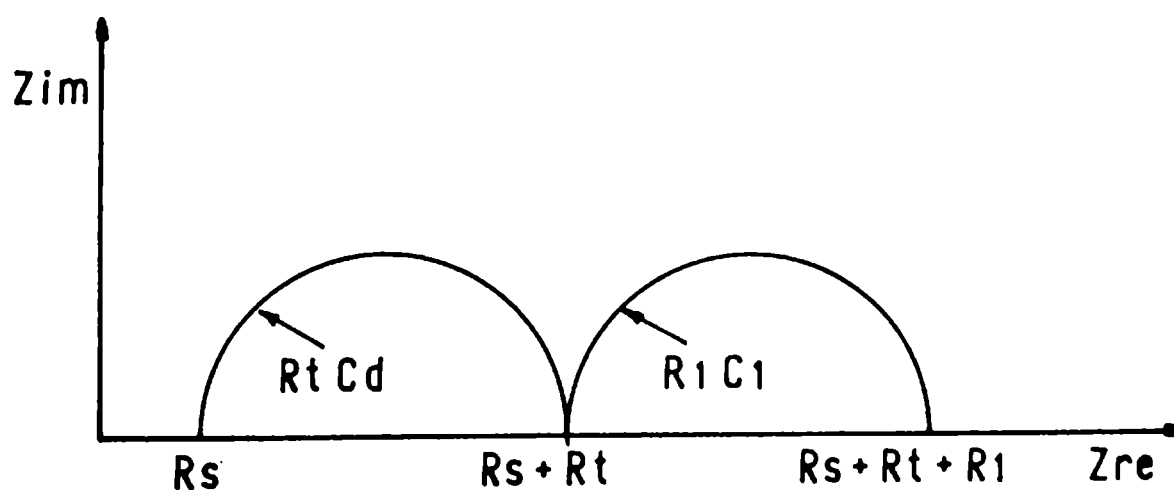


Fig. 9

Nyquist diagram for the circuit of Fig. 8

are inversely proportional to the corresponding AC potential ones. If the current density remains constant a negative capacitance ($C = -dq/dV$) would be the effect but, whether C is a constant at all frequencies, the equivalent pseudo-capacitance value would be dependent on the frequency according to $(1/\omega^2 C)$.

In an equivalent circuit, the fact that a potential change can not immediately be followed by the adsorbent area fraction one as well as that the current density is a potential function is showed by the series resistance R_t , whether the mentioned fraction remains constant. Likewise, R_t is an electrochemical parameter related with the metallic corrosion rate (i.e., with the number of electrons transferred at the metal/solution

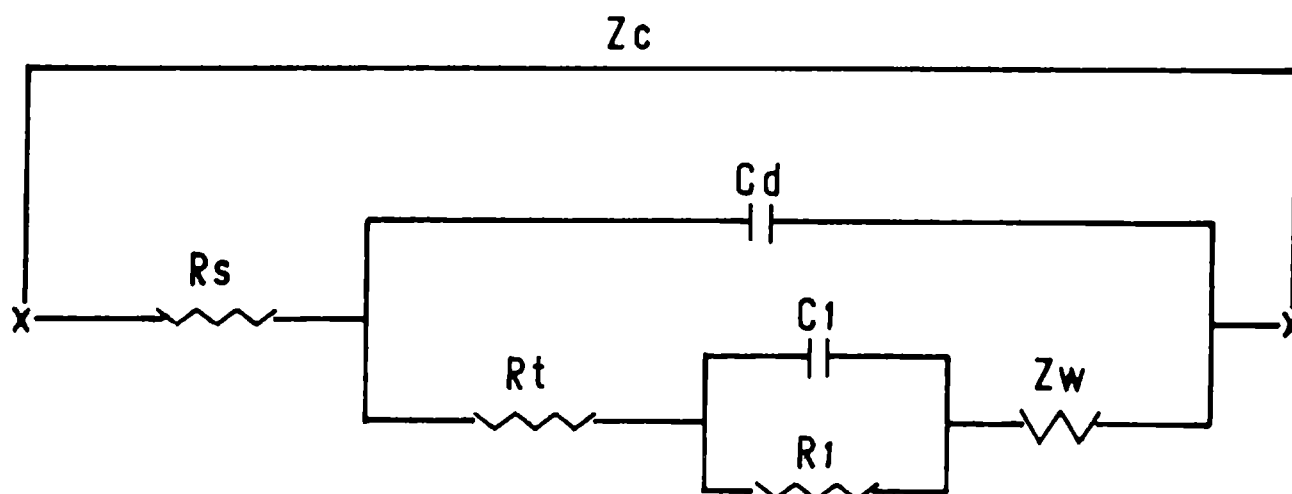


Fig.10

Equivalent circuit for a faradaic process with adsorption and diffusional contribution

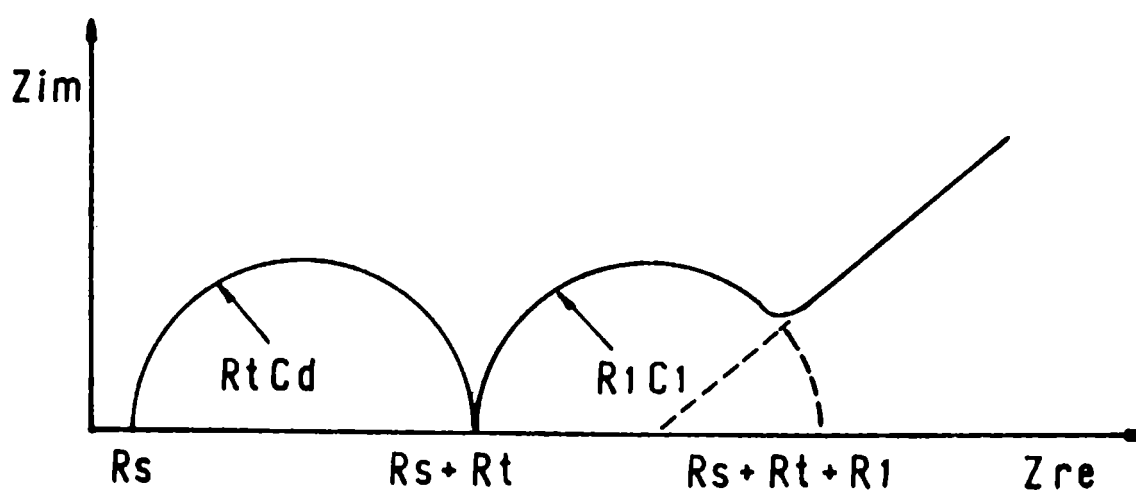


Fig. 11

Nyquist diagram corresponding to circuit of Fig. 10

interface [22]) and the Stern-Geary equation employs its value

for the corrosion current density calculus in activation controlled processes in accordance with:

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

where b_a and b_c are the Tafel slopes for anodic and cathodic reactions, respectively.

In practice, R_t and C_d are not linear elements, it is to say, its numerical value depends on the applied potential. This difficulty can be overcome by using a sinusoidal signal of frequency ω and small enough voltage amplitude such that the non-linearity of the cell response be negligible.

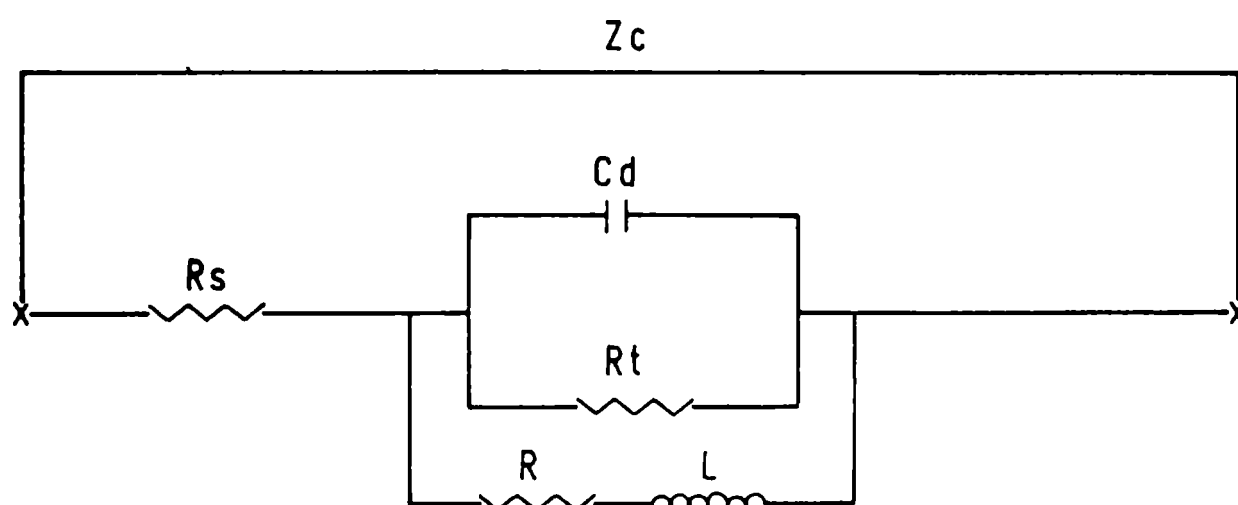


Fig. 12

Equivalent circuit for a faradaic process with a delay in current

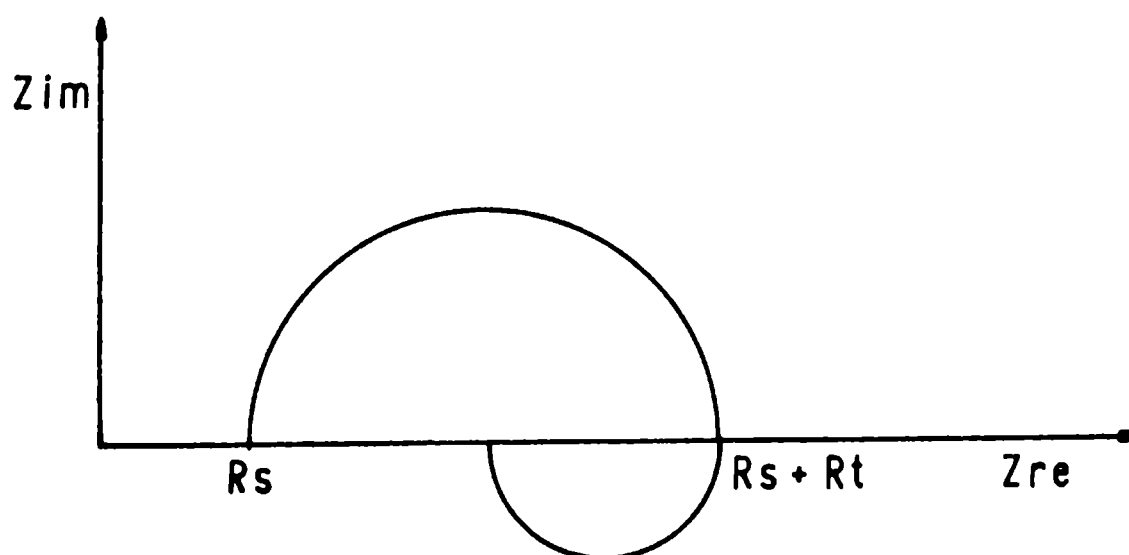


Fig. 13

Nyquist diagram corresponding to Fig. 12

When an organic coating is added to described system the equivalent electric circuit showed in Fig. 16 could be a general model for simulating metal/coating/aqueous solution systems.

The capacitance C_m is a measured of the film dielectric constant. Its value increases as the immersion time do it because of both the water and ions (presents in the electrolyte) uptake.

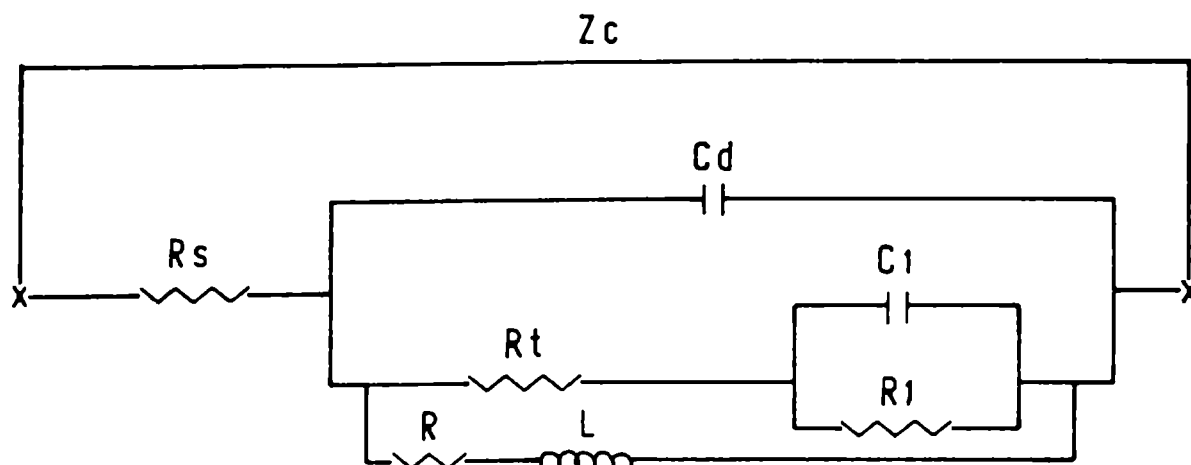


Fig. 14

Circuit for a faradaic process with change in the coverage degree

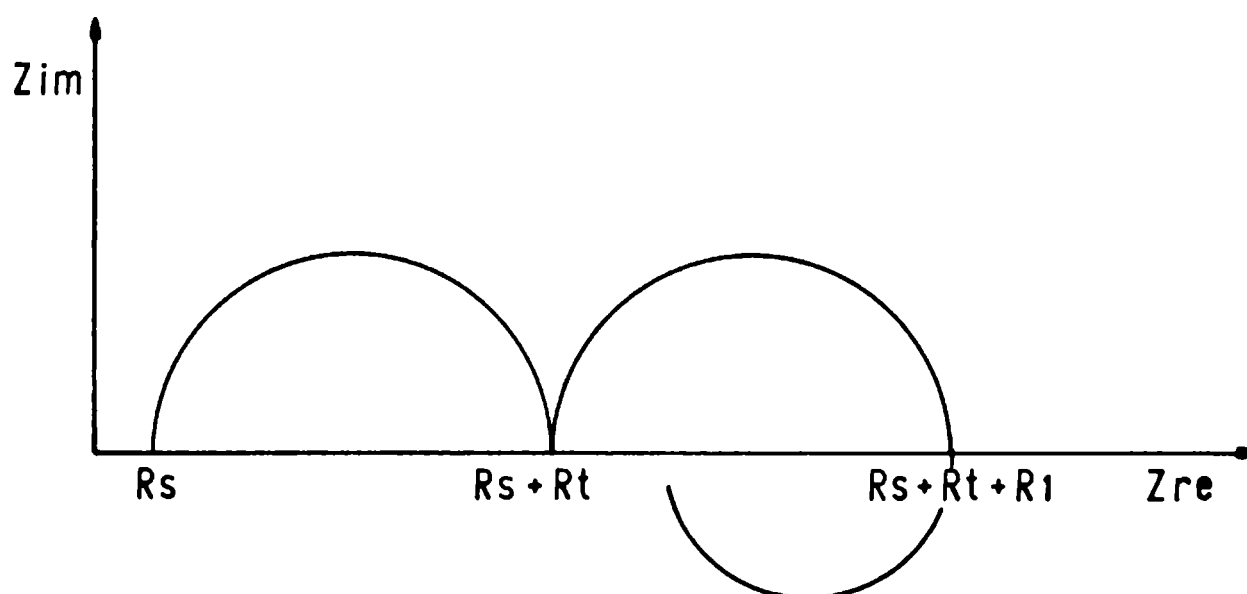


Fig. 15

Nyquist diagram corresponding to Fig. 14

The resistance R_m characterizes the easy with which ionic species can pass through the coating and reach the metal surface following the pathways or pores resulting from intrinsic or mechanical failures. Its value depends not only on the charge, size and mobility of ions present inside the pores but also on

the size and density of these last. Generally, its magnitude decreases with the time due to a progressive film deterioration.

In these systems is possible to find three types of behaviour (at short, half and long times) whose impedance diagrams as well as the equivalent circuits associated to each one of them are schematically shown in Fig. 17-21 respectively.

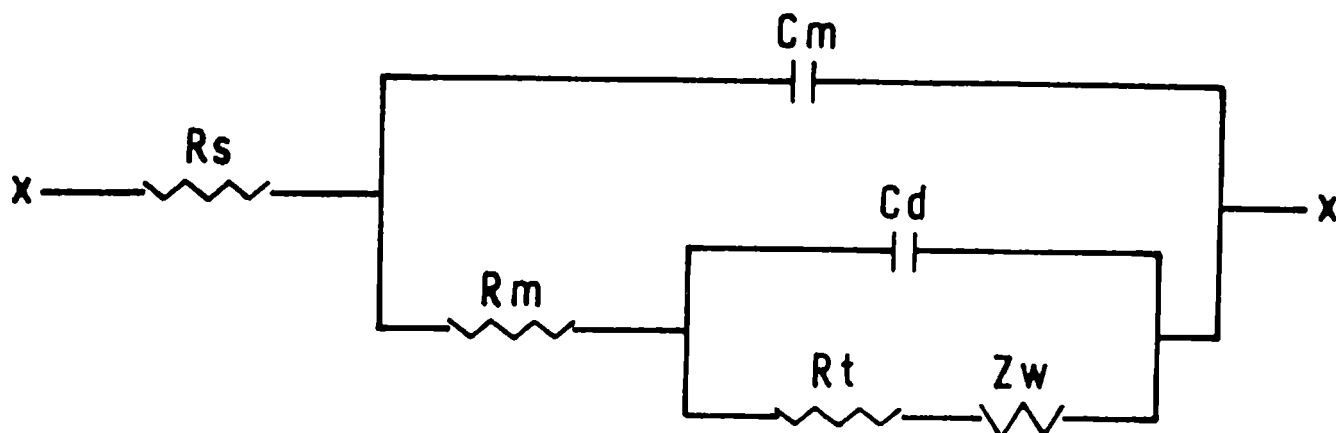


Fig. 16

**Simplified equivalent circuit for the metal/
coating/electrolyte system**

Initially (Stage I, Fig. 17), when the coating is intact the complex diagram shows a straight line displaced a certain angle with regard to the real axes because C_m is not an ideal dielectric but it suffers losses by Debye or Maxwell-Wagner-Sillars effects due to dipole relaxation and interfacial polarization processes [23-25]. In this case, the system behaviour is defined as "purely capacitive" and associated to a coating with a high dielectric capacitance in parallel with a very much high (but finite) ionic resistance.

At increasing times, the formation and growth of pores give rise to the coating deterioration which is revealed by an increase in its conductivity and the fact that the shape of impedance spectrum change towards a circumference arc at the lower frequencies ($R_m C_m$ couple, stage II, Fig. 18).

Finally, when corrosion processes on the coated metallic substrate are developed (stage III, Figs. 19-21), the impedance spectrum shape depends on which the corrosion control step (slower process) be. So, whether this one is the charge transfer, the complex plane diagram shows two circumference arcs (Fig. 19) from which the corresponding at high frequencies is attributed to organic coating ($R_m C_m$ couple), whilst the low frequencies one is associated to electrochemical corrosion process at the metal/aqueous solution interface ($R_t C_d$ couple). If the fore

mentioned controlling process is by mass transfer (Fig. 20), the high frequency arc (attributed to coating) is followed by a straight line which forms an angle of 45° with the real axes. A third possibility is a mixed control (Fig. 21) whose diagram will be constituted by two semi-circumferences ($R_m C_m$ and $R_t C_m$ couples) plus a straight line (mass transfer).

As it was mentioned, if the time constants of these systems are not separated enough one another, the exact analysis of impedance spectra is difficult and in order to allow a classification of this situation types, fitting techniques must be used.

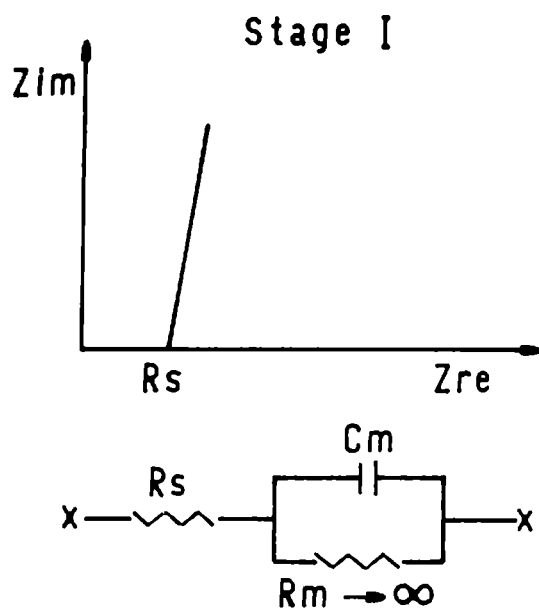


Fig. 17

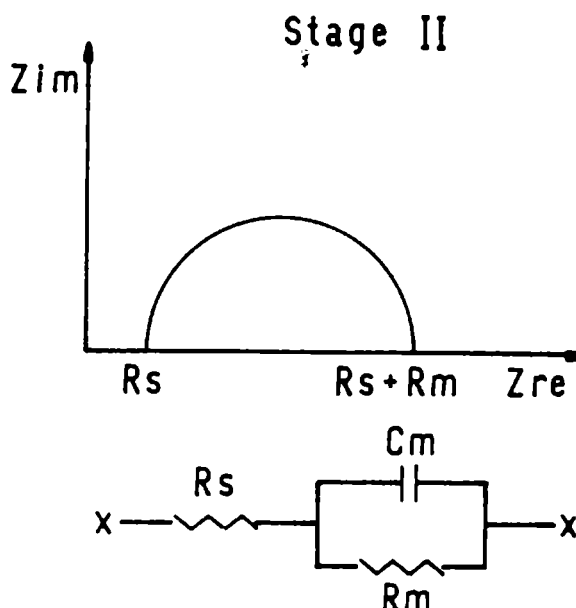


Fig. 18

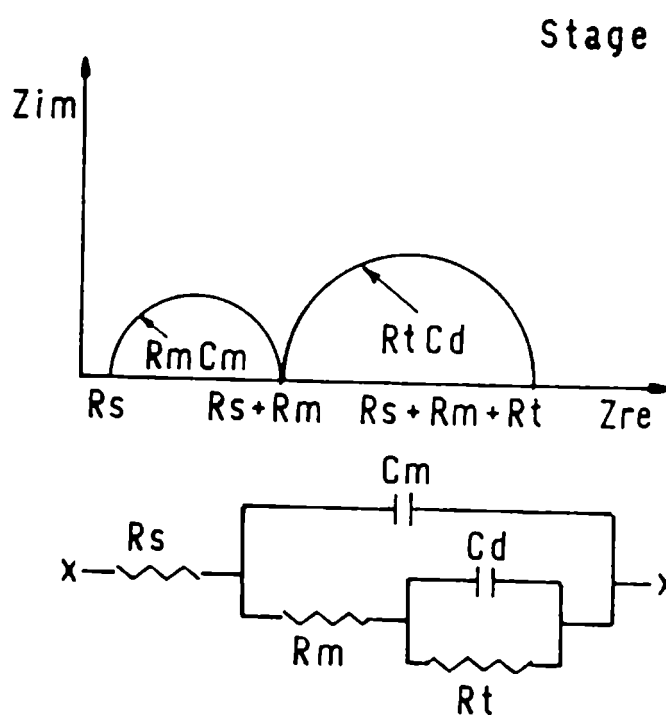


Fig. 19

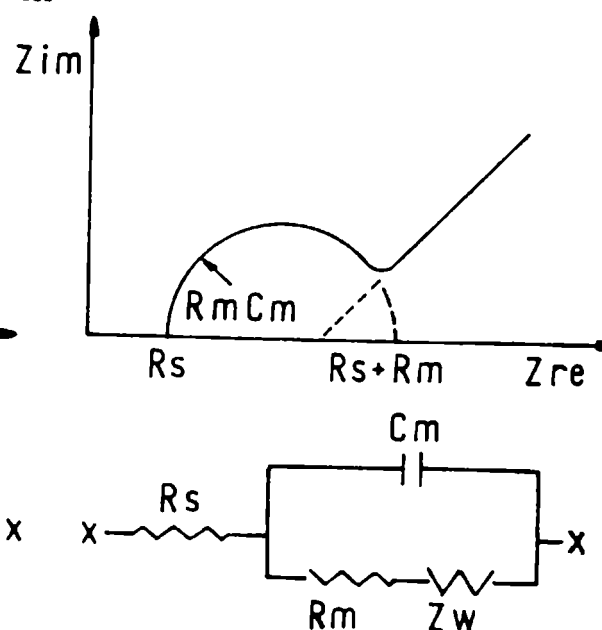


Fig. 20

IMPEDANCE MEASUREMENTS

By using digital techniques, the impedance measurements can be carried out with a high accuracy degree. The transfer function analyzer (TFA) employs such a technique in order that sinusoidal waves with steady amplitude and frequency can be obtained.

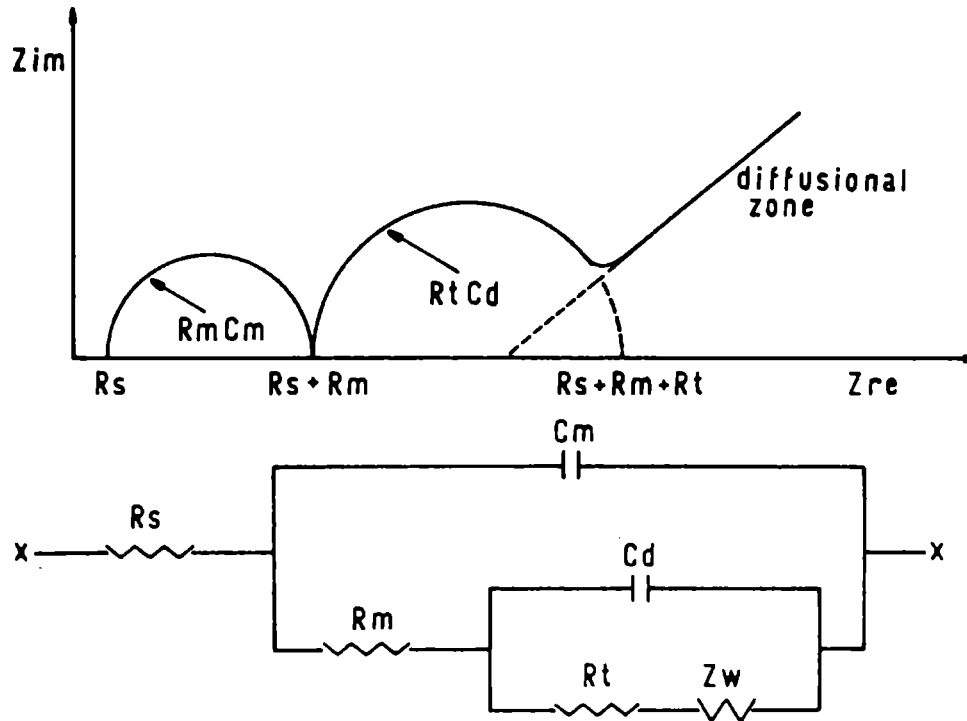


Fig. 21

Information about the impedance and phase angle values for a two electrodes cell (Fig. 22) are compared, calculated and showed if digital correlators are used.

As the amplifier input impedance tends to infinite and, therefore, its current consumption is very small, the current circulating by both arms of the circuit is the same. In according with the Ohm's law:

$$\left. \begin{array}{l} IZ_c = V_1 \\ IR = V_0 \end{array} \right\} Z_c = R \frac{V_1}{V_0} \quad (16)$$

The TFA measures the input/output voltage relationship (V_1/V_0) and whether R (the amplifier circuit gain) is known, the cell impedance (Z_c) can be computed. This configuration also permits that the voltage applied to the cell be easily controlled and kept equal to V_1 , the generator output voltage.

If the chosen R value is adequate to maintain a highly enough

feedback factor, the operational amplifier will introduce a small error in experimental measurements.

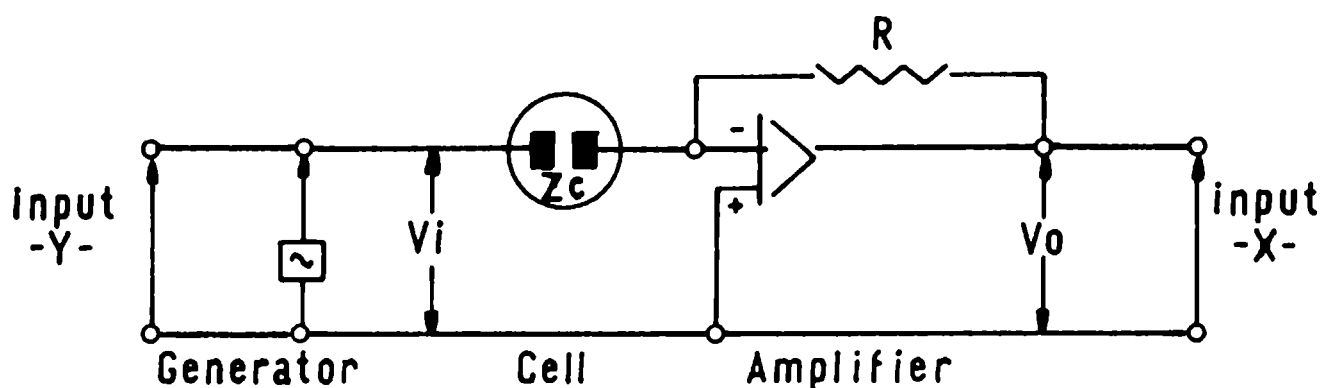


Fig. 22

Circuit for impedance measurements with two electrodes

The input impedance of an operational amplifier is in the order of $10^{14} \Omega$, therefore, by using an adequate R value impedances of up to $10^{12} \Omega$ can be measured with a high degree of accuracy.

Correlation digital techniques are selective in frequency, i.e., they can improve the signal/noise relationship in several orders of magnitude by reducing the band width of the system response at only the measurement frequency. In this way, detection of deeply hidden signals in "noisy" systems such as electrochemical cells is facilitated; likewise, the measurements accuracy are improved if the response is integrated on a high number of cycles of the applied frequencies.

POTENTIOSTATIC MEASUREMENTS

Two electrodes cells are useful for determining corrosion rates at the rest potential but when it is possible works at potentials shifted from the rest or corrosion one, more information may be drawn. For it, a three electrode cell combined with a potentiostat must be used and one of the most adequate schemes is shown in Fig. 23. In this case, the generator is connected to the external potentiostat input; the TFA current probe (input "X") is connected through the resistor R and the voltage probe ("Y") between the working (WE) and auxiliary (AE) electrodes. The advantage of this arrangement is removing any change of phase that could take place in the potentiostat.

In order that the auxiliary electrode (AE) impedance be negligible with regard to the working electrode (WE) one, the AE

area must be much greater.

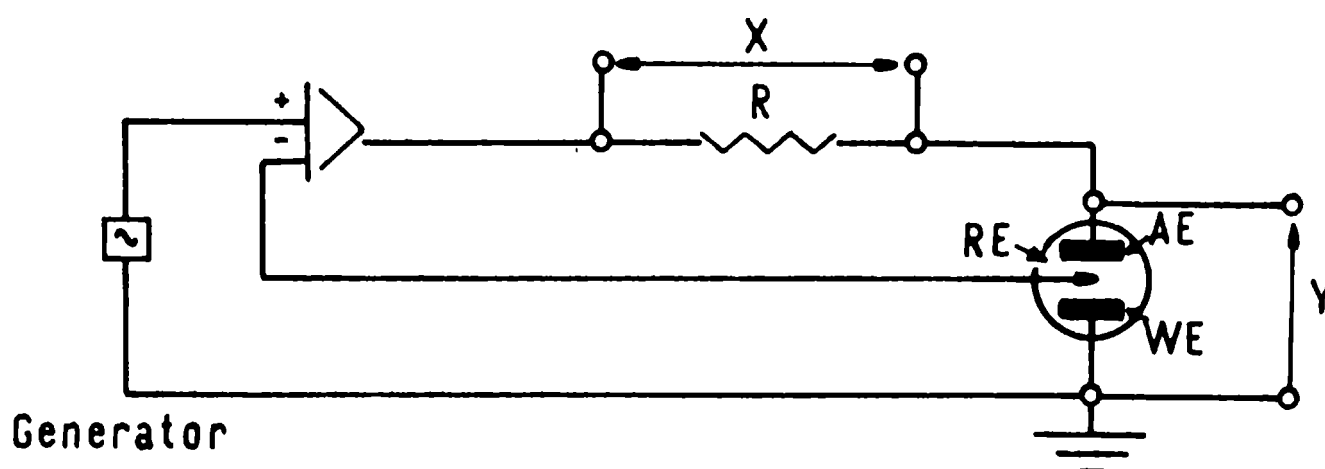


Fig. 23

Circuit for potentiostatic impedance measurements:
 AE (Auxiliary Electrode); RE (Reference Electrode);
 WE (Working Electrode)

MATHEMATICAL CORRELATIONS

For obtaining the described parameters, the general model of equivalent circuit used in studying painted metals must be simplified. Within a determined range of high enough frequencies the impedance afforded by C_m is small, therefore, the simplified circuit is reduced to shown in Fig. 24.

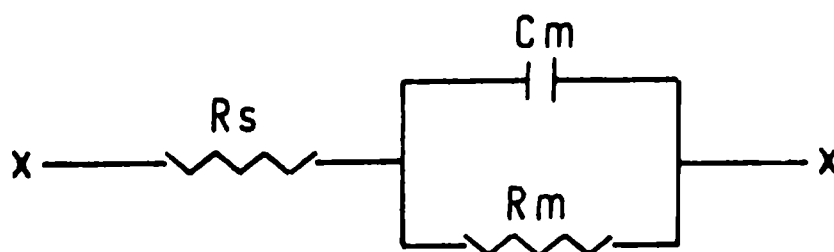


Fig. 24

At lower frequencies range, the impedance of C_m is high resulting the model exhibited in Fig. 25:

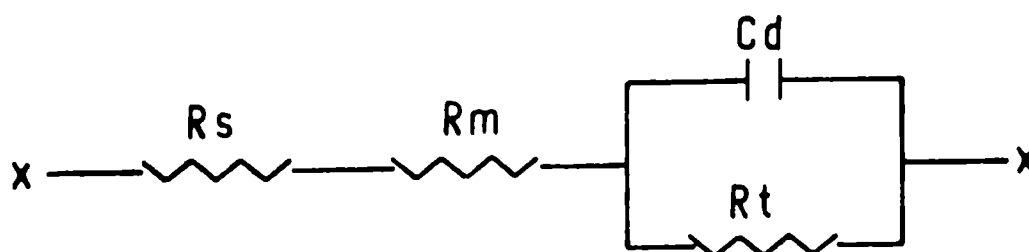


Fig. 25

So, mathematical analysis of the problem will be referred to model of Fig. 26:

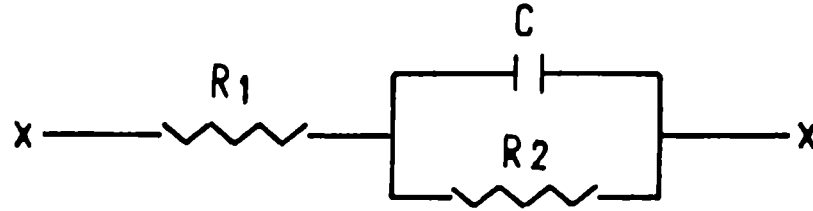


Fig. 26

The whole impedance of this circuit is (17):

$$Z_c = R_1 + \frac{1}{\frac{1}{R_2} + j \omega C} = R_1 + \frac{R_2}{1 + j \omega R_2 C} = R_1 + \frac{1}{1 + j \omega \tau}$$

This equation can also be written as a function of the real and imaginary components:

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

where:

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

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

By algebraic rearrangement:

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

This equation is similar to that of a circumference given by $(X - X_0)^2 + (Y - Y_0)^2 = r^2$ with its centre in $X_0 = R_1 + (R_2/2)$ and $Y_0 = 0$, which intersects the real axes at R_1 and $R_1 + R_2$ as may be seen in Fig. 27.

However, it has been experimentally proved that the semi-circumference centre is not on the real axes. Therefore, if the convention by which the intersections at R_1 and $R_1 + R_2$ with

the real axes is kept, this depression must be attributed to the capacitive impedance and the equation (21) modified in order to obtain a circumference arc with $Y_0 \neq 0$ such that [26]:

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

where γ is a coefficient ranging between 0.5 and 1. Sheider [18], had already arrived to an empiric relationship for describing the capacitance as a function of ω :

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

where α is a constant ranging between 0 and 0.5. Whether $\gamma = 1 - \alpha$, by applying the transformations for electrochemical systems [27] to equation (23) a similar result to that of equation (22) is obtained.

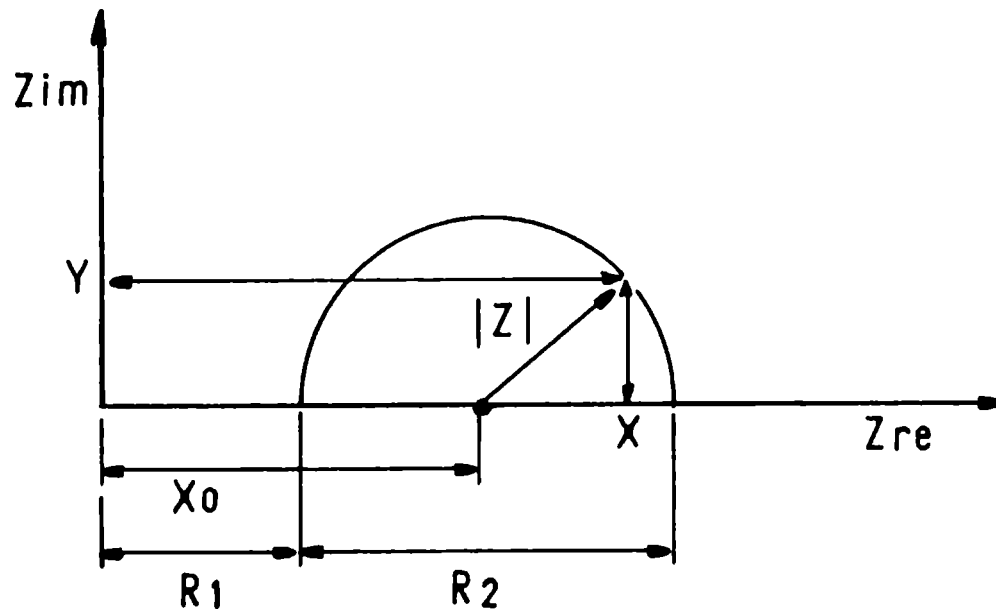


Fig. 27

It is important point out that the time constant τ of equation (22) is not the same that in equation (17) but, in order to give it a physical meaning, the concept of R_2C product is kept because it seems to be in good agreement with the experimental results.

The real and imaginary components of equation (22) are:

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

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

By rearranging, the following expression (26) is obtained:

$$\left[X - \left(R_1 + \frac{R_2}{2} \right) \right]^2 + \left[Y + \frac{R_2}{2} \frac{\cos(\gamma\pi/2)}{\sin(\gamma\pi/2)} \right]^2 = \left[\frac{r}{2 \sin(\gamma\pi/2)} \right]^2$$

In this case, the circumference parameters are:

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

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

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

Fig. 28 is a scheme of the curve showing that the lower intersection with the real axes is R_1 and the upper one $R_1 + R_2$.

Once R_2 and γ values are obtained, if the X and Y ones are known at a given frequency, the capacitance C may be calculated.

The mathematical expression for diffusional impedance Z_w is given by equation (13). When ω is high enough, the term containing the hyperbolic tangent tends to 1 and equation (13) reduces to:

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

Making $X' = \sigma \omega^{-1/2}$ and $Y' = \sigma \omega^{-1/2}$, which are the real and imaginary components after that the contributions corresponding to the other circuit components have been discounted from the overall impedance, the Warburg coefficient may be determined by:

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

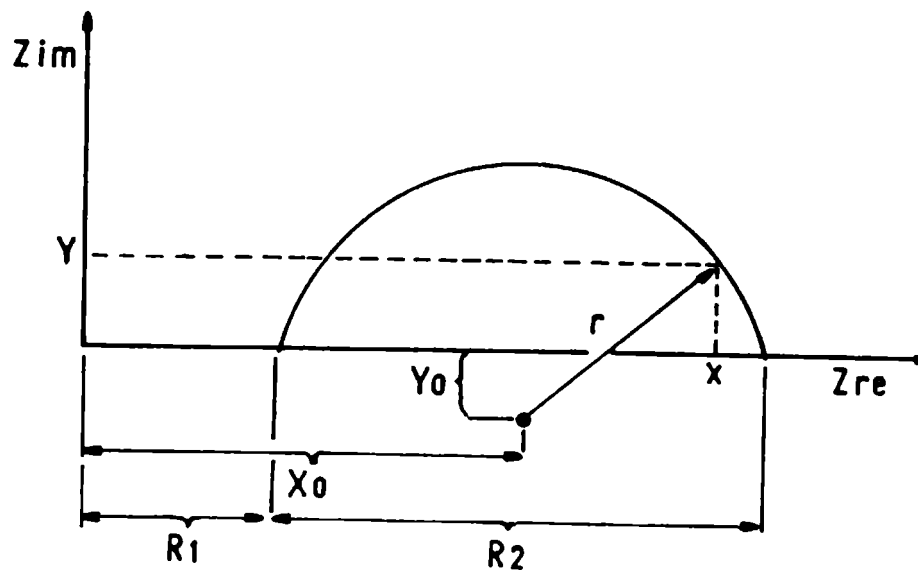


Fig. 28

Impedance complex diagram in according
with eq. (26)

OPERATING PROGRAM

Once the GWBASIC is charged from the operative system, the user must do the same with the COM-IMP program from the IMPALE subdirectory typing the following order: `LOAD"\\IMPALE\\COM-IMP`. The program runs by pressing RUN (F2 key).

During the initial stage of program the lower line of the screen shows a menu which is handled through the function or user keys (F1 to F10):

- F1 plot type selection (CPLOT)
- F2 scales selection (SCALE)
- F3 symbol type selection (OVER)
- F4 output of plot via a printer or plotter (DRAW)
- F5 data input (INPUT)
- F6 data output (OUTPUT)
- F7 data edition (EDIT)
- F8 least square fittings (LSQF)
- F9 Join of plotted points with line segments (JOIN)
- F10 program exit (QUIT)

which direct the program flow towards the corresponding subroutine. At this stage, the program stays waiting that some (F1 - F10) function key be activated. On completion the selected subroutine, the program returns to main menu and there it waits for further input. The user keys must be used in a certain sequence; for example, data output may only occur after data input. In order to avoid errors during program operation, as could be the premature activation of some key, parts of the keyboard are blocked, except in the case in which the input of an

order or variable be necessary. The execution may be stop at any time by pressing CTRL + BREAK keys and then restarted by writing CONT; likewise, an irreversible termination is also possible by pressing either RESET or ALT + CTRL + DEL although it is convenient do it normally by means of F10 (EXIT) key.

Sometimes, the program will require a YES/NO answer. The Y or y input will be taken as YES, any other answer, including RETURN, as NO. The DEFAULT value is NO.

An usual operating sequence is: input and storage of data, its screen plot, calculus of parameters and, finally, the printout of the last two items.

IMPEDANCE SYSTEM

Within the "COM-IMP" program, the first step is the system initialization where a screen working in graphic mode and superresolution (640 x 400 pixels) is defined in order to use as graphs well as texts. Then, it is established that the lower index of a vector will be 1 and the subdirectory IMPALE, which will be data files container, is directed. Likewise, the rules used by the program, including: the abscissas $X(I)$, ordinates $Y(I)$ and simulation $S(I)$ vectors as well as the $A_{99 \times 3}(I, J)$ matrix containing the frequency (f), the real (R_e) and imaginary (I_m) parts and the string of titles are dimensioned.

As the utilized BASIC has not the π (3,141593) value, this one must be assigned to a variable; also, the counters used along the program must be initialized and the $S(I)$ vector charged with its initial values. Access to main menu is reached after this step.

OPERATION SEQUENCE

1. F5 Data input (INPUT)

Data input does not need any type of check and it may be made from four different sources: hard disk (or diskette); keyboard, simulation and transfer function analyzer (TFA).

The screen shows the following menu:

INPUT MENU

Data source

1 = Disk 2 = Simulation 3 = Keyboard 4 = TFA

Select option:

The corresponding subroutine is activated to select one of these options.

Source 1.- Hard disk (or diskette)

In starting, this subroutine request to user a data file name input. By convention, this must be a string of eight characters from which the first two correspond to test number, the following three to sample number and the rest (three) to immersion time. If any of these variables have less digits that required, it must be completed with zeros (0). For example, 001 is the sample 1 identification.

By pressing ENTER or RETURN instead input a name, the program will show in screen a listing with all the data file names contained in the IMPALE subdirectory, which may serve for knowing its current state. On the other hand, the input of an existing file will cause either the corresponding file be open or an error message appearance in the screen.

Once open the file, its title, points number and $A(I,J)$ data matrix are read. The program terminates with a title verification and a request for title change. Fulfilled this option, it returns to main menu.

Source 2.- Simulation

This subroutine calculates the impedance of the equivalent electric circuit shown below. Frequency is logarithmically incremented between their maximum (F_h) and minimum (F_l) values. In principle, the simpler and generic interfacial process response may be represented by a parallel circuit RC using only the default values. If necessary, such a circuit can be altered incorporating new elements; the program will go showing default values for the first 15 variables of $S(I)$ vector; these may be either accepted pressing RETURN as response to each request or modified from the keyboard by means of desired value input.

The routine controls that $S(1) \neq 0$, $S(2) \neq 0$ and $S(3) \neq 0$.

Then, it verify whether:

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

where 99 is the maximum number of data points accepted. If these conditions are not verified the routine starts newly, contrary case request whether depression type is null (N, default value), symmetrical (S) or asymmetrical (A).

The S(1) to S(15) parameters (Fig. 29) are:

- S(1) $F(h)$ maximum frequency (Hz)
- S(2) $F(l)$ minimum frequency (Hz)
- S(3) Δf increment (Hz/decade)
- S(4) R_s solution resistance (Ω)
- S(5) R_m coating ionic resistance (Ωcm^2)
- S(6) C_m coating dielectric capacitance (Fcm^{-2})
- S(7) β_m coating depression angle (degrees)
- S(8) R_t charge transfer resistance (Ω)
- S(9) C_d electrochemical double layer capacitance (Fcm^{-2})
- S(10) β_t depression angle in the charge transfer process (degrees)
- S(11) R_i sorption resistance (Ω)
- S(12) C_i sorption capacitance (F)
- S(13) σ Warburg coefficient
- S(14) K_i Warburg constant
- S(15) depression type

By using these parameters together with a hyperbolic trigonometrical functions definition, the invisible S(16) to S(23) parameters are calculated by means of complex numbers as follows:

$$\begin{aligned} S(16) &= \log S(2) & S(20) &= \tau_s = S(12) * S(11) \\ S(17) &= \log S(1) & S(21) &= 1/S(13) \\ S(18) &= \tau_m = S(6) * S(5) & S(22) &= 1 - S(7)/90 \\ S(19) &= \tau_t = S(9) * S(8) & S(23) &= 1 - S(10)/90 \end{aligned}$$

once these have been obtained, the $A_{wx9}(I,J)$ matrix is computed.

Computation time is a function of both the equivalent circuit chosen and the points number taken into account but, in general, it is in the order of one minute or less. Before exit, a title

verification is required.

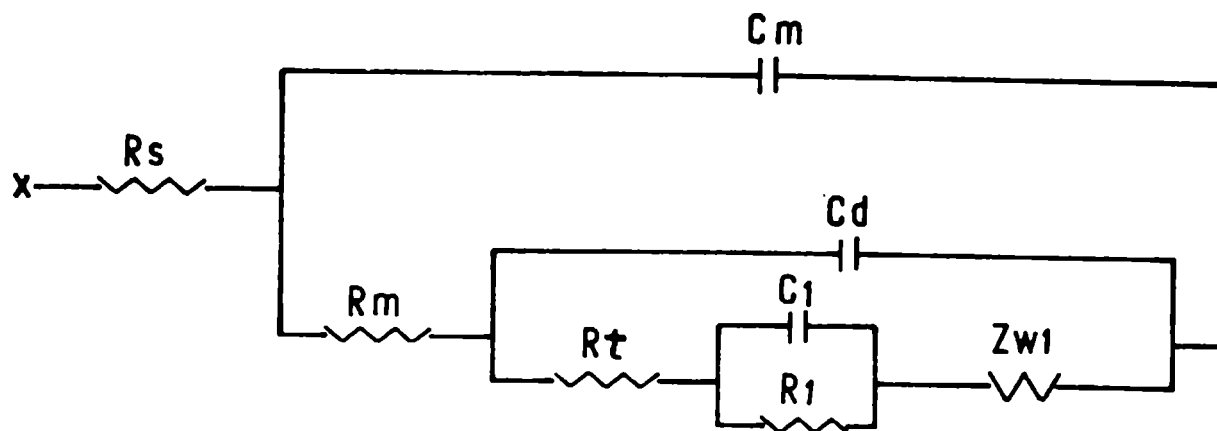


Fig. 29

Source 3.- Keyboard

Direct data input is possible from the keyboard as frequency, real and imaginary values. This step terminates either when 0, 0, 0 or 99 data points as well as the corrosion potential (E_k) value are input. After the title verification a return to main menu takes place.

Source 4.- Transfer function analyzer

Initially, the program requires the counter-resistor (Ω) and electrode area (cm^2) input. The TFA is not set up by the routine but that it must be done by the user using its front panel. The swept in frequencies starts by pressing the CONT key and it continue up to either reach its minimum limit (F_1) or 99 data points have been input. The swept may be aborted at any time by pressing the F1 key although several depressions may be needed to stop the TFA. As data are acquired, they are transferred from the TFA internal register as frequency, real and imaginary values and also plotted in the screen. For this last, the routine defines, and automatically modifies, the axes scales. Each transfer generates a beep and incoming data is printout. When the swept terminates, the plot in screen may be sent to a printer or plotter together a group of pertinent annotations. Always that the chosen parameters be still suitable, the TFA reset for subsequent swept is unnecessary

Experience has demonstrated that it is easier to program the TFA from its front panel since this controller is confined to access at both the TFA internal registers and data transferred decodification. The apparatus is set up in a "simple" measurement mode and the swept finalization is detected via the communication system with the computer.

2. F1 Plot type selection (CPLOT)

The frequency response of an equivalent circuit may be analyzed with this routine because it allows that different variables correlated through the transfer function be plotted together. After data be charged in $A(I,J)$ matrix, the program waits the user selects one (from the nine available) data plot. If there is a plot in the screen, the user will be asked either he wish delete it or not in order to enable an overlay of several data plots.

The plots sequence is set up in a logical ordering. So, the higher numbered ones usually require the input of additional equivalent circuit parameters computed in previous plots.

Plot 1.- Z_{re} vs Z_{im}

Known as Nyquist diagram this is a standard plot. No additional parameters are required and it may be used for determining the resistance R_s . With such an objective in mind, in using the EDITION (F8) routine a lot of points can be removed in order to do an expansion of the high frequency portion near the coordinates origin. When the remaining data are replotted, the R_s value is defined where the diagram intercepts to real axes. Those points with negative frequency ($A(I, J) < 0$) are not

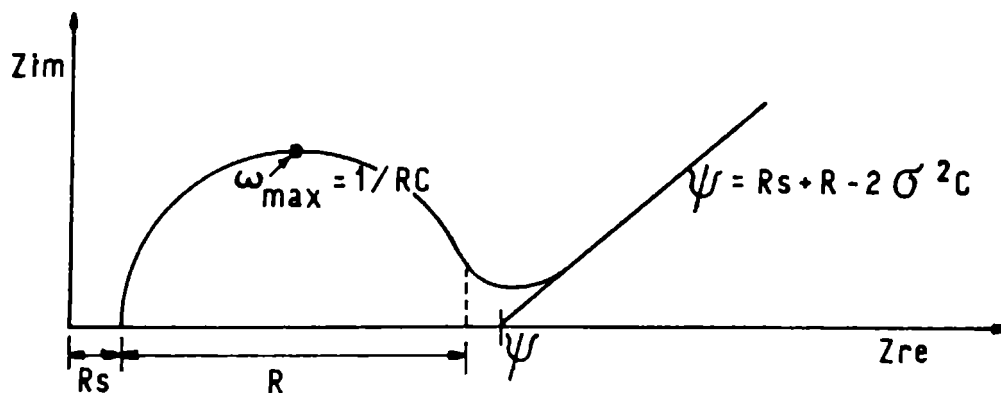


Fig. 30

taken into account because of it indicates that such points have been marked to delete them.

Likewise, as it is shown in Fig. 30 the following parameters can be determined: a) A resistance value (R_m for coating or R_t for faradaic process) in extrapolating a capacitive semicircumference, in according to both the system and the frequency range which are being analyzed; b) At the point where the imaginary part reaches a maximum, the relationship $\omega_{max} = 1/RC$ is defined then, either R_m or R_t magnitude is known the C_m or C_d value may be calculated, respectively; c) From the diffusional contribution its corresponding Warburg coefficient (σ).

Plot 2. - $Z_{im} \cdot \omega$ vs Z_{re}

This plot (Fig. 31) does not require additional parameters. At X(I) the imaginary part (Z_{im}) multiplied by the angular frequency (ω) and at Y(I) the real part (Z_{re}) are stored. The fits in the straight zone of the plot by the least squares method allows to obtain both the time constant (τ) and resistance (R) values pertaining to the considered circuit portion.

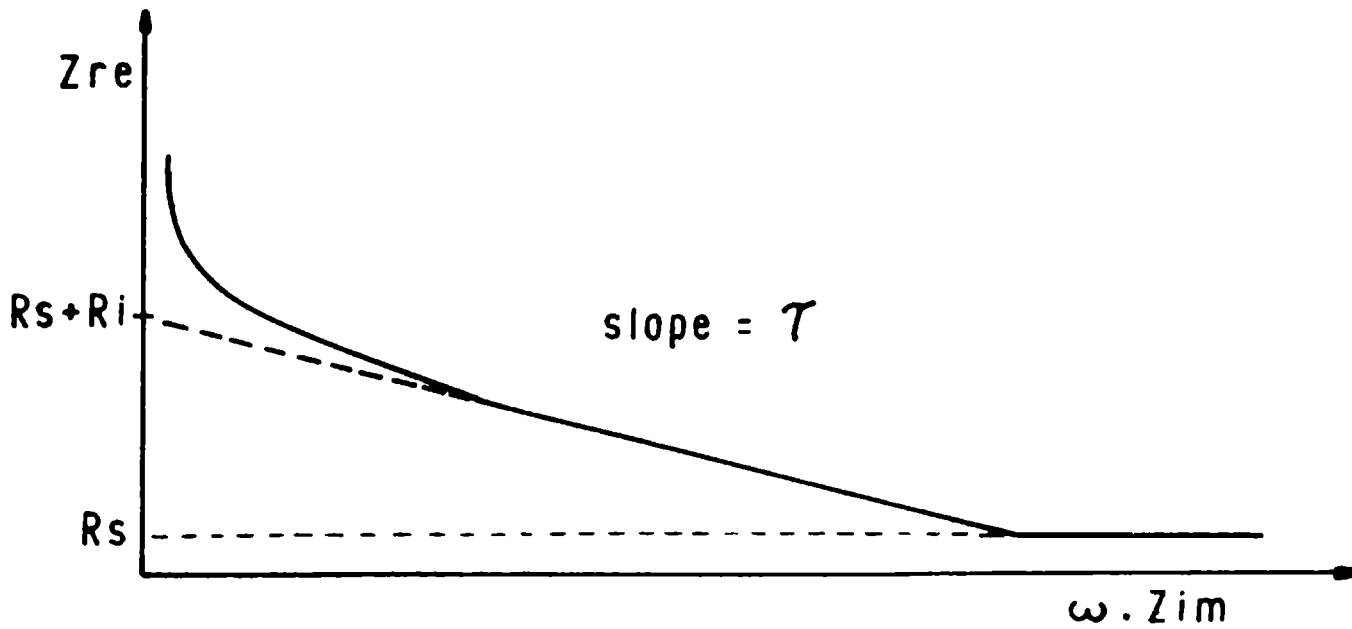


Fig. 31

Plot 3. - $1/\sqrt{\omega}$ vs Z_{re}

This plot (Fig. 32) does not require additional parameters and it gives a straight line from whose slope the Warburg coefficient (σ) is obtained. $1/\sqrt{\omega}$ values are stored at X(I) and the real component of the impedance (Z_{re}) at Y(I).

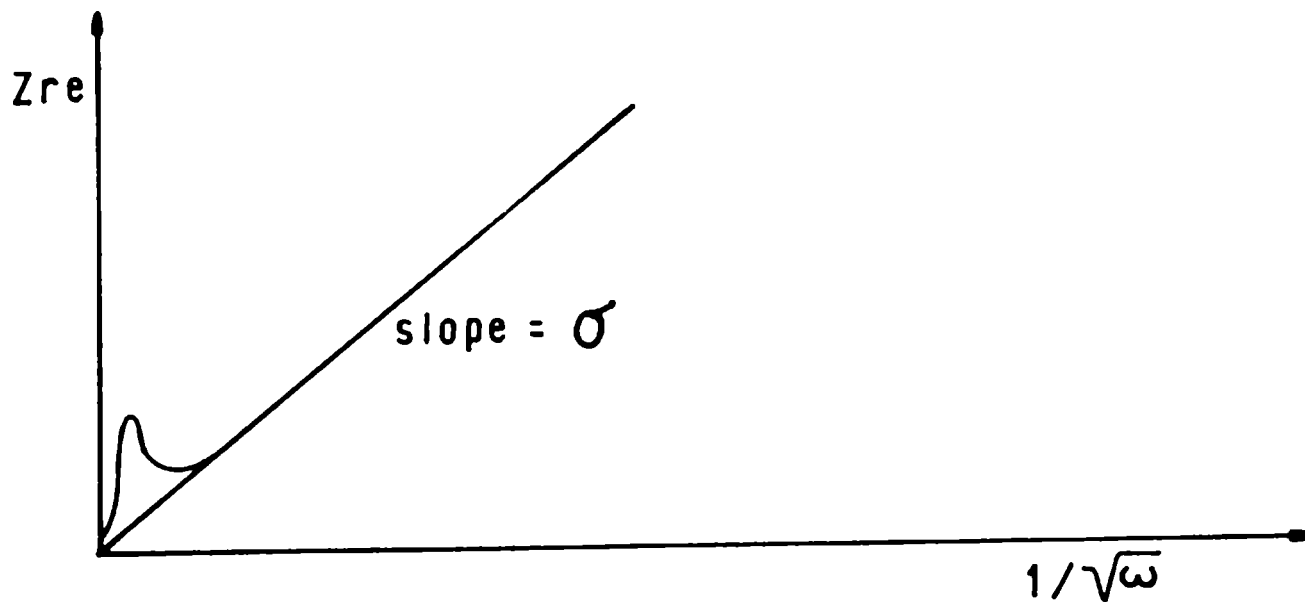


Fig. 32

Plot 4.- Log ω vs Log $|Z|$

This is the Bode diagram of the circuit impedance (Fig. 33). The routine requires the solution resistance value (R_s) input which may be known from either other techniques or the plot 1. If the R_s value is unknown, in order to continue the program execution a 0 one must be input. In this case, the unique perturbation will be certain displacement of the diagram whose slope is the angle depression (β) calculated with the fitting routine. A slope value of -1 indicates no depression.

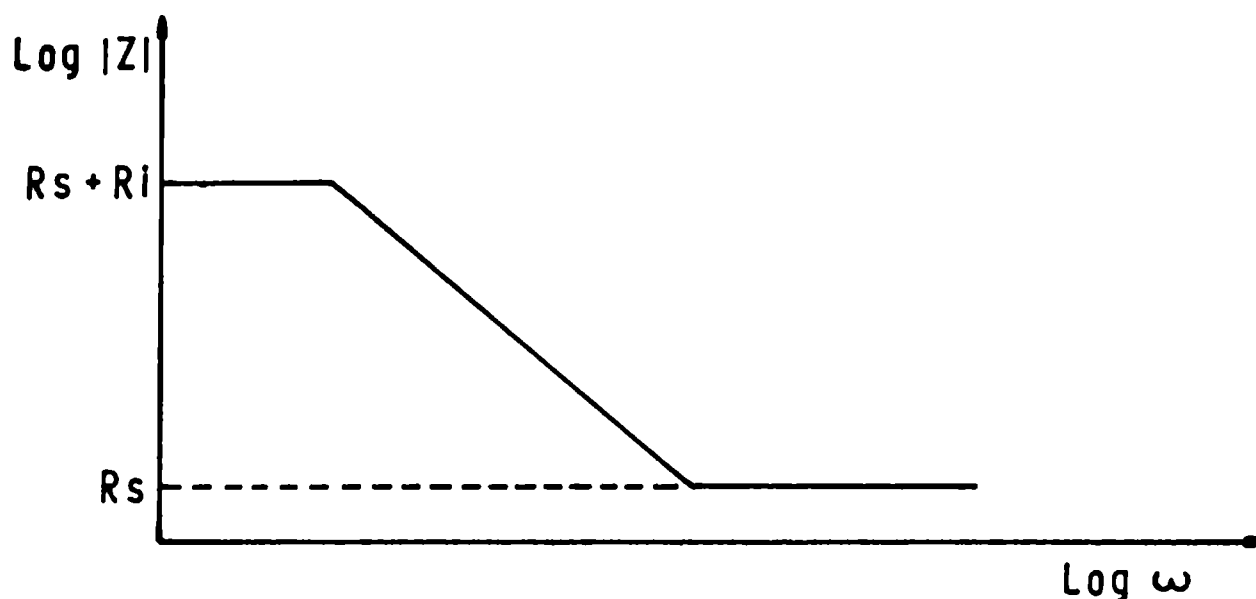


Fig. 33

Log ω is stored at $X(I)$ and Log $|Z|$ at $Y(I)$ where:

$$Y(I) = .5 \log (E_1^2 + A(I,3)^2).$$

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

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

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

Plot 5.- Log ω vs phase angle (ϕ)

Does not require additional parameters and it is used for observing the phase angle distribution along the frequency range swept (Fig. 34). Log ω is stored upon $X(I)$ and the phase angle defined as:

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

at $Y(I)$.

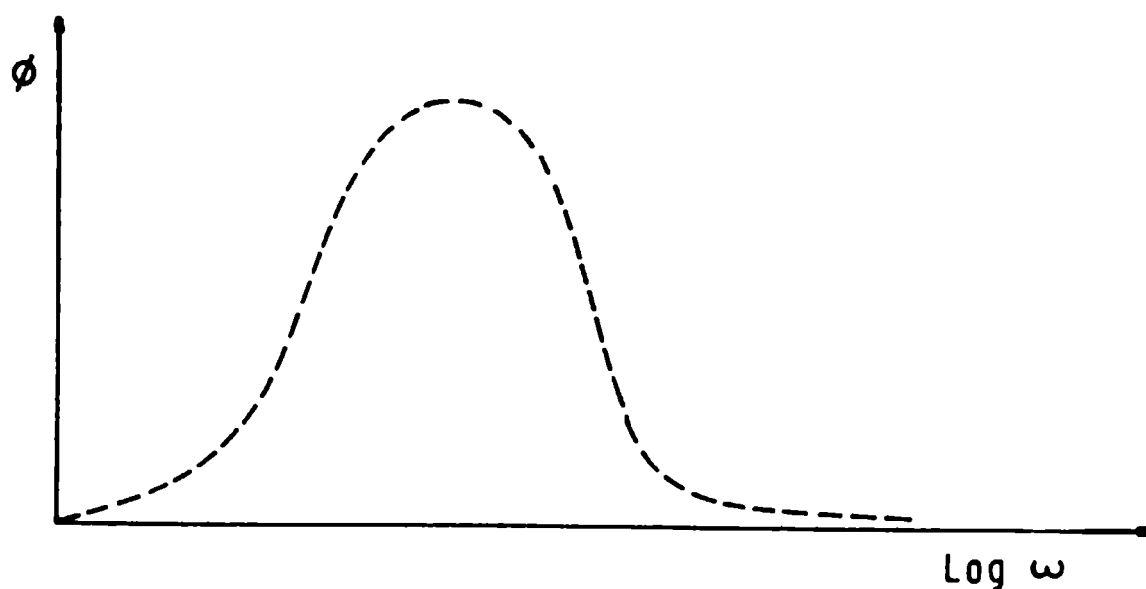


Fig. 34

Plot 6.- $\sqrt{\omega}$ vs $\sqrt{\omega} / Y_{re}$

This routine requires the following additional parameters: R_s , β , depression type and τ . The charge transfer resistance R_t or the coating ionic resistance R_m (in accordance with the part of the circuit taken into account) from the fits of the plot straight part (Fig. 35) and the Warburg coefficient (σ) from its extrapolation until the coordinate axes are obtained.

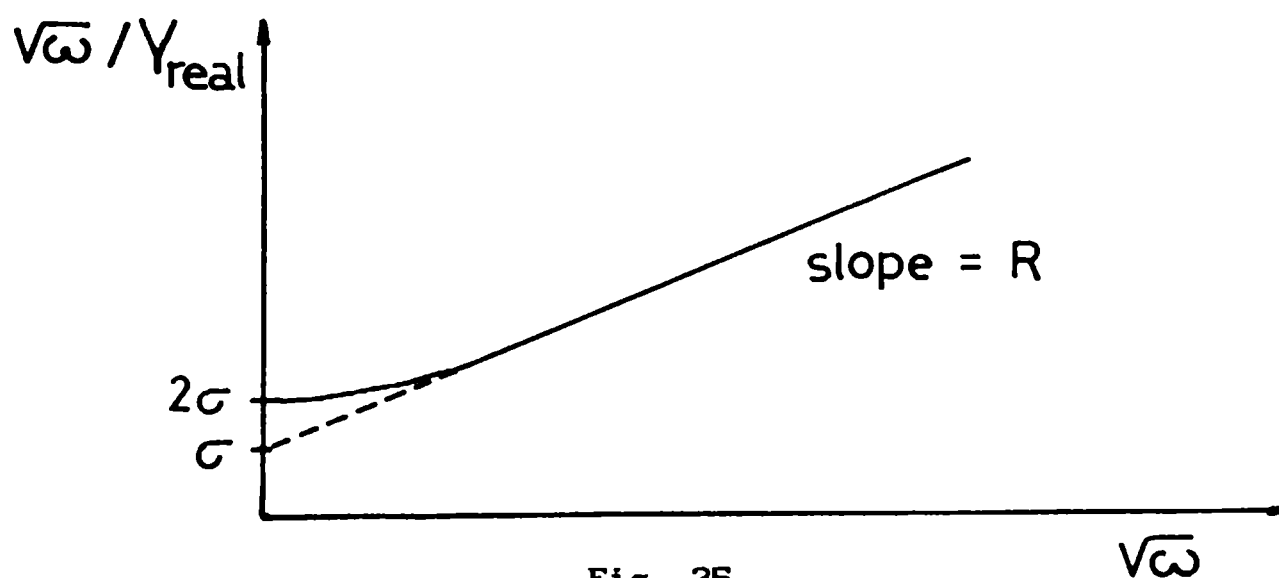


Fig. 35

Plot 7.- ω vs Y_{im}

This plot (Fig. 36) requires the R_s value input and, in accordance with the part of the circuit considered, it gives an electrochemical double layer (C_d) or membrane (C_m) capacitance value.

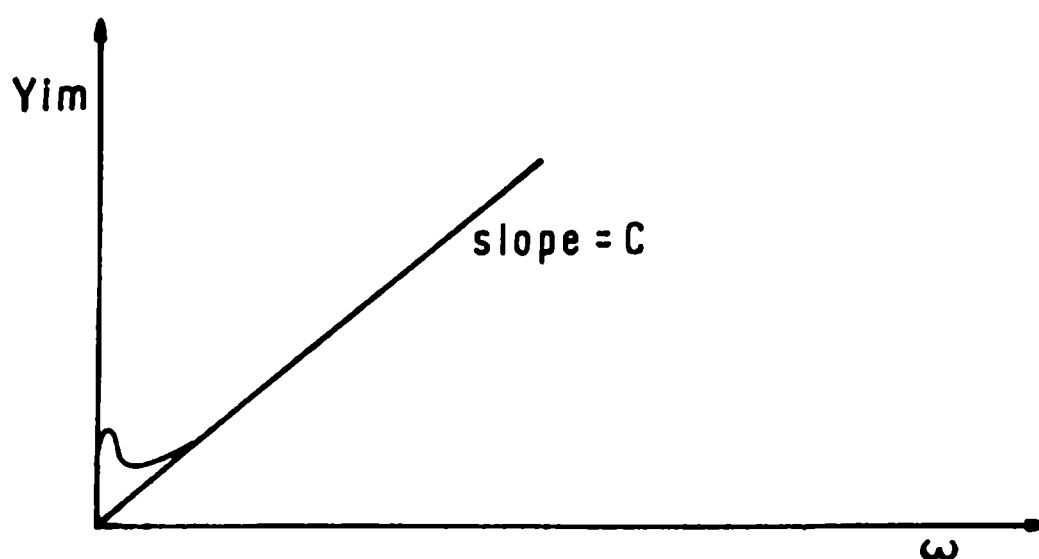


Fig. 36

Plot 8.- Y_{re} vs Y_{im} (Fig. 37)

The routine requests a R_s value input. It is usually used

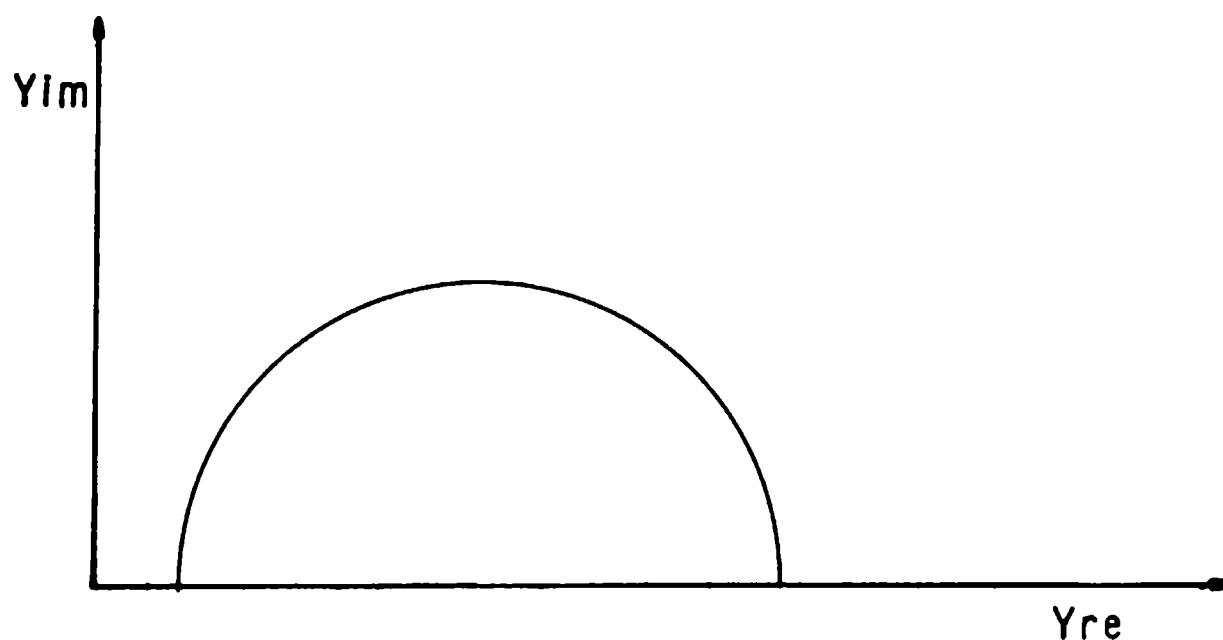


Fig. 37

when the Nyquist diagram is not clearly defined. In such cases, equation relating admittance with impedance allows to obtain the same parameters that plot 1.

Plot 9.- Time vs Parameters

In this routine the plotted parameter may be selected from a lot of seven possibilities. The values have been either manually input or else calculated using some of the plots above described, interrelated by means of mathematical algorithms and automatically stored except the E_k value which must always be

manually input.

Parameters involved in this routine are: corrosion potential (E_k), ionic resistance (R_m) and dielectric capacitance (C_m) of the membrane, charge transfer resistance (R_t), electrochemical double layer (C_d), time constant of both the membrane (R_mC_m) and the faradaic process (R_tC_d), real (I_r) and apparent (I_a) corrosion current density.

At the beginning, the electrode area (cm^2) as well as the testing and sample number input, which must be identified by two (2) and three (3) digits respectively, are requested. This is used in order to read all immersion times stored in the file corresponding to that testing and sample. Then, the following submenu is showed in the screen:

TIME vs PARAMETER PLOT MENU

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				
Select option:					

In this point, the system stand by the option input. As a function of the selected one, the corresponding values will be read and then stored in $X(I)$ vector (the immersion times) and $Y(I)$ one the concerning parameters together a found elements counter named **auxi**. So, selected parameter will be stored in $Y(I)$ as:

$Y(I) = -E_k$	$Y(I) = R_mC_m$
$Y(I) = R_m$	$Y(I) = R_tC_d$
$Y(I) = C_m$	$Y(I) = I_r$
$Y(I) = R_t$	$Y(I) = I_a$
$Y(I) = C_d$	

where the resistances are already multiplied and both the capacitances and the corrosion currents divided by the electrode area. Later, the screen shows a submenu which enables the user for selecting a plot type:

PLOT TYPE MENU

1 = Linear-Linear 2 = Linear-Log 3 = Log-Linear 4 = Log-Log Select option:

Option 1 is, in general, used for plotting E_k whereas the 2 it is for the rest of parameters; options 3 and 4 are only employed in cases of very long immersion times. After this step, the plot in screen is printed on paper and the program agrees to a routine which arranges the $X(I)$ vector by increasing times. The system returns to main menu from which to come into the graphication process in the strict sense.

Three types of plots (E_k vs t , Fig. 38; R_t vs t , Fig. 39 and C_d vs t , Fig. 40) are shown as examples of this paragraph; they represent a lot of results obtained upon a laboratory testing carried out in the CIDEPINT.

3.- Scales selection (SCALE)

This routine may be executed after that a type of plot has been selected, if not is so it returns to main menu; on the contrary case, it automatically defines the plot area and also allows the user do it manually. At first instance, it is convenient to use automatic definition in order to have an idea about the diagram magnitude and then, the manual mode may be set up for obtaining the best definition.

In manual scaling, the system requires that both the minimum and maximum limits of coordinates axes be input.

In autoscaling mode, the own system defines the maximum and minimum values of $X(I)$ and $Y(I)$ vectors. When any of these limits coincide, the system automatically quits from autoscaling going to manual mode. In this, it controls that the maximum input be greater than the minimum else the user is invited to input them newly. Later, he is requested with regard to type of scale which may be isotropic or no. If the response is affirmative, the plot limits ordering in such a way that the physical length of each division be equal to another, taking always into account the larger one.

An optimum selection of the axes divisions length is made by the program using the formulae:

$$X_3 = 10^{\text{Int}(\log(X_{\max}-X_{\min}))}$$

$$Y_3 = 10^{\text{Int}(\log(Y_{\max}-Y_{\min}))}$$

Besides, the program defines the axes intersection trying to locate it at the coordinates origin (0,0). Whether this is not possible, a new intersection point (X_4, Y_4) is computed such that:

```

if  $X_{\min} \leq 0$  and  $X_{\max} \geq 0 \Rightarrow$  intersection at  $X_4 = 0; Y_4 = 0$ 
if  $Y_{\min} \leq 0$  and  $Y_{\max} \geq 0 \Rightarrow$  " "  $X_4 = 0; Y_4 = 0$ 
if  $X_{\min} < 0$  and  $X_{\max} < 0 \Rightarrow$  " "  $X_4 = X_{\max}$ 
if  $Y_{\min} < 0$  and  $Y_{\max} < 0 \Rightarrow$  " "  $Y_4 = Y_{\max}$ 

```

On the contrary case, $X_4 = X_{\min}$ and $Y_4 = Y_{\min}$.

In logarithmic plots, the intersection point will be at $(X_{\min}, Y_{\min})$

When this step terminates, the VIEW sentence (from GWBASIC) is used by the program for defining the size and position of the physical window for plots. This window has a rectangular area in which diagrams are shown and also the corner coordinates upper left and lower right specified. Then, the WINDOW sentence is used because of it defines a logical window which allows to draw objects in a space does not limited by the screen physical dimensions. This is got by employing arbitrary coordinates (named logical) defined by the programmer and automatically converted upon physical coordinates by the GWBASIC. So, the maximum and minimum values computed by the program are assigned to logical coordinates.

Later on, the coordinates axes are drawn in screen taking into account the intersection point previously calculated. If the plot is logarithmic, the axes close forming a square on which ticks and identification titles are drawn too. Whether intersection is at (0,0) the magnitude corresponding to each tick is written because are integral numbers. In whatever other case, such numbers are not written because they might be of much digits and overlay one to another, making difficult its reading. Besides, a window is reserved at the left of the screen in order to note as the axes intersection point well as the abscissa and ordinate increment values; once the $X(I)$ and $Y(I)$ values contained inside the diagram area are drawn, the program returns to main menu for following with other operation.

*** EXPERIMENT 01 SAMPLE 004 ***

ELECTRODE AREA (cm2) = 13.85

Ek vs Time

TYPE OF PLOT: Linear - Linear

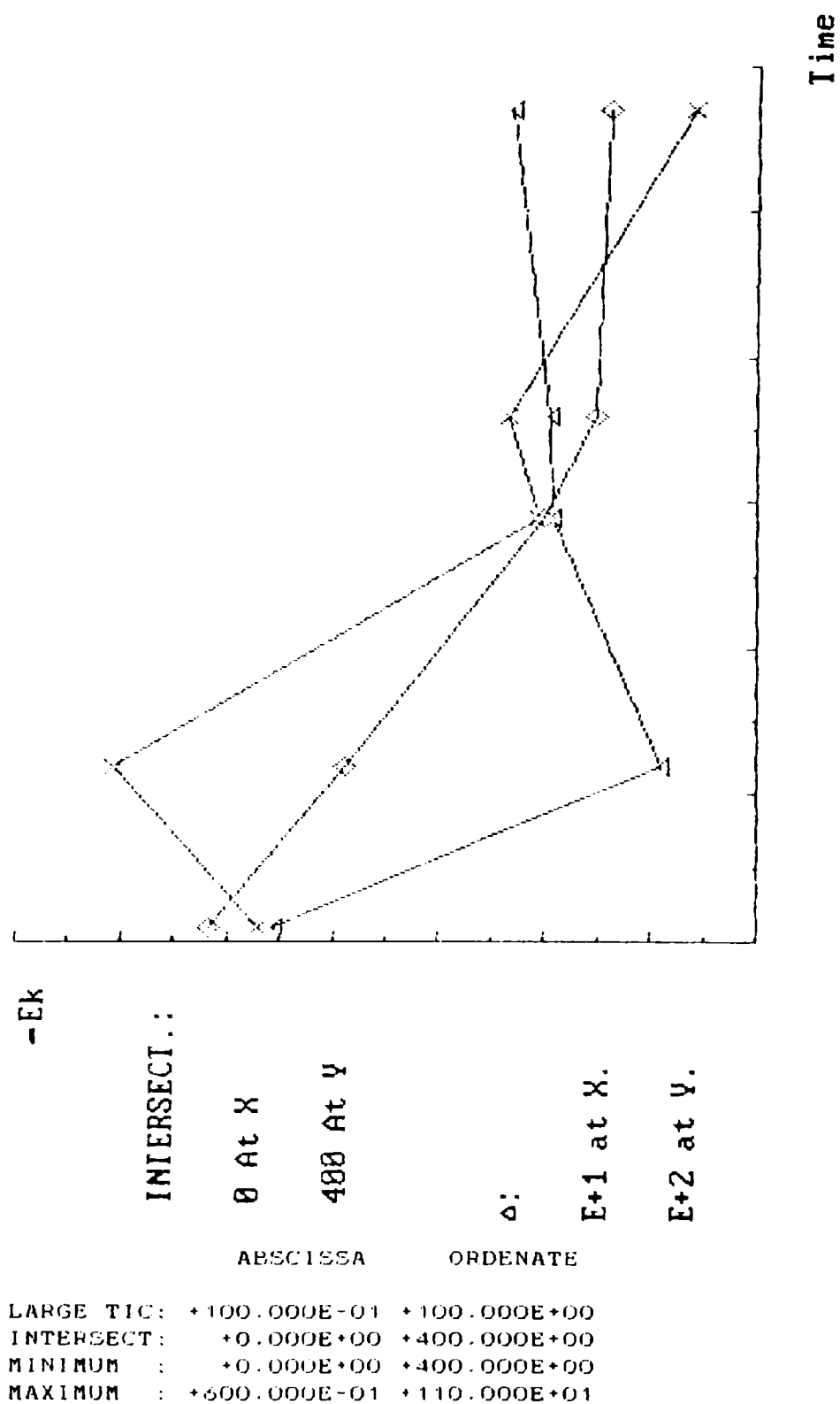


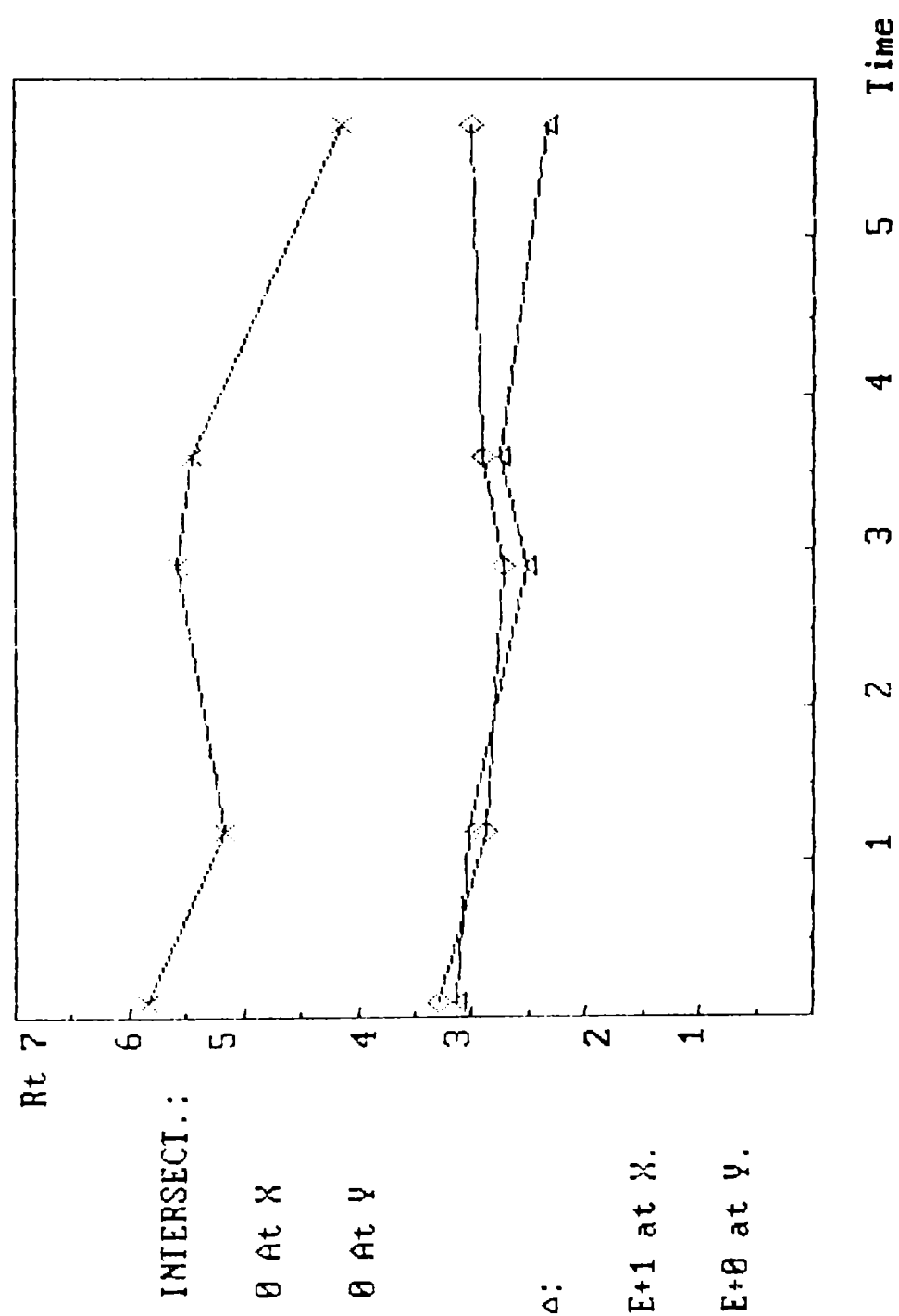
Fig. 38

*** EXPERIMENT 01 SAMPLE 004 ***

ELECTRODE AREA (cm2) = 13.85

Rt vs Time

TYPE OF PLOT: Linear - Log



	ABSCISSA	ORDENATE
LARGE TIC:	+100.000E-01	+100.000E-02
INTERSECT:	+0.000E+00	+0.000E+00
MINIMUM :	+0.000E+00	+0.000E+00
MAXIMUM :	+600.000E-01	+700.000E-02

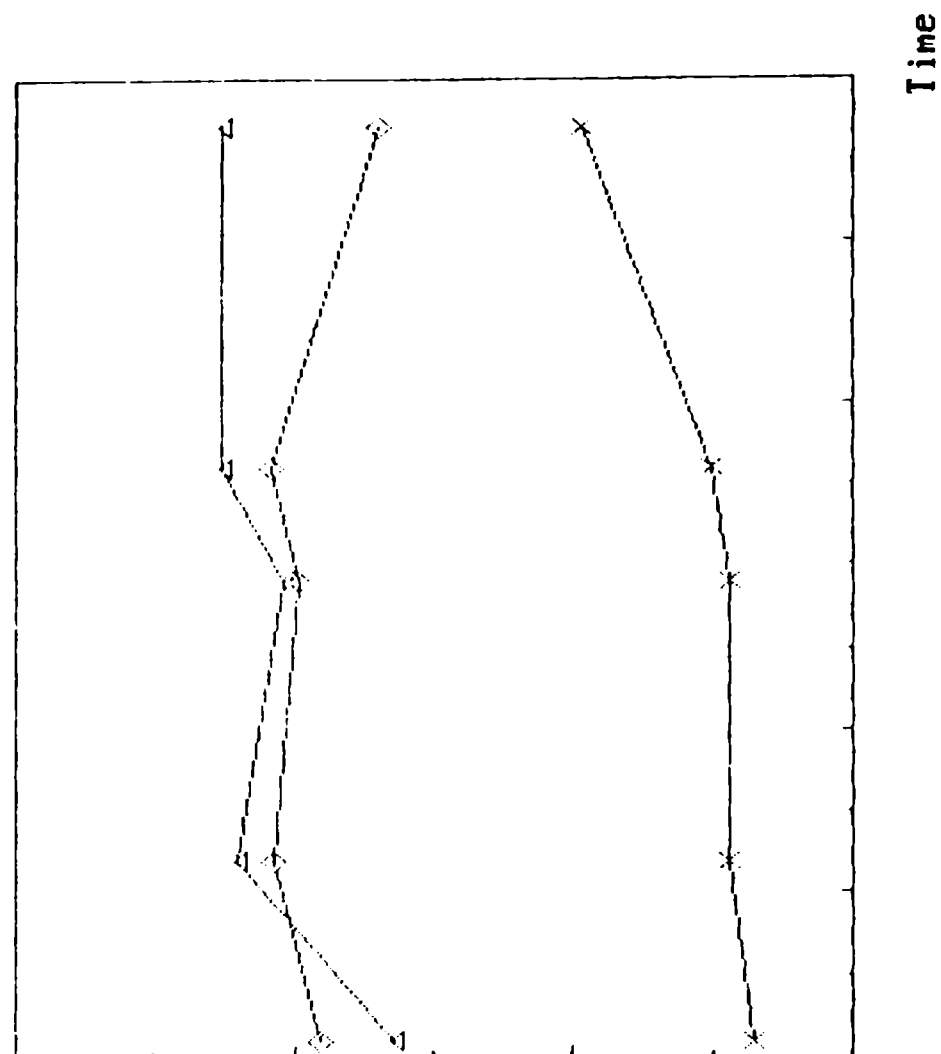
Fig. 39

*** EXPERIMENT 01 SAMPLE 003 ***

ELECTRODE AREA (cm2) = 13.85

Cd vs Time

TYPE OF PLOT: Linear - Log



Cd

INTERSECT.:

0 At X

-10 At Y

d:

E+1 at X.

E+0 at Y.

ABSCISSA

ORDENATE

LARGE TIC: +100.000E-01 +100.000E-02
INTERSECT: +0.000E+00 -100.000E-01
MINIMUM : +0.000E+00 -100.000E-01
MAXIMUM : +600.000E-01 -700.000E-02

Fig. 40

4. F3 Symbols selection (OVERPLOT)

The routine will be executed whether there is an array of points and a plot in screen else the program returns to main menu. In allowing to modified the symbols used for drawing different data groups enable the user overlay several plots which is particularly useful for comparing the experimental data with those coming from simulation. The following submenu is showed in screen:

SYMBOLS MENU

Symbols menu		
1 = .	4 = *	7 =
2 = +	5 = Δ	8 = $\diamond$
3 = x	6 = ∇	
Select symbol:		

Once the option is selected and input, the points are automatically replot. Finally, the routine access to main menu from which drawn points may be joined with line segments by pressing the F9 (JOIN) function key.

5. F4 PRINTOUT THE PLOT (DRAW)

This routine allows printing a copy of the plot in screen. Printing starts with data file title or comment, file name and type of plot. Then, the diagram as well as a listing with the scaling parameters are printed by pressing the SHIFT + PRTSC keys.

Whether the fitting routine (F7 = LSQF function key) was used for calculating some equivalent circuit component, such a value and the component name are printed each time that the straight line crossing the fitted points is plotted.

6. F6 DATA OUTPUT (OUTPUT)

In order to execute this routine, the A(I,J) matrix must have data else it returns to main menu. Through it, data output towards some determined device for which the following submenu is showed in screen:

OUTPUT MENU

1 = Disk	2 = Screen	3 = Plotter	4 = Printer
Select option:			

Destination 1. DISK

Data resident in memory are stored by this routine after request a file name input, which must be a string of eight digits where the first two ones correspond to testing number, the following three to sample number and the remaining three to immersion time. The routine controls that the file name length be of eight characters else it request a new name input. Once this last is acceptable, a file with such name is open and its title or comment, point data considered ($A(I,J)$ matrix) and, if needed, the E_k , R_m , C_m , R_t , C_d , I_r and I_a values measured and/or computed are written.

In the following step, the routine controls whether already exists the file name just opened; faced with a negative response, write it. The aim of this operation is to avoid saving data in new files instead of update the existing. Once the comment is validated, the routine returns to main menu.

Destination 2. SCREEN

This selection will show a data listing in screen. User is requested about he wish to visualize either parameters (E_k , R_m , C_m , R_t , C_d , I_r and/or I_a) or $A(I,J)$ data matrix. As such a listing is shown in the last three lines of screen, because of the rest is reserved for plots, the F1 (listing page to page) and F4 (quit of routine and returns to main menu) user keys were defined in order to see everybody.

F1 = List	F4 = Esc
-----------	----------

Destination 3. PLOTTER

This part of program includes a lot of routines that serve for plotter operation. Axes, points with different symbols, comments and annotations written inside and/or outside the properly said plot area limits as well as the join of points by means of line segments may be drawn with this device. The F1 to F4 user keys are utilized by the routine to carry out different operations and in starting it verify whether exists a valid plot in screen, if no, it returns to previous menu. An errors detector

controls that plotter does not fail; then, the plot coordinates are dimensioned and assigned the user keys:

1 = Drawaxes	3 = Title	5 = Digitize	7 = Write
2 = Drawpts	4 = Esc	6 = Joinpts	

When the plotting operation is finished, the user keys are reassigned and the plot returns to screen.

Key 1. Drawaxes

This selection draws the plot axes, ticks and labels. Here, the user is invited to input the number of decimals in each axes tick. In order to decide about this, a help may be the reading of the last scaling parameters printed; then, the plotter draws labeled axes and the program requires their names.

Key 2. Drawpts

This part of the routine draws data resident in memory using the symbol (from the seven available) chosen by the user. Besides, it ask for the "distance between symbols" input for avoiding overlapping and, therefore, that the plot quality and definition be lost. 1GU for each symbol size and 1-3GU for its gap are usual values.

Key 3. Title

Previous validation, it writes the file title in process.

Key 4. Esc

In pressing it, returns to main menu.

Key 5. Digitize

It allows to identify plotted points. The user will be instructed to position (by means of the plotter controls) the plotter pen near the desired point and to press the **ENTER** key of the same. The program will search among data until locate the point nearest to marked, whose more relevant data are showed in screen.

Key 6. Joinpts

Join plotted points with line segments.

Key 7. Write

This routine may be used to write a 65 characters message anywhere on the plot. For this, the pen plotter must be located on the wished place and then activated to execute the order.

Destination 4. PRINT

It is a routine similar to which sends data to screen. Its difference lies on that the printer matter output as a table.

7. F7 LEAST SQUARES FIT (LSQF)

By means of the least squares method this routine fits the straight part of plots in screen whose coordinates were previously delimited. In starting, both that there is a plot in screen and valid data in the plot vector are verified, if no, it returns to main menu. Then, the system ask for the input of divisions number of coordinates axes included within the straight part of plot to be fitted which must at least contains two points. When such a line exists, and depending on the number of plot used, a lot of fitted parameters may be obtained, printed and converted to equivalent circuit values as result of this process. Besides, whether fitted line is drawn on the plot, the fitted parameters will also be included in the annotation. It should be taken into account that an unlimited number of straight lines may be fitted on each plot given different areas but the program will only recognize the parameters of the last one.

8. F8 DATA EDITION (EDIT)

This routine allows to edit the $A(I,J)$ matrix data in order to modify or delete those data input with errors or that disturb calculus carried out using data resident in memory.

Edition operation is shaped by a submenu using the following function keys:

1 = #	2 = Up	3 = Down	4 = Change	5 = Esc	6 = Del
-------	--------	----------	------------	---------	---------

Key 1. #

This selection allows to check data of any point resident in memory. System will require that the order number (between 1 and 99) of the concerning point be input; the same will be identified by an arrow arising on the plot.

Key 2. Up

Each press on this key moves the pointer a place up in data arrays. Such a movement is accompanied by a displacement in screen of the points identification arrow.

Key 3. Down

This moves inversely to key 2.

Key 4. Change

This selection enables the user to change the point parameters for which these must be located using the F1 function key and then pressing F4. Frequency, real and imaginary parts of impedance are displayed and user invited to change them; if instead do it, RETURN key is pressed, their values remain unaltered. In order to modifications be definitively saved, the user must enter to OUTPUT menu and save them in the corresponding file.

Key 5. Esc

By pressing this key it is possible exit from EDITION mode and returns to main menu.

Key 6. Del

This subroutine allows to remove temporarily from memory all those points previously marked by changing the frequency value to negative. In this way, they did not be taking into account by the impedance system when computes the equivalent circuit component values.

Whenever the magnitude of the considered time constants be separated enough as to can differentiate among them, the user is requested whether he wish:

1 = Delete to compute R_m-C_m		
2 = Delete to compute R_t-C_d	3 = Other causes	
Select option:		

In the case of painted metals submerged in aggressive media, the paint as well as the faradaic process parameters are computed by means of the options 1 and 2 respectively, which use the same equations since both cases may be represented by an equivalent circuit RC parallel.

After selecting one option, the user is invited to input the initial and final points from the range to delete. It must be taking into account that: a) Once deleted the points, the plot must be drawn again as well as restarting newly the program operation (from the INPUT step) because on the contrary case this should work with the original values of the X(I) and Y(I) vectors; b) If initial and final points are newly input, deleted points can be retrieved by pressing F6 key (DELETE); c) In order to make a permanent deleted, the remaining data must be saved again.

9. F9 JOIN OF POINTS (JOIN)

This subroutine enables that all points plotted in screen be joined with line segments.

10. F10 QUIT FROM SYSTEM (EXIT)

This subroutine allows to exit from the program and return to GWBASIC ambient. After press the F10 key both the screen and the user keys retrieve the original state for such ambient.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors would like to thank the Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CIC) and the Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) for financial support of this research work.

REFERENCES

- [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., Takenouti, 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. Delahay (Ed.), **6**: 329 (1967).
- [18] Scheider, H. - **J. Phys. Chem.**, **79**: 127-135 (1975).
- [19] De Levie, R. - **Electrochimica Acta**, **9**: 1231-1242 (1964).
- [20] Szauer, T., Brandt, A. - **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, **67**(1): 13-15 (1984).
- [21] Armas, R., Gervasi, C., Di Sarli, A., Real, S., Vilche, J. - **CIDEPINT-Anales**: 97-106 (1991).
- [22] Caprani, A., Epelboim, I., Morel, Ph., Takenouti, H. - **4th Europ. Symposium on Corrosion Inhibitors**, Ferrara (1975).
- [23] Beguin, U., Gauman, T. - **Helv. Chim. Acta**, **41**: 1951 (1958).
- [24] Curtis, A.J. - **Progr. in Dielectrics**, Heywood, London (1960).

- [25] Van Beek, L.H.K. - *Progr. Dielectr.*, 7: 69 (1967).
- [26] Kendig, M., Meyer, E., Lindberg, G., Mansfeld, F. - *Corros. Sci.*, 23: 1007-1012 (1983).
- [27] Van Meirhaeghe, R., Dutoit, E., Cardon, F., Gomes, W. - *Electrochimica Acta*, 20: 995-999 (1975).

Nota.- El presente trabajo, en su versión en castellano, fue publicado en CIDEPINT-Anales 1991. Sin embargo, teniendo en cuenta la importancia del tema y la relevancia que el mismo está adquiriendo a nivel internacional, se decidió incluir en este número la versión en inglés, a fin de ampliar su difusión.

ANALYSIS OF THE PLASTICIZERS INFLUENCE ON DEGRADATION OF METAL/CHLORINATED RUBBER/SEA WATER SYSTEMS

A. Di Sarli*

ABSTRACT

Los resultados obtenidos de la espectroscopía de impedancia electroquímica y de las medidas del potencial de corrosión fueron empleadas para estudiar, en función del tiempo de inmersión, la influencia de diferentes plastificantes sobre los procesos de degradación de pinturas basadas en caucho clorado cuando forman parte de sistemas acero naval/cubierta orgánica/agua de mar.

El estudio comparativo se llevó a cabo usando como plastificante fosfato de tricresilo, parafina clorada 42% o difenilo clorado 54%.

Los cambios experimentados por los valores de los parámetros eléctricos (resistencia al flujo iónico y capacidad dieléctrica) que gobiernan, desde un punto de vista electroquímico, el comportamiento protector de películas orgánicas anticorrosivas así como también por el potencial de corrosión del metal base, han permitido establecer que la combinación más eficiente es, en estas condiciones, caucho clorado/difenilo clorado.

Tanto en este sistema como en el de caucho clorado/parafina clorada, la espectroscopía IR mostró una mayor concentración de ion sulfato, proveniente del electrolito, cuando la muestra fue sometida al paso de una corriente eléctrica. Además, los análisis con rayos X demostraron que la composición química de los productos de corrosión, mayoritariamente α y β -Fe₂O₃, era independiente de la formulación del recubrimiento.

Keywords (Palabras clave): impedance spectroscopy (espectroscopía de impedancia); corrosion potential (potencial de corrosión); chlorinated rubber (caucho clorado); plasticizer influence (influencia del plastificante); naval steel (acero naval); sea water (agua de mar); degradation processes (procesos de degradación).

* Miembro de la Carrera del Investigador de la CIC y Responsable del Área Análisis Electroquímico de Pinturas y Recubrimientos.

INTRODUCTION

Anticorrosive protection is highly important, because metallic corrosion reduces the strength of structural steel and this destruction involves direct and indirect losses including problems related to human safety and facts concerning natural resources conservation.

The tendency of a metallic substrate to corrode is a function of the following factors: the surface characteristics of the metal and of the metal/protective film interface, the physical, electrical and electrochemical properties of such film and the nature of the environment in which the system is placed.

The mechanism responsible for the protective action of the organic coatings is highly complex and results from the simultaneous action of different factors.

Taking into account permeability, the organic film plays an important role in the phenomenon of metallic substrate corrosion, since this property is directly connected with the diffusional processes of water, ions and oxygen from through the polymeric matrix and related both with the chemical composition of the latter and with the presence of pores, voids or other defects in the coat.

Variation of the polymer mechanical properties (hardness, flexibility, tensile strength, adhesion) might serve to explain the influence of film composition upon the behaviour of each interface. Parker [1] stated that the mechanical characteristics of the film can be modified by a plasticizer and also that an adequate polymeric material/plasticizer ratio is necessary to obtain a highly resistant film.

A polymeric film is constituted by a set of molecular chains, connected by secondary chemical bonds originated in their active centres. Plasticizers must have the ability to neutralize, in a certain extent, those bonds by replacing polymer-polymer bonds by polymer-plasticizer ones [2,3]; thus the degrees of freedom are increased and a more elastic film is obtained.

Plasticizers may be polar or non-polar. The polar character of a plasticizer determines that the plasticization mechanism will be similar to that by which a resin dissolves in a solvent. An additional advantage is introduced: part of a volatile matter in the formulation may be replaced, thus obtaining products with higher solids content. Consequently, the film applied on the structure will be thicker [4].

Non-polar plasticizers reduce the attraction forces among chains through a physical separation of them [2,3]. This type of

plasticizer is always used together with polar ones. An example of this is the use of 70% chlorinated paraffin wax (solid), considered a hard resin, in economical formulations. This inert plasticizer is mixed generally with 42% chlorinated rubber, in order to increase the film chemical resistance, without modifying substantially its mechanical properties [5].

Chemical efficiency of a plasticizer depends on the functional groups present in the structure. These groups lead to obtain good compatibility, permanence and stability, and if these properties are not reached, aging resistance of paint and varnish films is reduced [6].

The physical efficiency of a plasticizer determines if a film has or not a satisfactory adhesion to metallic substrate. A low solubility of the plasticizer in water represents good humidity resistance and low diffusion tendency [7].

Some experimental results [8] show that increasing the amount of plasticizer in the formulation, permeability also increases, and that for the same grade of plasticization, permeability decreases when the molecular weight of the plasticizer increases.

Rudram and Sherwood [9] determined permeability values for oxygen and water vapour. In accordance with their values, the unpigmented chlorinated rubber films were permeable to water vapour in the same order as polyurethane and epoxy-polyamide films. They also established that in those films, water vapour and oxygen permeability were lower than in the case of phenolic resin, tung oil and linseed oil varnishes. While the incorporation of a plasticizer has a marked effect on the chlorinated rubber permeability, binders with different viscosity grade only affect its mechanical properties.

The purpose of this paper is to report an electrochemical study about the influence which different plasticizers have upon chlorinated rubber based films applied on a metallic substrate and submerged in artificial sea water. The impedance spectroscopy technique as well as the corrosion potential values were used to evaluate electrical and electrochemical parameters variations as a function of immersion time.

IR spectroscopy was also used to establish if the AC application (needed to impedance measurements) leads to changes in chemical composition and structure of the organic coating and/or corrosion products grown on metal/polymer interface along the period of testing.

EXPERIMENTAL DETAILS

Preparation of the electrodes

SAE 1020 steel plates 20x8x0.2cm were used as metallic substrate. Surface was sanded to SA 2 1/2 (SIS Standard 05 59 00/1967). The roughness profile of the surface was outlined with a Hommel Tester P2-Mz and a $R_m = 22\mu\text{m}$ value was determined.

Plates were vapour degreased with toluene and coated with the paint samples whose formulations are shown in Table I. The films were obtained using a Bird applicator.

TABLE I
CHARACTERISTICS OF THE TESTED FORMULATIONS

COATING	CHEMICAL COMPOSITION (g/100g)	ELABORATION PROCESS
A	Chlorinated rubber grade 20...52.0	Dissolution of the resin and plasticizer in toluene
	Chlorinated paraffin 42%.....22.0	
	Toluene.....26.0	
B	Chlorinated rubber grade 20...52.0	Idem to A
	Tricresyl phosphate.....22.0	
	Toluene.....26.0	
C	Chlorinated rubber.....52.0	Idem to A
	Chlorinated biphenyl 54%.....22.0	
	Toluene.....26.0	

Painted plates were placed in a desiccator for 72 hours to complete drying. Thickness were measured with an electromagnetic gauge, using an uncoated sanded plate and standards of known thickness as reference. The average thickness of each dry film was $50\pm 5\mu\text{m}$.

Electrochemical cells

On each painted plate, and separated by a distance of 1-1.5cm, three cylindrical acrylic tubes were placed. The tubes were 10cm in long and 5cm in diameter and their lower edge was flattened. An epoxydic adhesive was used in order to get good adhesion to metallic substrate. Geometrical area of each cell was 20cm^2 .

A graphite cylinder, axially placed, with a similar area was used as counter-electrode while a saturated calomel electrode (SCE) was employed as reference.

Electrolyte

Artificial sea water according to ASTM Standard D/1141-75 was used; pH was 8.2.

Electrochemical measurements

For the three cells of each plate and at different immersion times, the rest potential measurements were carried out with a Keithley 177 microvoltmeter; impedance module and phase angle were measured, at the rest (or corrosion) potential, at frequencies between 5 and 5×10^6 Hz using an impedance vector meter Hewlett Packard mod. 4800.

Data were processed using an Olivetti PC and a set of programs developed at the CIDEPINT [10].

IR and X-ray analysis

Corrosion products grown upon each one of the cells tested were qualitatively analyzed by means of the X-ray technique. On the other hand, IR spectra belonging to film samples, prior and after immersion and subjected or not to AC measurements, were compared.

RESULTS

During the first 55 days of immersion, the evaluation of the corrosion potential (Figure 1) shows a different behaviour in each of the tested systems.

The sample A shows an initial value of -0.02V/SCE , which then shifts rapidly and continuously for several hundred millivolts in the negative sense, reaching approximately -0.05V/SCE , and then ranging in these values with growing amplitudes; sample B suffered a fast corrosive attack and it was tested only for 29 days, during which the corrosion potential reached almost -0.7V/SCE . Finally, sample C starts showing a -0.48V/SCE value and later becomes more positive reaching -0.18V/SCE ; then, for a certain time ranges slightly and it finish shifting slowly towards the negative side. After this period, the corrosion potential values for samples A and C remained almost stables.

In order to assess the coating electrical parameters, the ionic resistance (R_m) and dielectric capacitance (C_m), which define the film protective behaviour, as Nyquist and Bode

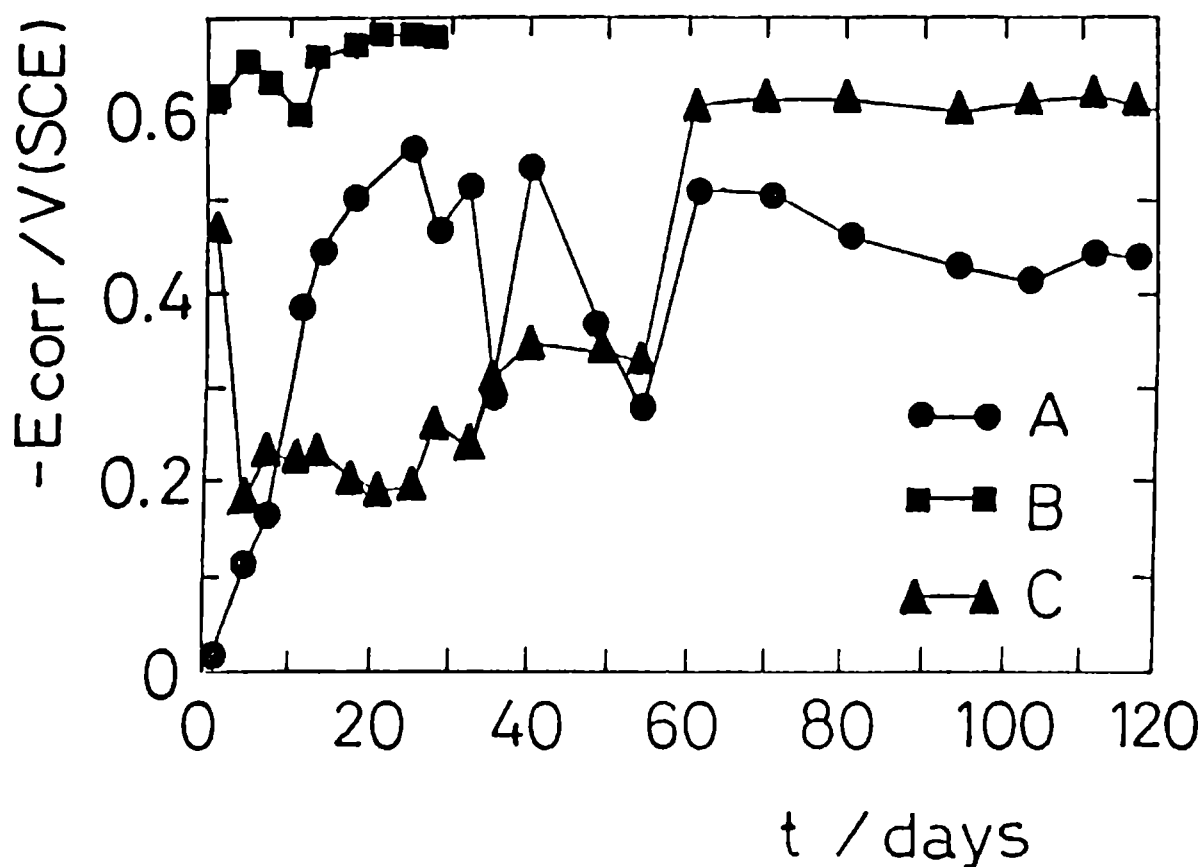


Fig. 1.- Corrosion potential (E_{corr}) vs Immersion time (t) for samples A, B and C exposed to artificial sea water

diagrams well as adjusting algorithms applied to experimental data were used.

Just from immersion and until the end of the test (29 days), **sample B** showed (see Fig. 2) R_m values lower than $10^5 \Omega \text{cm}^2$ and multiple corrosion areas, whose products accumulated in small zones at first but then spread over the total surface forming an orange coloured layer. In the case of **samples A** and **C**, R_m values remained permanently above $10^6 \Omega \text{cm}^2$ for 119 days. It was observed that the metallic surface darkened in some areas below the transparent film; no massive corrosion products or delamination or blistering on the film were noticeable.

Concerning evaluation of the dielectric capacitance (C_m) of **samples A**, **B** and **C** along the immersion time (Fig. 3), the C_m value for **sample B** is not only higher but also increases faster in a short time, by almost two orders of magnitude. Instead, for **samples A** and **C** stay stable with C_m values ranging between 7×10^{-11} and $1 \times 10^{-10} \text{Fcm}^{-2}$ during the whole exposition time.

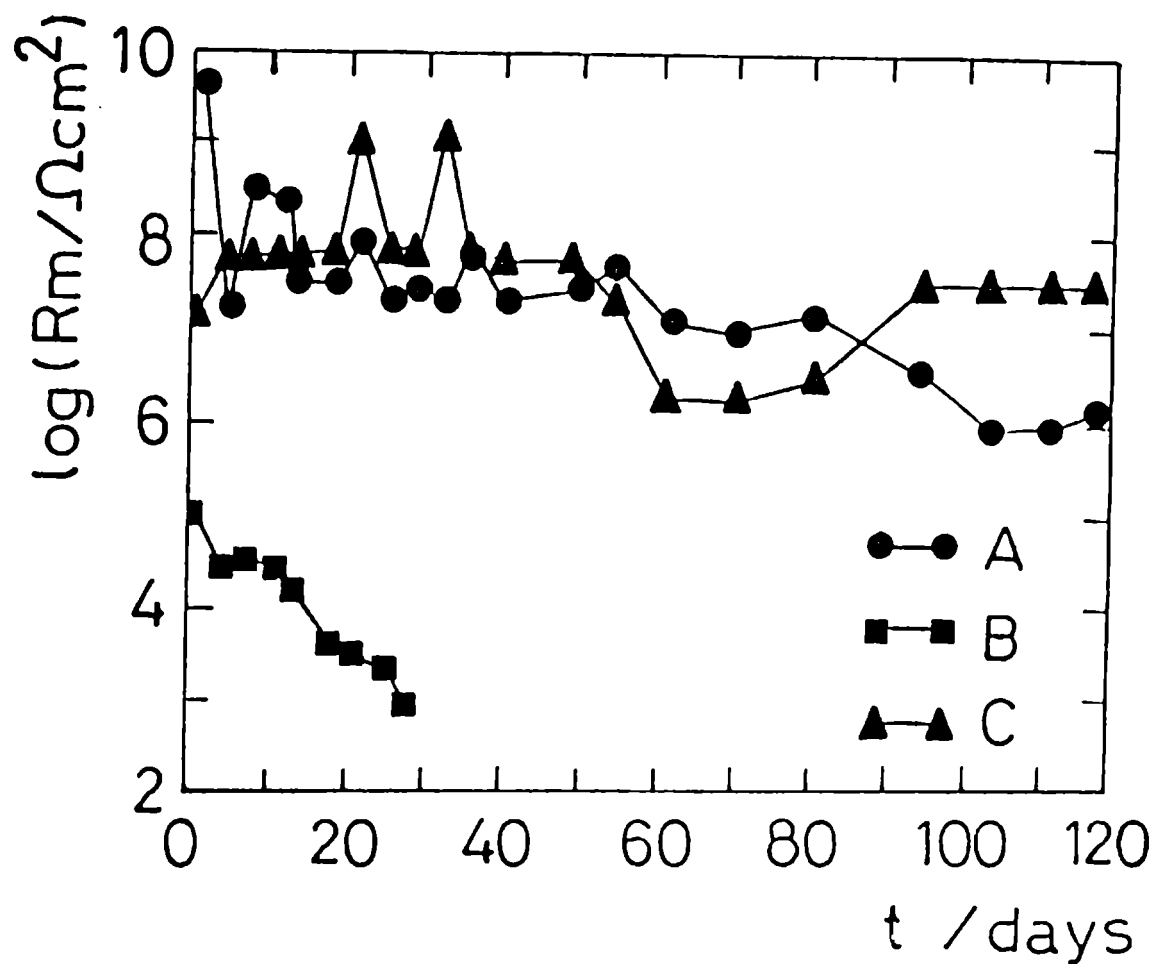


Fig. 2.- Logarithm of the ionic resistance (R_m) vs Immersion time (t) for the same samples and electrolyte of Fig. 1

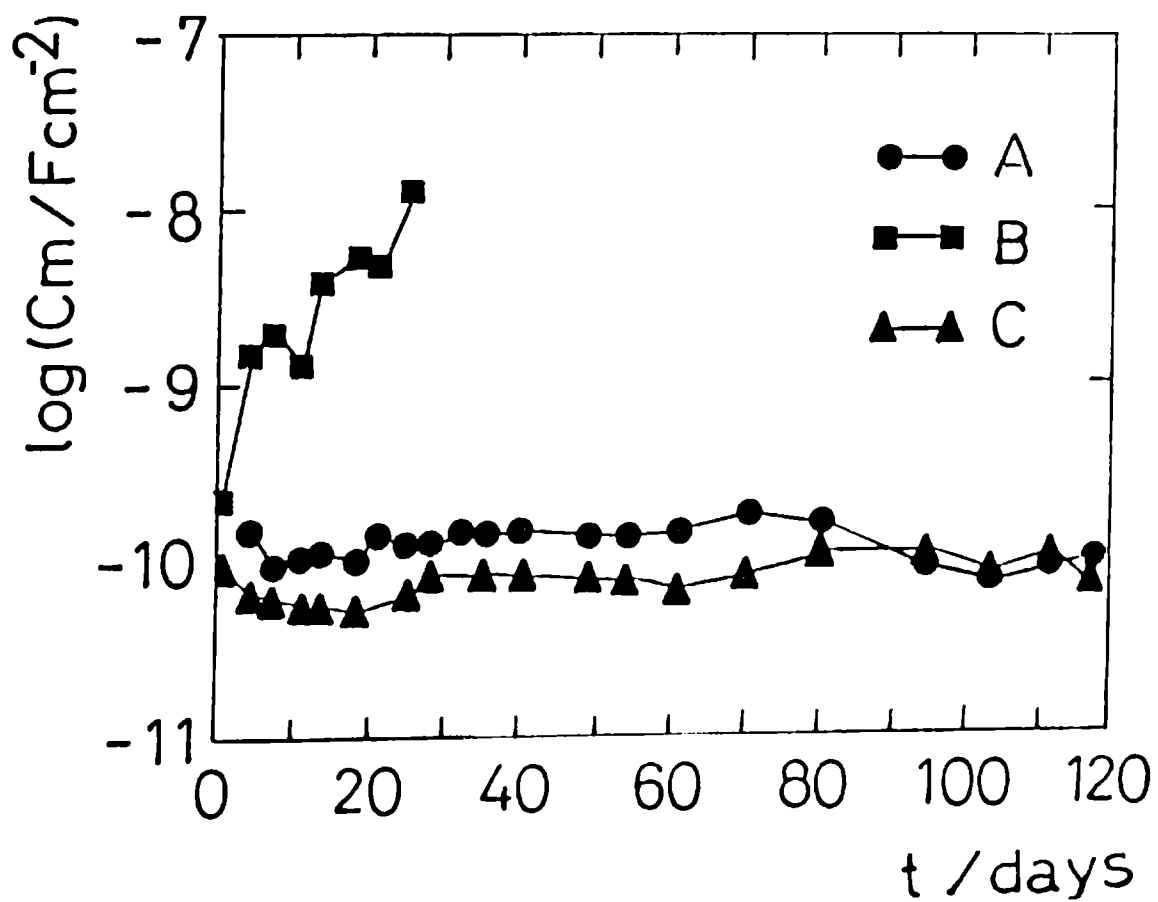


Fig. 3.- Logarithm of the dielectric capacitance (C_m) vs Immersion time (t) for the same samples and electrolyte of Fig. 1

Analysis of binders by IR spectroscopy and of corrosion products by X-ray

IR spectroscopy of **samples B** exposed to the electrolyte (either with or without AC excitation) did not show significant differences among their spectra.

Samples A spectra indicated a minimum difference in the absorption zone ascribed to sulfate anion together with a stretching of chlorine-carbon bonds in the chlorinated paraffins. The sulfate anion also was detected in binder **C** plasticized with chlorinated biphenyl.

X-ray studies of corrosion products belonging to **samples A, B** and **C** showed that, in all cases, α and β -Fe₂O₃ were the principal compounds grown upon the metal/coating interface.

DISCUSSION

The results obtained from electrochemical measurements indicate that, comparatively, there is agreement among E_{corr} , R_m and C_m parameters, as far as their values are shown as a function of immersion time for each one of the **samples** under test. Thus, the more positive corrosion potential values (smaller areas exposed to corrosion) correspond the higher values of the resistance to ionic flow through the coating and the minimum capacitance values.

In **sample B** (chlorinated rubber/tricresyl phosphate) high values were found for the initial corrosion potential (-0.6 to -0.7V/SCE, i.e., near the value for bare steel in this medium) as well as the fast growth of C_m and decrease of R_m , indicated an accelerated deterioration of the film and consequent large development of corrosion products. This deterioration is attributed to that, due to its high polarity, tricresyl phosphate is highly hydrolizable and, therefore, the film became very permeable to water, oxygen and ionic species, increasing the interfacial solution conductivity and depolarizing the oxygen reduction reaction.

As it is well known, the most important cathodic reaction in sea water is $2H_2O + O_2 + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ and that, as consequence, the pH in the metal/polymer interface became strongly alkaline and aggressive for saponifiable substances, as is the case of the **sample B** plasticizer.

During the first days of immersion, **sample C** (Fig. 1) shows a fast change of the corrosion potential towards the positive side. This indicates that there is a growth of the cathodic/anodic

areas ratio in arriving water and oxygen to the metallic surface. On the contrary, sample A exhibits a displacement towards more negative values, which is indicative of a low increase of the already existing anodic areas or the formation of new ones. Between 50-60 days, further oscillations of E_{corr} , whose amplitude depend on the number and size of metallic areas submitted to corrosion as well as of the corrosion rate, may be explained by the formation, growth and blockage of defects in those zones less shielded by the organic coating [11]. Later, and until the end of test, the corrosion potential stability is indicative of that no new corrosion areas appeared on the rest of the painted surface. This was confirmed by the periodical visual inspection of the samples.

On the other hand, R_m variations as a function of the immersion time are in agreement with the assumption its values are related with the coating porosity [12,13]. For short immersion periods there are few and small defective areas, therefore, R_m values are large and almost constants unless changes occur due to a fast absorption of water and ionic species by the organic film. Later, and depending on the coating degradation processes kinetic as well of the metallic corrosion one, a decrease or increase in R_m values may be detected.

Samples A (plasticized with chlorinated paraffin) and C (with chlorinated biphenyl) showed a good protective behaviour along the whole test, with R_m values ranging between 10^6 and $10^7 \Omega \text{cm}^2$ (Fig. 2) and of $C_m \cong 10^{-10} \text{Fcm}^{-2}$ (Fig.3). These values were attributed to the high chemical inertia of the coatings by their low polarity. The latter property is the direct cause of the cluster water formations which are typical of hydrophobic coatings [14,15] such as the samples A and C. During the first period of immersion, the higher C_m and lower R_m values in sample A (with respect to sample C) are in accordance with Davies' data [8] by which, for the same plasticization grade, water permeability decreases as the molecular weight of the plasticizer increases. However, after 80 days R_m values of sample A decreased temporarily until to reach a new stable value. This is ascribed to the fact that the plasticizer lost by dissolution increased the number of void sites in the polymeric matrix favouring the cycle: electrolyte permeation-corrosion processes-blocking action of the corrosion products formed.

At the end of the electrochemical testing, a visual inspection of samples A allowed to observe corrosion in five and small well defined zones without loss of adhesion at the rest of painted surface. Samples C did not show any corrosion signal.

At first sight, the interpretation of capacitance/immersion time curves is more complex. An initial increase in C_m is certainly related with water absorption by the organic coating.

From this point of view, the stability and low capacitance of **samples A and C** (Fig. 3) is attributed to their hydrophobic characteristics. Instead, the fast failure of **samples B**, showed by a quick rise in its C_m values, is due to tricresyl phosphate lixiviation as was mentioned above.

IR spectroscopy results allow to say that the chemical composition of **samples B** was not altered by the AC circulated during measurements although must be remarked its short period of useful life. The presence of absorption lines characteristics of sulfate anion in **samples A and C** subjected to AC passage means that: 1) diffusion of this anion from the solution bulk up to the inner of organic coating is assisted by a migratory effect caused by the electrical field created during the numerous measurements and 2) this anion remains incorporated in its matrix without forming any type of chemical bond.

X-ray analysis of corrosion products indicated that in all cases here studied the membrane's chemical composition did not exert any influence on the structure and chemical composition of α and β - Fe_2O_3 found as the most important and massive compounds of the corrosion processes.

CONCLUSIONS

It was established a good correlation between the organic coating parameters (R_m and C_m) and the corrosion potential of the metallic substrate.

The protective properties of the coatings under test are directly related with their chemical inertia.

It has been proved the disadvantage of using the highly hydrophilic tricresyl phosphate as plasticizer in chlorinated rubber based binders continuously exposed to highly polar aqueous media.

At a given plasticizing grade, **samples** plasticized with chlorinated biphenyl were the most efficient due to their lower water absorption and lixiviation.

Although the AC signal is minimum, **samples A and C** showed a light increase in sulfate ion concentration when submitted to electrical testing.

The chemical structure and composition of the iron oxides grown during sea water immersion is independent of the paint chemical composition.

ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to acknowledge to the Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CIC) and the Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) for the financial support to this research.

REFERENCES

- [1] Parker, D., H. - "Principles of surface Coatings Technology". Vol. 1. Interscience Publ. Co., New York, 1965.
- [2] Grandou, P., Pasteur, P. - **Peintures et Vernis**, 1. "Les Constituants", Herman, París, 1966.
- [3] Imperial Chemical Industries, "Alloprene chlorinated rubber paints. General properties". England, 1968.
- [4] Pila, S. - J. Oil Col. Chem. Assoc., 56: 195 (1973).
- [5] ICI Mond Division. Cereclor In paints. Technical Service. Note TBS/2324/1, 1984.
- [6] Nylen, P., Sunderland, E. - "Modern Surface Coatings". Interscience Publ. Co., New York, 1965.
- [7] Rascio, V., Caprari, J.J. - "Influencia del tipo y proporción de plastificante sobre las propiedades de los sistemas de alto espesor a base de caucho clorado". **LEMIT-Anales**, 7: 1 (1974).
- [8] Davies, D.L. - "Chlorinated rubber. Technology of Paints, Varnishes and lacquers". Ed. Ch. Martens, New York, Reinhold Books Co., 1965.
- [9] Rudram, A.T.S., Sherwood, A.F. - Proc. 8ème. Congrès FATIPEC, 137 (1966).
- [10] Ambrosi, V., Di Sarli, A. - In Press.
- [11] Callow, L.M., Scantlebury, J., D. - J. Oil Col. Chem. Assoc., 64: 119 (1981).
- [12] Wormwell, F., Brasher, D.M. - J. Iron and Steel Inst., Feb.: 151 (1950).
- [13] Szauer, T. - Prog. Org. Coatings, 10: 157 (1982).
- [14] Perera, D.Y., Heertjes, P.M. - J. Oil Col. Chem. Assoc., 54: 313 (1971).
- [15] Perera, D.Y., Heertjes, P.M. - J. Oil Col. Chem. Assoc., 54: 395 (1971).

A KINETIC STUDY OF THE ELECTROREDUCTION OF ANODICALLY FORMED COBALT OXIDE LAYERS

C.A. Gervasi^{*}, S.R. Biaggio^{**}, J.R. Vilche^{***}
and A.J. Arvia^{****}

ABSTRACT

The kinetics of the electroreduction of anodically formed cobalt oxide layers in different carbonate-bicarbonate aqueous solutions was investigated using combined voltammetric and potential step techniques. The composition of the electrolyte was varied to cover wide pH and ionic strength ranges. The electroreduction reaction can be explained through a nucleation and three dimensional growth process involving Co phase formation from either soluble Co(II) or Co(III) species.

Keywords (Palabras clave): cobalt oxides (óxidos de cobalto), electroreduction (electroreducción), voltammetry (voltametría), potential steps (escalones de potencial), kinetic (cinética).

* Miembro de la Carrera del Investigador de la CIC.

** Profesor del Departamento de Química de la Universidade Federal de Sao Carlos, Brasil.

*** Miembro de la Carrera del Investigador del CONICET.

**** Director del INIFTA y Miembro de la Carrera del Investigador del CONICET.

INTRODUCTION

The electrochemical behaviour of anodic oxide films on cobalt in neutral and slightly alkaline solutions either anodically produced or prepared by chemical procedures have been studied rather extensively in the last decade covering several aspects particularly related to corrosion and passivation of cobalt, and the electrocatalytic properties of spinel-type cobalt oxides. Cobalt oxide layers of electrochemical interest offer a rather complex chemistry involving a relatively large number of structures and stoichiometries which depend to a large extent on the preparation procedure. The literature published up to 1982 in relation to this matter, particularly referred to the corrosion and passivation of Co in aqueous solutions has been reviewed in references [1] and [2], and that concerning spinel-type cobalt oxide electrodes is given in references [3 - 5].

The voltammograms of Co electrodes in neutral and alkaline solutions present three pairs of conjugated peaks related to reactions involving changes in the oxidation state of Co and the appearance of new phases [6]. The relative contributions of these reactions depend on a large number of variables, some of them inherent to the proper electrochemical systems and others to the potential routine applied to the electrode.

The present work describes the kinetics of the electroreduction of cobalt oxide layers prepared through potential controlled anodisation of Co in carbonate-bicarbonate buffers, and the participation of nucleation and growth processes in the electroreduction reactions. The selection of the carbonate-bicarbonate buffer obeys to the fact that data on the anodic behaviour of Co electrodes in these solutions is already available. In addition, these systems which are of practical interest in CO₂ absorbing media, offer the possibility of controlling the pH at the reaction layer.

EXPERIMENTAL

The experimental setup was the same as already described in previous publications [6]. "Specpure" Co (Johnson Matthey Chemicals Ltd.) in the form of either fixed wires (0.5 mm diameter, 0.25 cm² apparent area) or discs (0.070 cm² apparent area) were used as working electrodes in x M KHCO₃ + y M K₂CO₃ solutions at 25 °C ($0.075 \leq x \leq 2.5$; $0.0005 \leq y \leq 1.5$), covering the 8.3-10.5 pH range. The electrolyte solutions were prepared from analytical grade (p.a.) reagents and triply distilled water previously boiled to remove CO₂. At each pH, the values of x and y were set to cover a wide ionic strength range by keeping the HCO₃⁻/CO₃²⁻ concentration ratio constant. Co electrodes were successively polished with 400 and 600 grade emery papers and 1.0 and 0.3 μm grit alumina-acetone suspensions, and afterwards repeatedly rinsed with triply distilled water. Finally, Co electrodes were cathodically polarised for 1 min at potentials sufficiently negative to produce a net hydrogen evolution. The counter electrode was a large area Pt plate. Potentials were measured against a SCE reference electrode properly shielded and connected through a Luggin-Habber capillary tip, but in the text they are referred to the NHE scale.

Experiments were made under purified N₂ gas saturation by employing the following perturbing potentials: i) single (STPS) and repetitive (RTPS) triangular potential sweeps both as symmetric and asymmetric profiles between preset cathodic ($E_{s,c}$) and anodic ($E_{s,a}$) switching potentials at a scan rate v ; ii) combined potential scans including potential holdings during time τ ; iii) combined potential scans and potentiostatic steps. The schema of the perturbing potential routine are shown in the corresponding figures as insets.

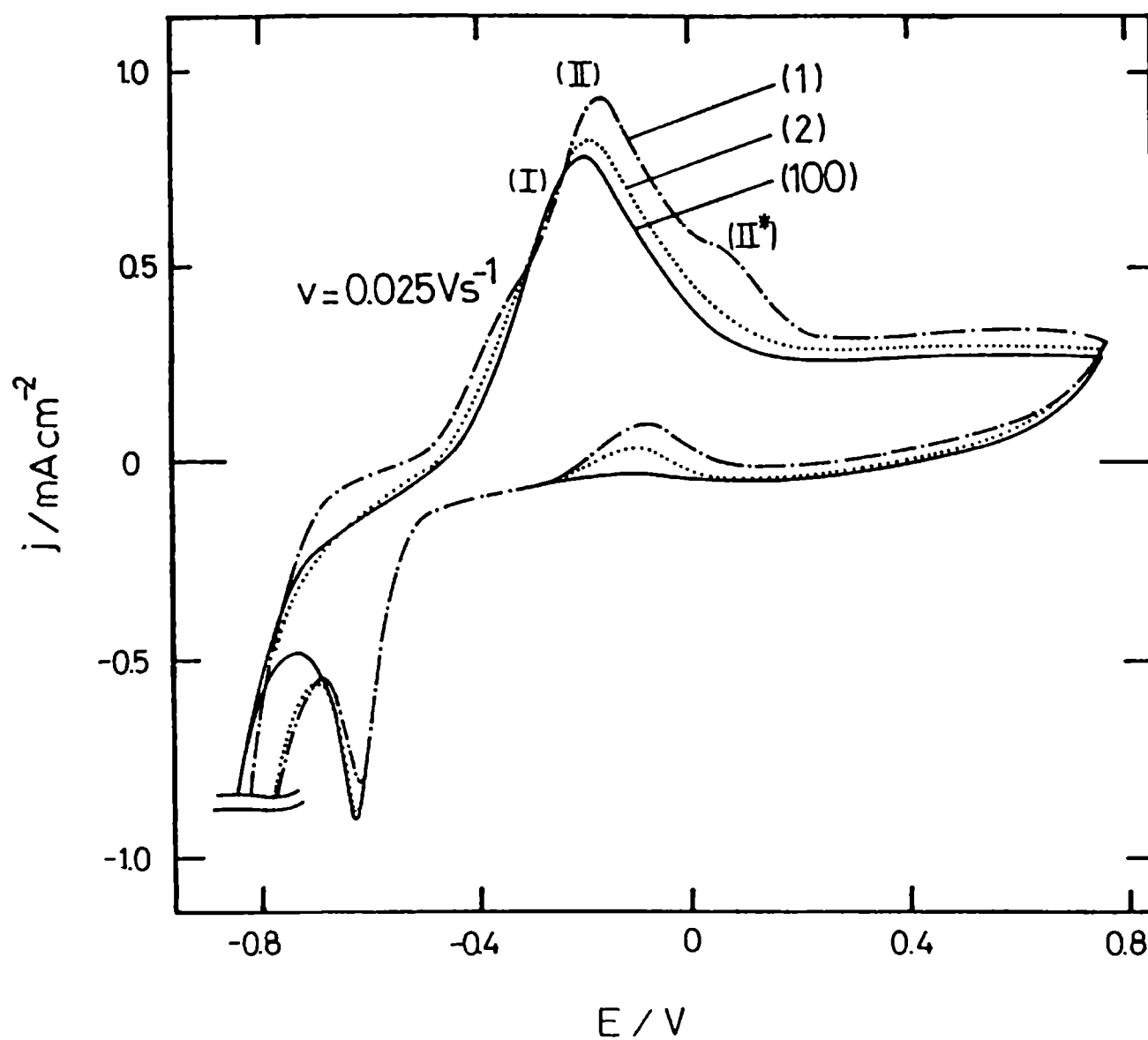


Fig. 1
 Voltammograms run at $v = 0.025 \text{ Vs}^{-1}$ between $E_{s,c} = -0.86 \text{ V}$ and $E_{s,a} = 0.74 \text{ V}$; $0.75 \text{ M KHCO}_3 + 0.05 \text{ M K}_2\text{CO}_3$ (pH 8.9). The 1st, 2nd and 100th cycles are indicated.

RESULTS AND DISCUSSION

The voltammogram of Co in quiescent 0.75 M KHCO_3 + 0.05 MK_2CO_3 solution, pH 8.9, run at $v = 0.025 \text{ Vs}^{-1}$ between $E_{s,c} = -0.86 \text{ V}$ and $E_{s,a} = 0.74 \text{ V}$ (Fig. 1), in the active-to-passive transition potential range shows a main anodic peak at ca. -0.17 V (peak II) and two satellite humps, one at ca. -0.33 V (peak I) and another one at 0.07 V (peak II^{*}). The reverse scans exhibit during the first cycles a slight reactivation of the electrooxidation process at ca. -0.10 V which progressively decreases on cycling, and a well defined cathodic peak at ca. -0.63 V preceding the HER potential region. Thermodynamic data [7-10] indicate that peaks I and II lie within the stability potential range of Co(II) species, whereas peak II^{*} appears in the region where, in principle, the formation of Co(III) becomes possible.

The electroreduction voltammograms of cobalt oxide layers produced by fixing $E_{s,a}$ either at the potential of peak I or at the potential of peak II, run at different v for a constant amount of anodically formed cobalt oxide, show two different behaviours according to both the value of $E_{s,a}$ and the amount of cobalt oxide produced at $E_{s,a}$. The electroreduction of relatively thin Co oxide layers formed at $E_{s,a} = -0.39 \text{ V}$ seems to obey the kinetics of a reversible electrochemical reaction under diffusion control, whereas the electroreduction of relatively thick Co oxide layers produced at $E_{s,a} = -0.16 \text{ V}$ appears to follow an ohmic resistance control kinetics⁽⁶⁾. The latter kinetic behaviour is also obtained for a Co oxide layer which has been produced in 0.075 M KHCO_3 + 0.0005 M K_2CO_3 (pH 8.3), by applying a linear potential scan from $E_{s,c} = -0.86 \text{ V}$ to $E_{s,a}$ at $v = 0.01 \text{ Vs}^{-1}$, and subsequently holding the potential for $\tau = 30 \text{ s}$ at a value of $E_{s,a}$ more positive than the potential of peak II^{*}. In this case, for $q_{p,c}$ the cathodic voltammetric charge density, of

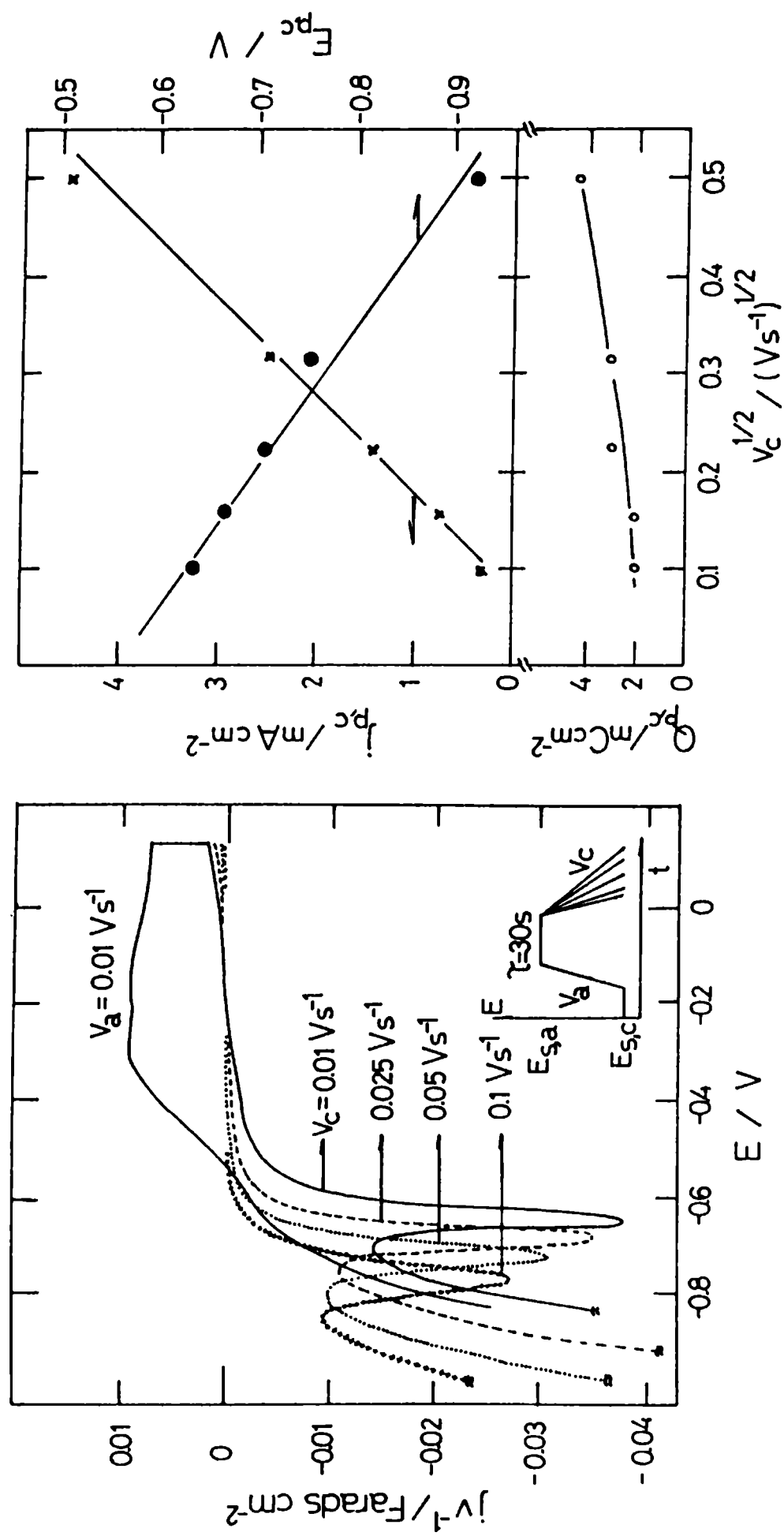


Fig. 2

Influence of v on the voltammograms run in $0.075 \text{ M KHCO}_3 + 0.0005 \text{ M K}_2\text{CO}_3$ (pH 8.3). The potential routine is indicated in the figure; $E_{s,a} = 0.14 \text{ V}$. The dependences of $j_{p,c}$, $E_{p,c}$ and $q_{p,c}$ are also shown.

about 3 mC cm^{-2} , both $j_{p,c}$ and $E_{p,c}$ change linearly with $v_c^{1/2}$ (Fig. 2).

The potentiostatic electroreduction of Co oxide layers was also investigated through the analysis of the corresponding current transients by setting E_f , the electroreduction potential in the range between $E_{s,a}$ and the voltammetric electroreduction peak potential. For those Co anodic oxide layers produced at values of E_{sa} lower than the potential of peak II, a continuous electroreduction current decay is observed at any E_f value following a j vs. $t^{-1/2}$ law (Fig. 3a). But when $E_{s,a}$ is set at potentials more positive than that of peak II, and E_f is fixed more negative than -0.61 V , the corresponding electroreduction current firstly decays to a small minimum value, j_m at time t_m , later increases to reach a peaked value, j_M at time t_M , and finally, decays to attain the stationary HER current value at E_f (Figs. 3b-d). The values of j_M and t_M change according to E_f as illustrated in Fig. 4.

The preceding results show that the potentiostatic electroreduction of those Co oxide layers involves two partially interacting processes, which can be investigated separately, by selecting the appropriate working conditions. Thus, initial falling part of the electroreduction current transients exhibits a linear j vs. $t^{-1/2}$ relationship whose slope increases as E_f is set more negatively. This behaviour suggests that initially the electroreduction process obeys a simple diffusion law. Otherwise, the shorter the time required for the process related to j_M the more negative the value of E_f (Fig. 4). The rising part of the current transient after correction for the residual current of the initial diffusion controlled process, obeys a linear j vs. t^3 plot (Fig. 5). Such a phenomenological relationship is predicted by a 3D progressive nucleation and growth model, under charge transfer control, involving right circular cones nuclei

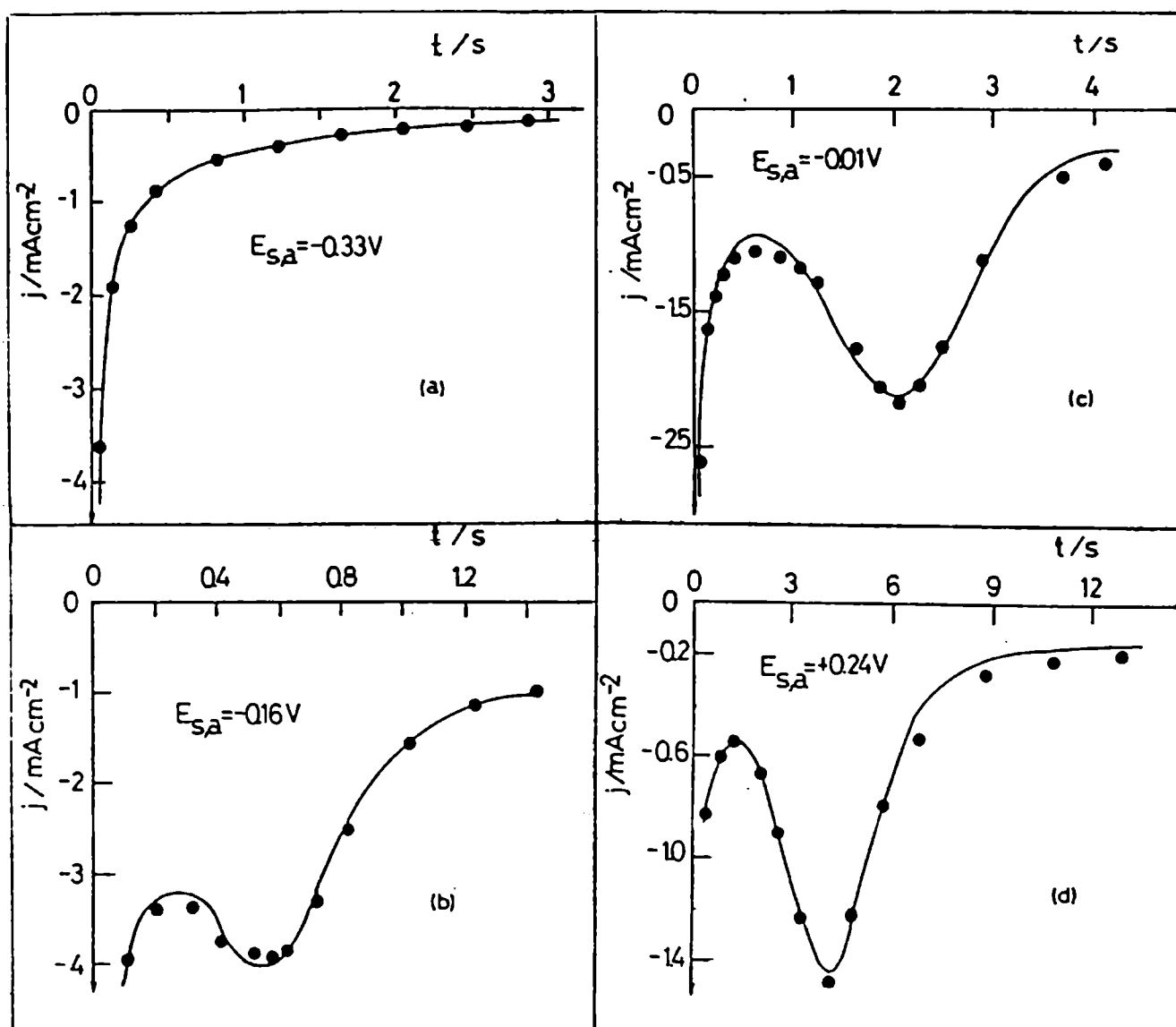


Fig. 3

Current transients recorded for $E_{s,a} = -0.33$ V (a), $E_{s,a} = -0.16$ V (b), $E_{s,a} = -0.01$ V (c), and $E_{s,a} = 0.24$ V (d) at $E_f = -0.66$ V; 0.75 M KHCO_3 + 0.05 M K_2CO_3 (pH 8.9). Experimental (dots), and calculated data (full traces).

distributed at random and a nuclei death correction⁽¹¹⁾. Furthermore, a closer inspection of the electroreduction current transient (Fig. 5) still shows the appearance of an induction time, which is related to the formation of 3D nuclei. A first indication of the agreement between experimental data and the formalism of the preceding nucleation and growth model is given through the reduced variable test plot, i.e. j/j_M vs. t/t_M (Fig 6) by also taking into account for j and t , the residual current and the induction time.time corrections, respectively.

According to the precedent model, the potentiostatic electroreduction current transient is described by the following equations:

$$j(t) = \frac{P_3}{t^{1/2}} + P_1 [1 - \exp(-P_2 t_1^3)] \exp(-P_2 t_1^3) \quad [1]$$

where:

$$t_1 = t - t_{\text{lag}} = t - P_4 \quad [2]$$

$$P_1 = zFk_1 \quad [3]$$

$$P_2 = \frac{\pi M^2 k_2^2 A}{3\rho^2} \quad [4]$$

and

$$P_3 = \frac{zFD^{1/2} \Delta c}{\pi^{1/2}} \quad [5]$$

k_1 ($\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$) and k_2 ($\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$) stand for the new phase growth rate constants parallel and perpendicular, respectively, to the electrode surface; M (g mol^{-1}) and ρ (g cm^{-3}) are the molecular weight and the specific weight of the growing phase,

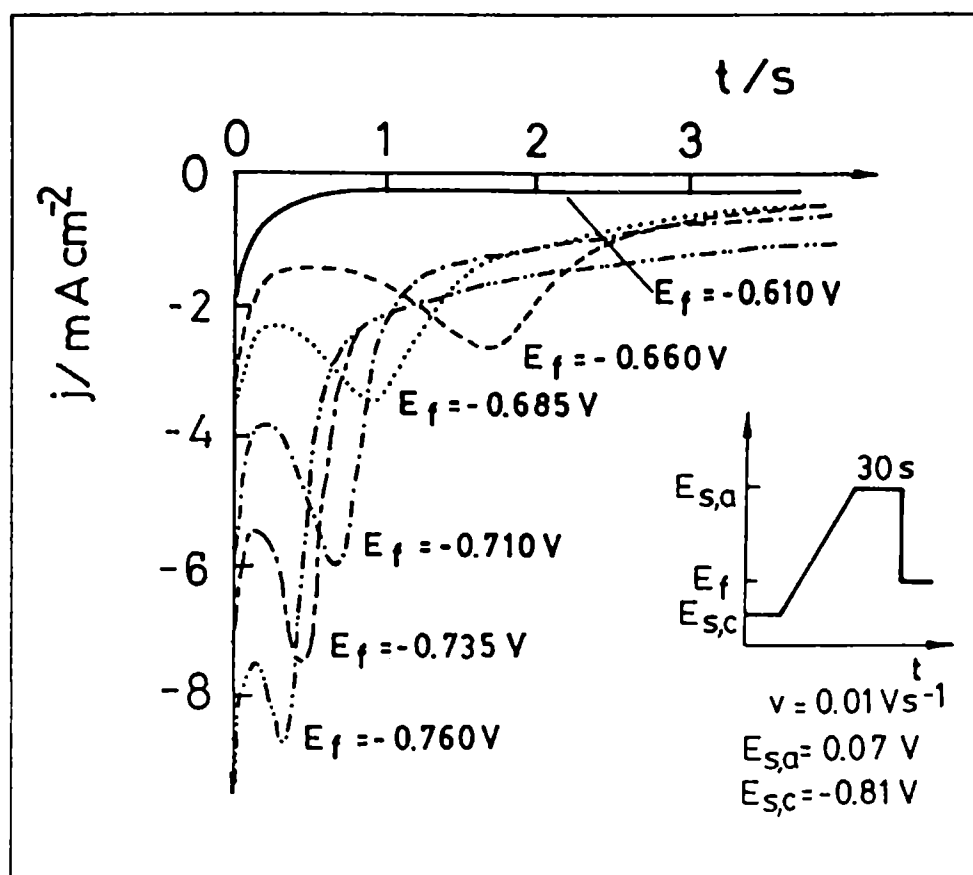


Fig. 4

Current transients recorded at different E_f values. The Co oxide layers were previously formed according to the potential program indicated at the inset; $0.75 \text{ M KHCO}_3 + 0.05 \text{ M K}_2\text{CO}_3$ (pH 8.9); $E_{s,a} = 0.07 \text{ V}$.

TABLE I

Parameters used for fitting the electroreduction current decay data according to equation [1] the value of q_1 , was obtained from equation [7] 0.075 M KHCO_3 +0.0005 M K_2CO_3 (pH 8.3).

E_f/V	P_1/mAcm^{-2}	P_2/s^{-3}	q_1/mCcm^2
-0.63	1.67	0.017	3.8 ± 0.2
-0.66	2.83	0.051	4.4 ± 0.3
-0.68	3.96	0.14	4.1 ± 0.3
-0.70	4.37	0.34	3.4 ± 0.2
-0.72	6.02	0.68	3.7 ± 0.2

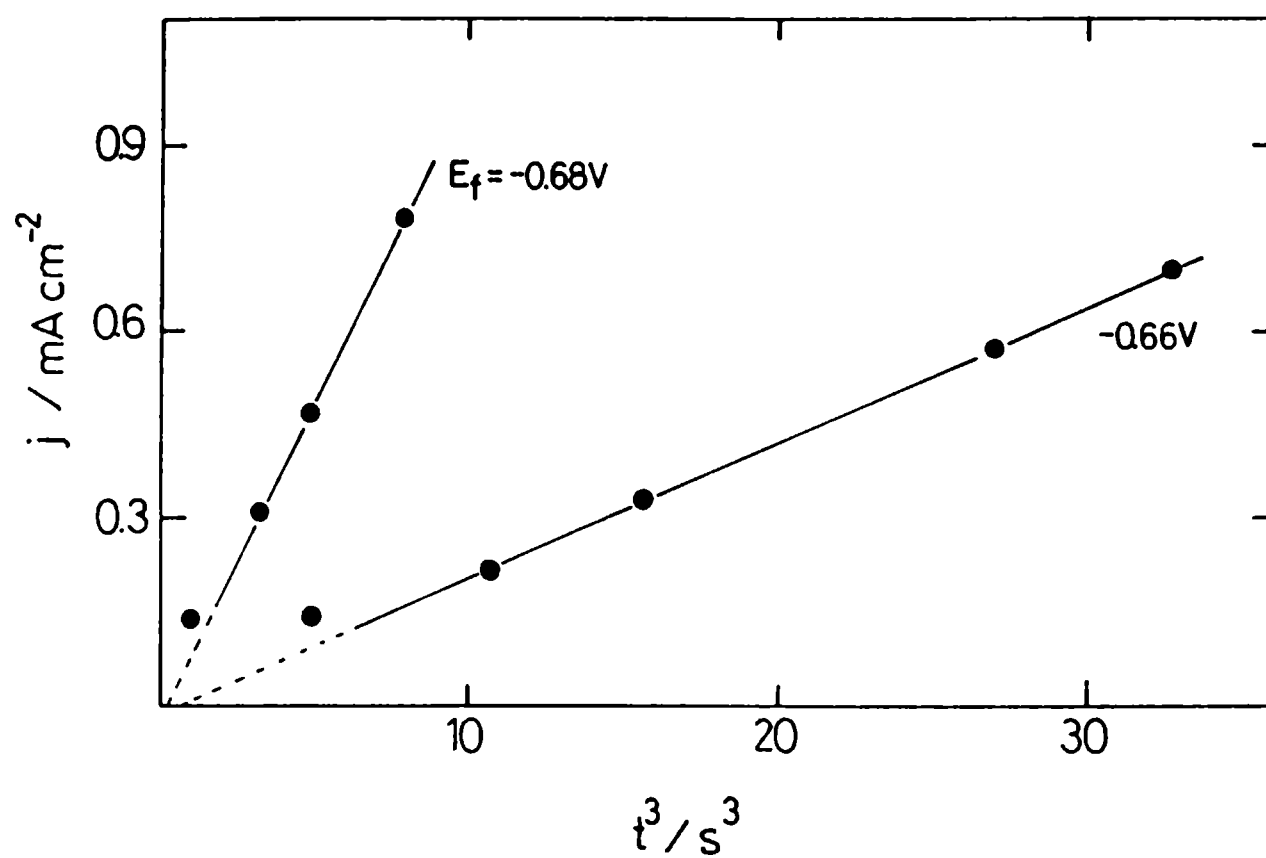


Fig. 5

j vs. t^3 plot for the rising part of the current transient ($t_m \leq t \leq t_M$). Values of j are corrected for the initial diffusional contribution to current decay; 0.075 M KHCO_3 + 0.0005 M K_2CO_3 (pH 8.3); $E_{s,a} = 0.14$ V.

TABLE II

Parameters used for fitting the electroreduction current decay data according to equation [1]; the value of q_2 , was obtained from equation [8]; C denotes the integral capacity calculated over the $E_{s,a}$ to E_f (potential step); q_T , stands for total charge density; $E_{s,a} = 0.14$ V.

E_f/V	$P_3/mAcm^{-2} s^{1/2}$	P_4/s	$q_2/mCcm^{-2}$	$C/\mu Fcm^{-2}$	$q_T/mCcm^{-2}$
-0.63	0.15	1.9	0.68 ± 0.07	883 ± 70	4.5 ± 0.3
-0.66	0.23	0.86	0.43 ± 0.04	538 ± 60	4.9 ± 0.4
-0.68	0.32	0.62	0.51 ± 0.05	622 ± 60	4.6 ± 0.3
-0.70	0.38	0.19	0.33 ± 0.04	400 ± 40	4.7 ± 0.4
-0.72	0.45	0.092	0.28 ± 0.03	322 ± 35	4.0 ± 0.3

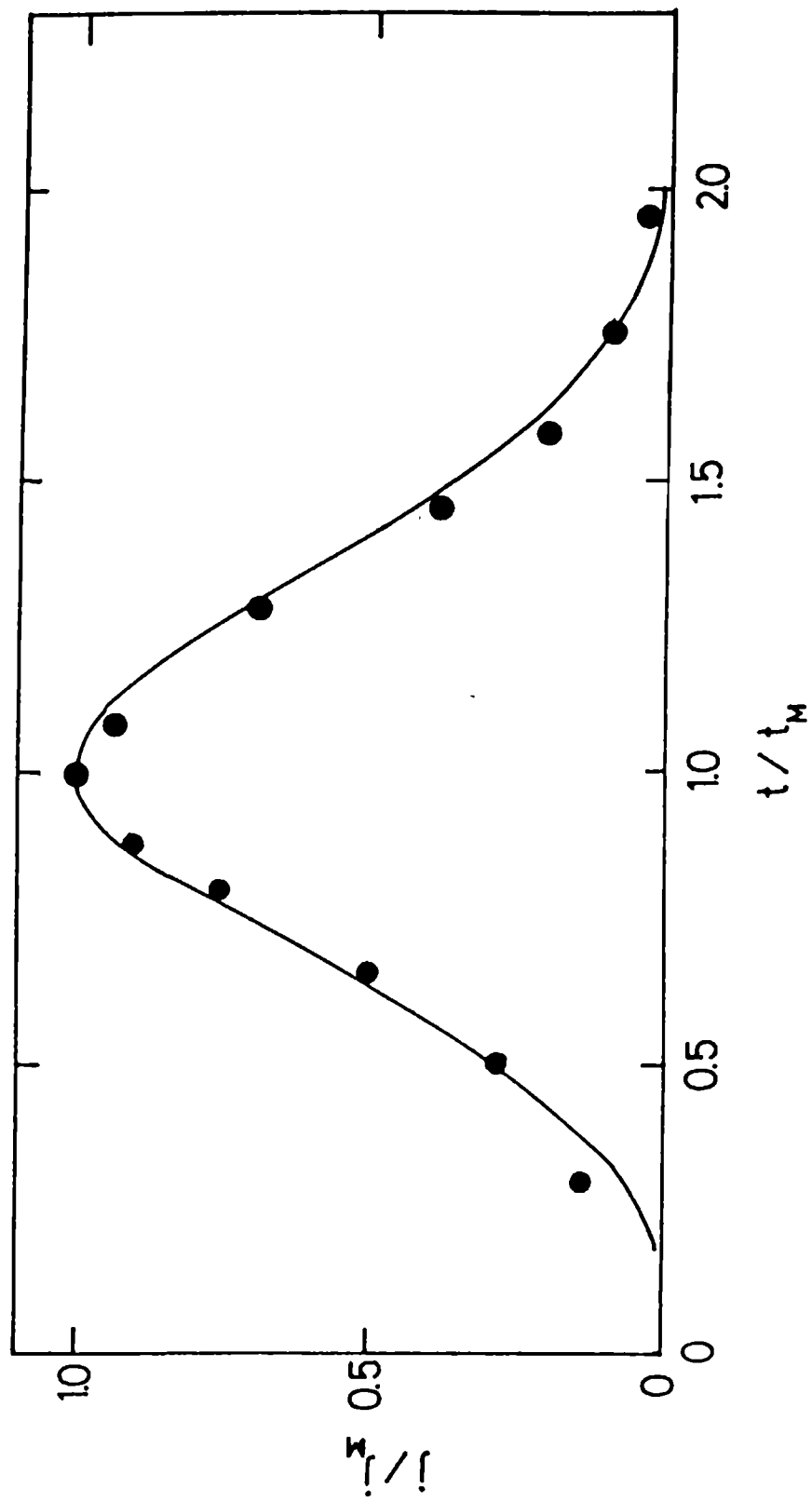


Fig. 6
 Reduced variable test for current transients shown in Fig. 5;
 $E_f = -0.66$ V; Induction time 0.86 s.

respectively; A ($\text{nuclei cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$) is the nucleation rate constant; D ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$) and Δc (mol cm^{-3}) are the diffusion coefficient and the concentration gradient respectively, of the diffusing species across the Nernst diffusion layer.

Data obtained at pH 8.3 and pH 10.5 can be fitted with equation [1] as shown in Figs. 7 and 8. The consistency of the equation was assessed by leaving the parameters free under the control of the fitting procedure, particularly the value of P_4 . In this way physically significant values of those parameters were obtained for each working condition, under a systematic variation of both E_f and the electrolyte composition, as given in Figs. 9 and 10 and summarized in Tables I and II. The dependence of k_1 on E_f fits a Tafel equation with a slope, which becomes apparently independent of HCO_3^- ion concentration and pH of the solution. Accordingly, the nucleation and growth process parallel to the substrate surface is practically independent of the solution composition (Fig. 11). Unfortunately, the same analysis is not directly applicable to k_2 as the value of the latter as well as the value of A are derived from P_2 , being both dependent on E_f . Nevertheless, from the different experimental coefficients assembled in Table I (Fig. 9), one can observe that the growth process in depth becomes considerably more HCO_3^- ion concentration, pH, and E_f dependent than the growth process in the direction parallel to the substrate surface.

From the potential dependence of P_3 (Fig. 10a) the variation of the surface concentration of the reacting species during the initial diffusional stage can be estimated by admitting a simple Nernst diffusion layer concentration profile. The value of P_3 also fits a Tafel dependence on E_f with a slope close to the $-(2RT/F)$ ratio. The values of P_3 become independent of pH, but an increase of the ionic strength results in higher P_3 values. The latter at a constant E_f increase with the HCO_3^- ion concentration, the apparent reaction order being 0.5. The dependence of P_3 on E_f

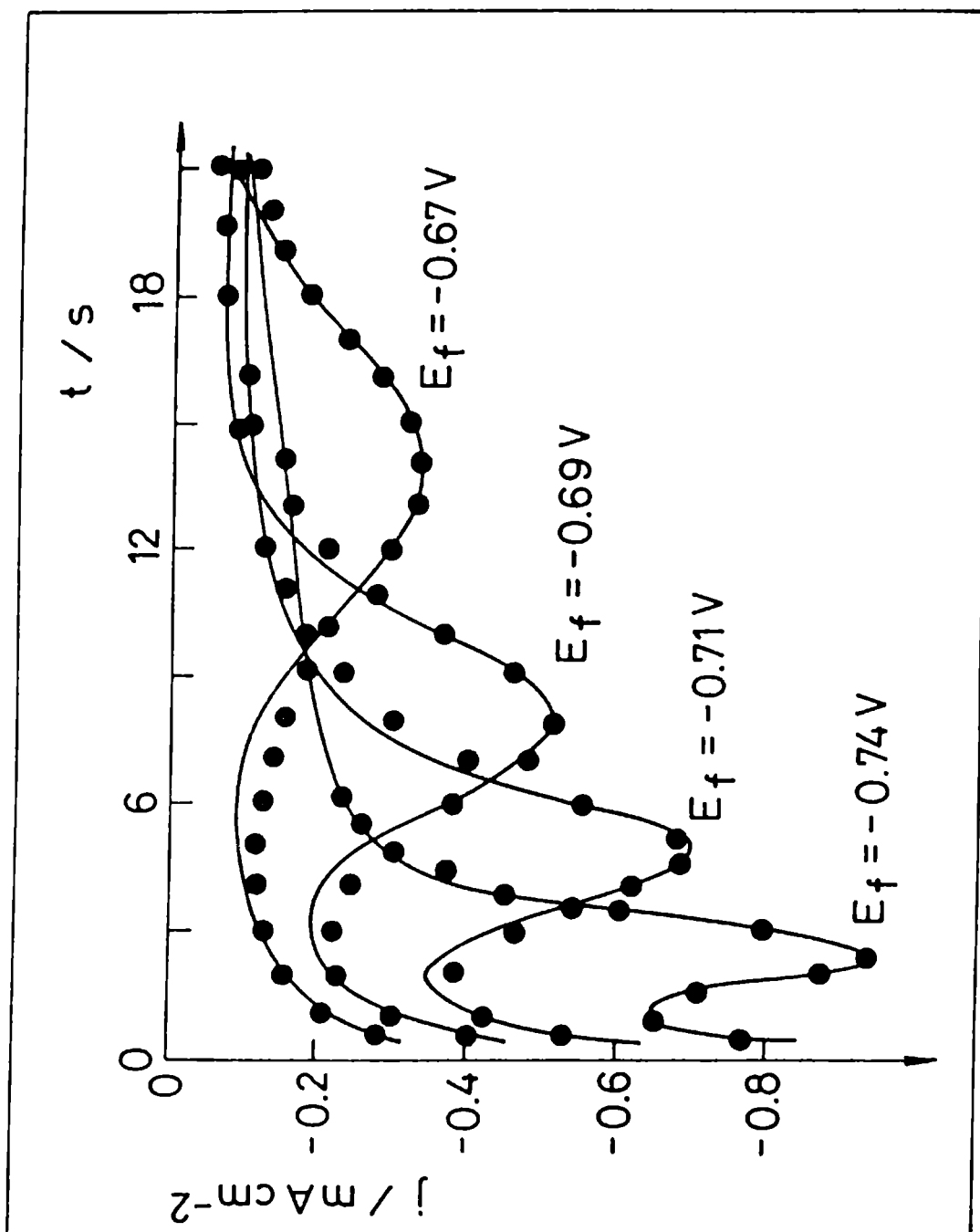


Fig. 7

Fitting of current transient data according to equation [1] (full traces); $0.075 \text{ M KHCO}_3 + 0.0005 \text{ M K}_2\text{CO}_3$ (pH 8.3); $E_{s,a} = 0.14 \text{ V}$ at different E_f values.

and HCO_3^- concentration is rather complex as it reflects those ones of Δc entering the definition of P_3 . Nevertheless, the transport rate of the reacting species can be, in principle, related to E_f through the surface concentration of the species involved in the phase change process.

The values of P_4 derived from the fitting procedure coincide with the induction times obtained from the j vs. t^3 plots (Fig. 5). On the other hand, the induction times fit a logarithmic dependence on E_f (Fig. 10b), the latter indicating presumably some degree of interaction between the two processes involved in the potentiostatic electroreduction of Co oxide layer. It should be noted that when E_{s,a_*} is set within the potential range comprising peaks II and II', the value of P_4 becomes zero (Figs. 3b and 3c), i.e. the formation of 3D nuclei requires no induction time. Otherwise, the dependence of P_4 on E_f fits also a Tafel line with the slope close to RT/F , the value of P_4 approaching a first order pH dependence, but appears to be independent of HCO_3^- ion concentration.

The electroreduction charge density comprised in the nucleation and growth processes can be calculated through the integral:

$$q_1 = \int_0^\infty P_1 [1 - \exp(-P_2 t_1^3)] \exp(-P_2 t_1^3) dt_1 \quad [6]$$

which yields⁽¹¹⁾

$$q_1 = 0.54 P_1^{1/3} (1/P_2) \quad [7]$$

The values of q_1 (Table I) in those current transients depicted in Fig. 7, are directly comparable to those ones obtained voltammetrically (Fig. 2), as both are related to the same potential routine and electrolyte composition.

The electroreduction charge density related to the first diffusional controlled process can be evaluated from the

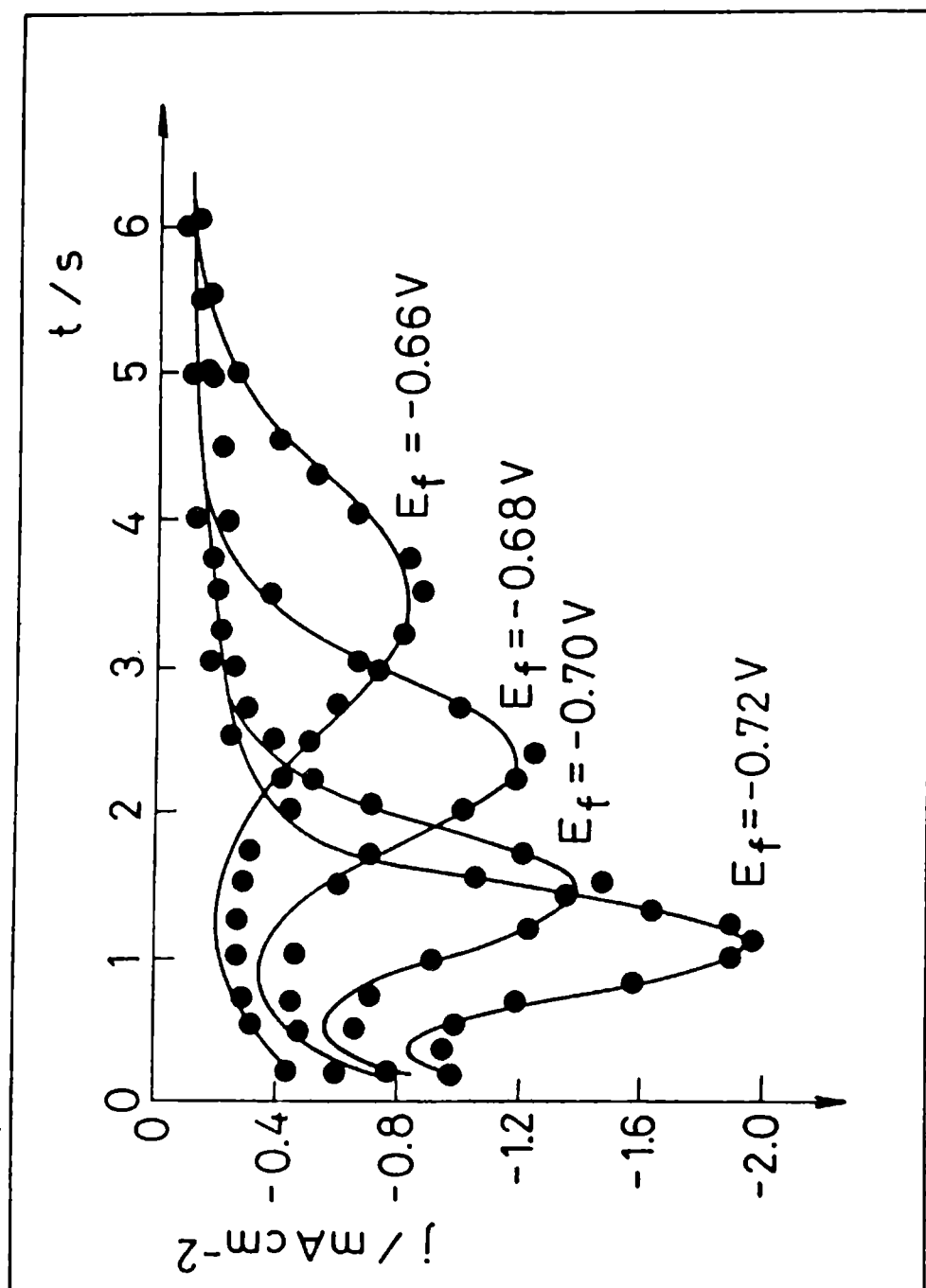


Fig. 8

Fitting of current transient data according to equation (1) (full traces); $0.075 \text{ M KHCO}_3 + 0.15 \text{ M K}_2\text{CO}_3$ (pH 10.5); $E_{s,a} = 0.14 \text{ V}$ at different E_f values.

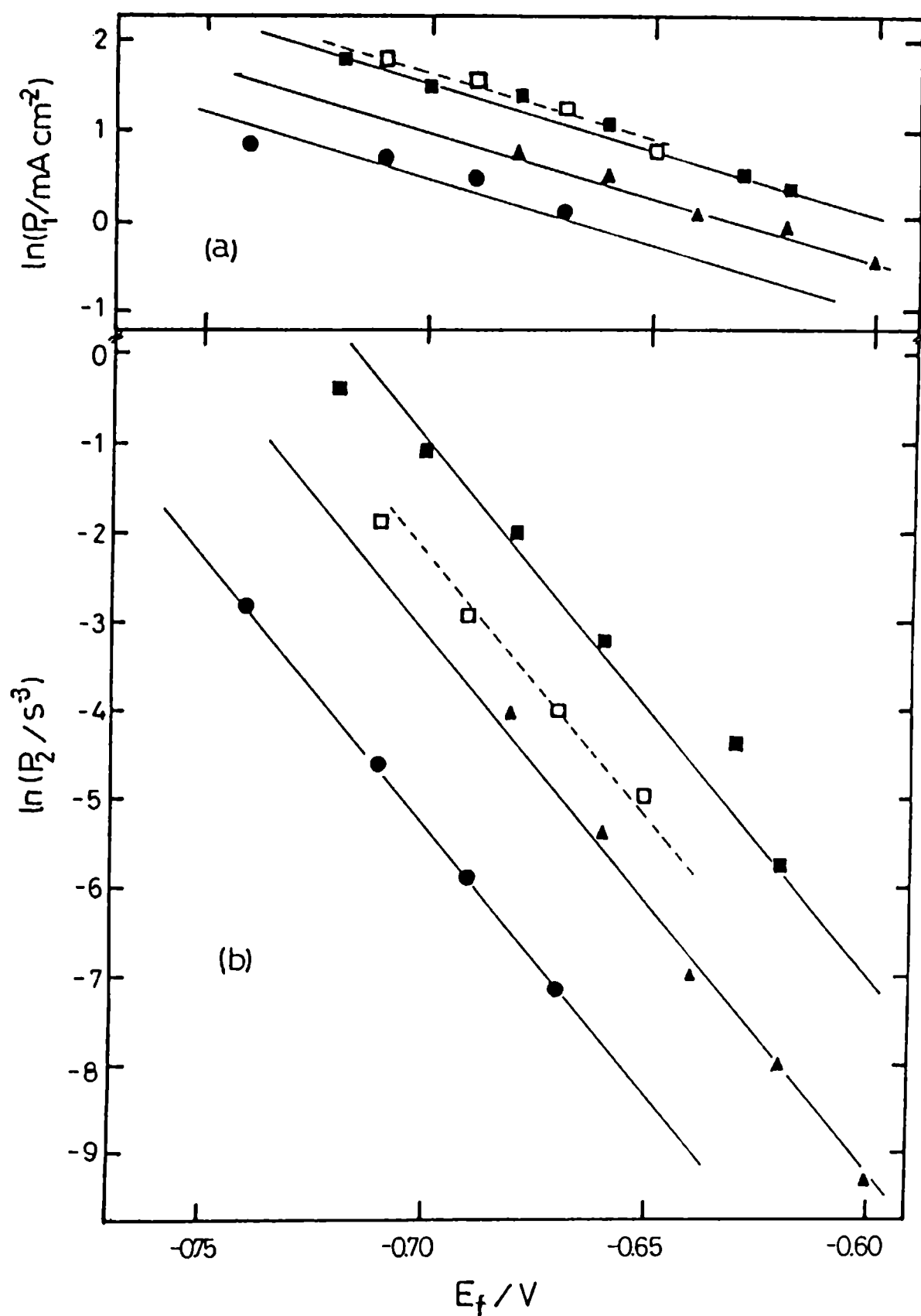


Fig. 9

Dependences of P_1 (a) and P_2 (b) on E_f . Values of P_1 and P_2 were derived from the fitting procedure by using equation (1);

$$E_{s,a} = 0.14 \text{ V}.$$

Electrolyte compositions: 0.75 M KHCO_3 +0.005 M K_2CO_3 , pH 8.3 ($\square$); 0.075 M KHCO_3 +0.0005 M K_2CO_3 , pH 8.3 ($\blacksquare$); 0.075 M KHCO_3 +0.015 M K_2CO_3 , pH 9.5 ($\blacktriangle$); 0.075 M KHCO_3 +0.15 M K_2CO_3 , pH 10.5 ($\bullet$).

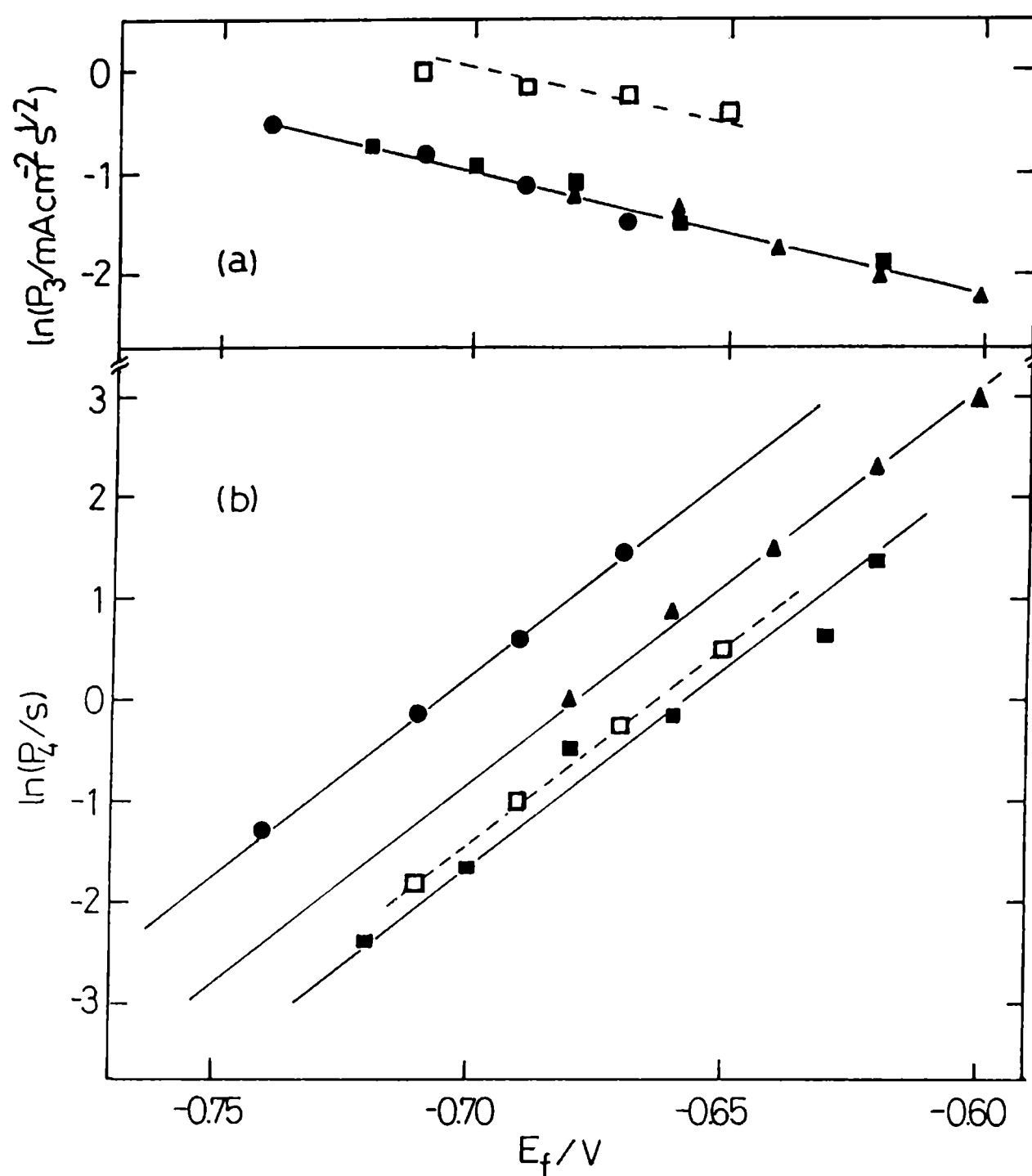


Fig. 10

Dependences of P_3 (a) and P_4 (b) on E_f . Values of P_3 and P_4 derived from the fitting procedure by using equation (1);

$$E_{s,a} = 0.14 \text{ V.}$$

Electrolyte compositions: 0.75 M $KHCO_3$ +0.005 M K_2CO_3 , pH 8.3 (□); 0.075 M $KHCO_3$ +0.0005 M K_2CO_3 , pH 8.3 (■); 0.075 M $KHCO_3$ +0.015 M K_2CO_3 , pH 9.5 (▲); 0.075 M $KHCO_3$ +0.15 M K_2CO_3 , pH 10.5 (●).

integral:

$$q_2 = \int_0^{P_4} \frac{P_3}{t^{1/2}} dt = 2 P_3 P_4^{1/2} \quad [8]$$

The values of q_2 , and accordingly the capacity values derived from q_2 (Table II) are about ten times greater than those expected from the double layer charging from $E_{s,a}$ to E_f . One can also observe (Table II) that q_T , the total charge density value, $q_T = q_1 + q_2$, agrees with those values resulting from voltammetry particularly at high v .

The precedent analysis indicate that the electroreduction of anodically formed cobalt oxide layers is a complex reaction. In principle, one should expect that the corresponding reaction mechanism is consistent with the complex electrooxidation pathway earlier advanced [6,12,13]. The anodisation of Co up to peak II* in carbonate-bicarbonate solutions yields a soluble Co(II) soluble complex ion, i.e. $\text{Co}(\text{CO}_3)_2^{2-}$, and the formation of a composite Co(II) oxide-Co(II) carbonate layer⁽⁶⁾. At potentials more positive than the potential of peak II*, the chemical dissolution rate of surface products decreases due to the formation of a Co_3O_4 -type passive layer. Once the latter has been formed, only minor amounts of soluble Co(II) species in solution can be detected through the rotating ring-disc technique during both the positive and the negative potential going scans. Therefore, the initial short range electroreduction current decay fitting the j vs. $t^{-1/2}$ plot can be associated to the diffusion controlled reversible electroreduction of Co(II) complex yielding a Co overlayer on the substrate. This conclusion is consistent with the value of $D \approx 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ derived from P_3 (Fig. 10a) and the concentration of Co(II) soluble species in the solution obtained from solubility data of Co(II) complexes in different electrolyte compositions [12]. The increase in the value of P_3 as the HCO_3^- ion concentration is increased, agrees with the fact that the concentration of Co(II) complex in solution is directly

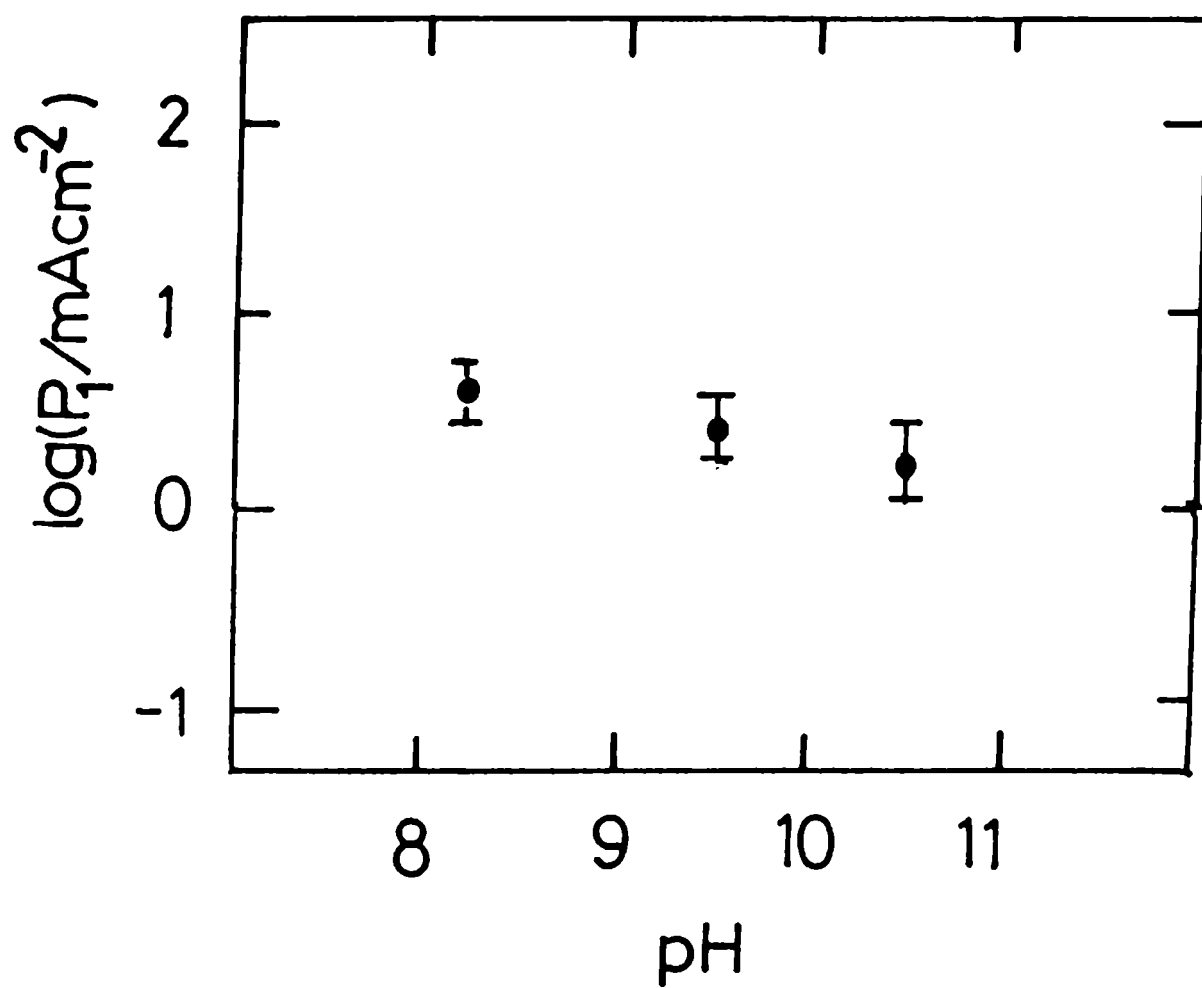


Fig. 11

Dependence of P_1 on solution pH. Data taken from Fig 9a;
 $E_f = -0.7 \text{ V}$; 0.075 M KHCO_3 .

proportional to the KHCO_3 concentration.

The long range electroreduction process which can be fitted through both equations [1] and [6], is detectable only when $E_{s,a}$ has been set sufficiently positive to accumulate a relatively thick Co(II) surface layer. The main process associated with the potentiostatic electroreduction of those thick layers should comprise a phase change such as either the conversion of Co(III) into Co(II) oxide layer, or the direct nucleation and growth of the Co overlayer from the discharge of Co(II) species, the reaction being preceded by a fast Co(III) to Co(II) conversion at the oxide layer. Accordingly, the induction time can be related to the time required to reach the threshold concentration of soluble Co(II) species at the reaction interface. Correspondingly, provided that $E_{s,a}$ exceeds the potential of peak II^{*} the greater $E_{s,a}$ the longer the time required for reaching the critical concentration of soluble Co(II) species. This is consistent with an oxide layer composition involving a Co(III)/Co(II) concentration ratio which increases with $E_{s,a}$. This description can explain the linear $\ln P_4$ vs. E_f relationship (Fig. 10b) with a slope equal to $(26 \text{ mV})^{-1}$.

Finally the residual long term portion of the electroreduction current transients which becomes E_f independent is mainly associated with the hydrogen evolution reaction on the freshly formed Co overlayer.

CONCLUSIONS

A computer aided analysis of results for the electroreduction of anodically formed cobalt oxide films allows to discriminate the mechanistic contributions related to the entire phase change process, to evaluate kinetic parameters related to the different processes, to establish phenomenological relationships, and to correlate the conclusions from the physical

model with those ones previously obtained from electrochemical kinetics. The electroreduction process fits reasonably a two stage electrochemical mechanism involving soluble Co(II) species. The latter in addition to the passivating Co oxide layer plays an important role in determining the Co overlayer produced through the electroreduction process.

ACKNOWLEDGEMENT

This research project was financially supported by the Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas and the Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CIC).

REFERENCES

- [1] Gomez Meier, H.; Vilche, J.R. and Arvia, A.J.- J. Electroanal. Chem., 134, 251, 1982.
- [2] Gomez Meier, H.; Vilche, J.R. and Arvia, A.J.- J. Electroanal. Chem., 138, 367, 1982.
- [3] Efremov, B.N.; Tarasevich, M.R.; Zakharkin, G.I. and Zhukov, S.R.- Elektrokhimiya, 14, 1504, 1978.
- [4] Boggio, R.; Carugati, A. and Trasatti, S.- J. Appl. Electrochem., 17, 828, 1987.
- [5] Gennero de Chialvo, M.R.; Kessler, T.; Visintin, A.; Triaca, W.E. and Arvia, A.J.- J. Appl. Electrochem., in press.
- [6] Gervasi, C.A; Biaggio, S.R.; Vilche, J.R and Arvia, A.J.- Corros.Sci., 29, 427, 1989.
- [7] Behl, W.K. and Toni, J.E.- J. Electroanal. Chem., 31, 63,

1971.

- [8] Sato, N. and Ohtsuka, T.- J. Electrochem. Soc., 125, 1735, 1978.
- [9] Pourbaix, M.- Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, Pergamon Press-CEBELCOR, Brussels, Oxford, pp. 322-329, 1966.
- [10] Latimer, W.M.- The Oxidation States of the Elements and Their Potentials in Aqueous Solutions, Prentice-Hall, New York, 1953.
- [11] Armstrong, R.D.; Fleischmann, M. and Thirsk, A.R.- J. Electroanal. Chem., 11, 208, 1966.
- [12] Davies, D.H and Burstein, G.T.- Corros. Sci., 20, 973, 1980.
- [13] Davies, D.H. and Burstein, G.T.- Corros. Sci., 20, 989 (1980).

THERMODYNAMICS OF TETRA-N-OCTYLTIN + HYDROCARBON SYSTEMS BY GAS-LIQUID CHROMATOGRAPHY

Castells R. C.^{*} and Castells C. B.^{**}

ABSTRACT

The activity coefficients of fifteen hydrocarbons at infinite dilution in tetra-n-octyltin were measured using gas-liquid chromatography at five temperatures between 40 and 60°C. Partial molar excess thermodynamic properties are calculated from the experimental results, and discussed within the framework of the equation of state theory of Flory and of the Ising fluid theory of Sanchez and Lacombe. Both theories result in binary mixture characteristic parameters (X_{12} and ΔP° , respectively) that decrease linearly with the temperature. The results may be interpreted by assuming that there is orientational order in pure tetra-n-octyltin and in pure n-alkanes, but not in the remaining solutes; the destruction of this order on mixing the hydrocarbons with the tin compound results in important contributions to the excess thermodynamic properties.

Keywords (Palabras clave): tetra-n-octyltin (tetra-n-octil estaño), hydrocarbon solutions (soluciones de hidrocarburos), activity coefficients (coeficientes de actividad), gas chromatography (cromatografía gaseosa), Flory theory (teoría de Flory), Sanchez - Lacombe theory (teoría de Sánchez y Lacombe), excess enthalpy (entalpía de exceso), orientational order (orden orientacional).

* Miembro de la Carrera del Investigador Científico del CONICET, Prof. Titular de la Facultad de Ciencias Exactas (UNLP) y Responsables del Área Cromatografía del CIDEPIINT.

** Becaria de perfeccionamiento de la CIC, Facultad de Ciencias Exactas (UNLP).

INTRODUCTION

The absence of very strong or specific interactions gives to non-polar fluid mixtures an appearance of simplicity that determined a large number of experimental and theoretical studies. The following contributions to their thermodynamic excess functions may be identified in accordance with the present status of de knowledge:

a) A combinatorial contribution associated with molecular size differences between the mixture components, and resulting in a positive excess entropy calculable by means of Flory's equation¹ or by the Huggins-Miller-Orr and Guggenheim approximation².

b) Volume changes occur during the mixing process due to differences in the expanded states of the two species. For non-polar mixtures the contraction of the lower density component exceeds the expansion of the higher density component, this resulting in negative contributions to the enthalpy and entropy. Although Prigogine and co-workers³ were the first to consider a "structural contribution" of this type, it became more notorious after the work of Flory and collaborators⁴, who named it the "free volume effect" or "equation of state effect". It is also taken into account in the theory of Sánchez and Lacombe⁵, founded on a model fluid characterized as a lattice that includes vacant sites (Ising fluid).

c) A positive contact interaction contribution to the excess enthalpy and entropy, that for alkane mixtures results from differences between the force fields around the methyl ends and the methylene interior segments of the chains, associated with the different proportions in which these groups participate in the molecules that constitute the mixture. Contact interactions are characterized by the parameter X_{12} in the theory of Flory, and by the parameter ΔP^* in the theory of Sánchez and Lacombe.

d) Depolarized Rayleigh scattering studies indicate that fluids constituted by long non-branched molecular chains present in the pure state short range orientational order⁶. This order is partially or totally destroyed during the mixing with molecules of more globular shape, giving rise to positive contributions both to the mixing enthalpy and entropy. Patterson and co-workers⁷ have indicated that unreasonably large force-field differences between methyl and methylene groups are required to justify the energetic effects observed during the mixing of paraffins and, on the basis of calorimetric measurements performed on carefully selected systems, have postulated the pre-eminence of order destruction processes.

e) Finally, the so-called "steric hindrance effect" or "condensation effect" occurs when rigid molecules (as 3,3 - diethylpentane) are mixed with molecules freer in motion (as an n-alkane), and results in negative contributions to the excess enthalpy, entropy and volume^{7b}. The origin of this effect is not clear yet; Patterson^{7c} has suggested that the results could be interpreted as a restriction of rotation of the freer molecules or of segments of them, similar to their adsorption onto the rigid molecules.

Delmas and co-workers have performed a sequence of studies dealing with tetraalkyltin compounds, SnR_4 , including measurements of excess heats^{8a-8e}, volumes^{8d,9} and viscosities^{8e,10} in mixtures with hydrocarbons, of heats of mixing in mixtures of tetraalkyltin compounds¹¹, and determination of thermal expansion coefficients and thermal pressure coefficients for the pure compounds¹². The molecules of the shorter members of the series ($\text{R} = \text{CH}_3$, C_2H_5 , C_3H_7 and C_4H_9) are almost spherical, and they behave as efficient order breakers when mixed with n-alkanes. Symptoms of orientational order appear when the chain length increases; this is incipient for $\text{R} = \text{C}_8\text{H}_{17}$, but notorious for $\text{R} = \text{C}_{12}\text{H}_{25}$.

Infinite dilution activity coefficients at three temperatures for a series of solutes (including hydrocarbons) in tetrabutyltin were measured by Chien and Laub¹³ using gas-liquid chromatography; this is the only recorded measurement of excess free energies for SnR_4 + hydrocarbon mixtures, and the only opportunity in which a tetraalkyltin compound has been used as the stationary phase in gas chromatography.

Fifteen tetra-n-octyltin + hydrocarbon mixtures are studied in the present paper using gas-liquid chromatography. The experimental results are discussed within the frameworks of the Flory⁴ and the Sánchez and Lacombe⁵ theories.

EXPERIMENTAL

Tetra-n-octyltin was prepared according to the method of Jones et al¹⁴ with slight modifications. A benzene solution of stannic chloride was added to a small excess of n-octylmagnesium bromide in ethyl ether; the reaction mixture was heated under steady reflux for four hours, and then allowed to stand overnight. The excess Grignard reagent was destroyed by adding saturated solution of ammonium chloride, and the organic layer was separated. The ether and benzene were removed by distillation at atmospheric pressure, and the remaining mixture was fraction-distilled under reduced pressure. A small quantity of hexadecane was thus obtained (128°C/ 3 Torr), and the final product was collected at 230°C/ 3 Torr. The refractive index ($n_D^{20} = 1.4707$, against 1.4709 in reference 15) and infrared spectrum (contrasted with spectrum N 180 K, Sadtler Research Laboratories, 1970) were used in establishing the purity of the fractionated product. Tin content, as determined by decomposition with concentrated nitric and sulphuric acids followed by reduction with nickel and titration against potassium iodate¹⁶, was 20.82% by weight (20.76% calculated). Densities (g/cm^3),

measured with a 3 mL picnometer (blowed from a 0.8 mm capillary tube, with a 4 cm stem, and carefully calibrated through the temperature interval) at twenty four temperatures between 20 and 65°C, were least squares fitted to the equation

$$d(t) = 0.97763 - 7.546 \times 10^{-4} t + 9.044 \times 10^{-9} t^2 + 6.777 \times 10^{-10} t^3 \quad (1)$$

where t is the centigrade temperature; experimental and interpolated results agreed up to the fourth decimal place. The thermal expansion coefficient at 25 °C calculated with eq (1) is $7.85 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, in excellent coincidence with the value $7.90 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ recorded in reference 12.

The hydrocarbons employed were of different origins, all of them were more than 99 per cent pure, and were used without further purification. Chromosorb W AW DMCS 60/80 was used as the solid support; the packings were prepared in rotatory evaporator, under a slow nitrogen flow, using benzene as the volatile solvent. Coated supports were packed into 0.22 cm i.d. and 1-2 m in length stainless steel tubes.

Gas-chromatographic measurements were performed on a Hewlett-Packard 5880 A instrument, equipped with a flame ionization detector and an accessory that enabled to measure the pressure at the injector. Nitrogen, at flow rates of about 20 mL.min⁻¹, was used as the carrier gas. Solutes were injected individually or in mixtures, together with a small sample of methane, by means of 10 µL Hamilton syringes, applying the headspace sampling technique. Adjusted retention times, measured between the methane and the solute peak, were used to calculate specific retention volumes, V_g , in the usual form¹⁷. The measurements were performed at 40, 45, 50, 55 and 60 °C; each solute was subjected to not less than three runs involving the five mentioned temperatures, on different days, and the measurements at each temperature were made at least in

quadruplicate. The scattering of the individual retention volumes did not exceed $\pm 0.5\%$ of the mean value.

RESULTS

The hydrocarbons activity coefficients at infinite dilution in tetra-n-octyltin and zero pressure, $\gamma_1^\infty(T,0)$, were calculated by means of the equation¹⁷

$$\ln \gamma_1^\infty(T,0) = \ln (273.15 R / V_g p_1^\circ M_2) - \\ - (B_{11} - V_1) p_1^\circ / RT + (2B_{13} - \bar{V}_1^\infty) P_o J_3^4 / RT \quad (2)$$

where R is the gas constant, T the column temperature, M_2 the stationary phase molecular weight, p_1° and V_1 are the solute vapor pressure and molar volume at T , respectively, 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 inlet (P_1) and outlet (P_o) pressures:

$$J_3^4 = (3/4) [(P_1/P_o)^4 - 1] / [(P_1/P_o)^3 - 1] \quad (3)$$

Antoine equation, with the constants given in Dreisbach's compilation¹⁸, was used to calculate p_1° ; molar volumes were calculated using the density data given by Orwoll and Flory^{4d} and by Dreisbach¹⁸. B_{11} and B_{13} were computed by means of the corresponding states equation of McGlashan and Potter¹⁹; critical constants were taken from reference 20. The results have been gathered in Table I.

Although the measurements were extended over a temperature interval of only 20°C , some of the plots of $\ln \gamma_1^\infty(T,0)$ against $1/T$ were decidedly non linear. Therefore, the activity coefficients were fitted to the following Taylor series expansion

Table I

**Infinite dilution activity
coefficients of hydrocarbons in
tetra-n-octyltin at several temperatures.**

SOLUTE	TEMPERATURE / °C				
	40	45	50	55	60
n-pentane	0.575	0.574	0.575	0.575	0.577
n-hexane	0.600	0.598	0.598	0.599	0.600
2,2-dimethylbutane	0.612	0.611	0.610	0.609	0.609
n-heptane	0.627	0.626	0.626	0.625	0.625
3-methylhexane	0.618	0.617	0.616	0.616	0.615
2,3-dimethylpentane	0.589	0.589	0.588	0.587	0.587
n-octane	0.655	0.651	0.649	0.648	0.647
2-methylheptane	0.666	0.665	0.664	0.664	0.662
2,2,4-trimethylpentane	0.675	0.671	0.671	0.670	0.670
2,3,4-trimethylpentane	0.611	0.609	0.609	0.607	0.606
n-nonane	0.694	0.690	0.688	0.684	0.682
cyclohexane	0.468	0.465	0.464	0.463	0.462
benzene	0.594	0.583	0.575	0.569	0.562
toluene	0.591	0.585	0.579	0.574	0.569
ethylbenzene	0.649	0.641	0.634	0.628	0.622

Table II

**Partial Molar Excess Thermodynamic
Properties at $\theta = 323.15$ K**

SOLUTE	$-G_1^{E,\infty} \pm s$	$H_1^{E,\infty} \pm s$	$-Cp_1^{E,\infty} \pm s$
	J/mol	J/mol	J/K.mol
n-pentane	1489. $\pm$ 1.7	-158. $\pm$ 49.	44. $\pm$ 18.
n-hexane	1382. $\pm$ 1.3	-39. $\pm$ 39.	59. $\pm$ 13.
2,2-dimethylbutane	1328. $\pm$ 0.8	225. $\pm$ 22.	15. $\pm$ 7.5
n-heptane	1259. $\pm$ 0.6	139. $\pm$ 27.	---
3-methylhexane	1300. $\pm$ 0.6	197. $\pm$ 27.	---
2,3-dimethylpentane	1427. $\pm$ 0.7	177. $\pm$ 34.	---
n-octane	1182. $\pm$ 1.2	498. $\pm$ 35.	50. $\pm$ 12.
2-methylheptane	1100. $\pm$ 0.9	235. $\pm$ 41.	---
2,2,4-trimethylpentane	1074. $\pm$ 2.4	275. $\pm$ 71.	50. $\pm$ 24.
2,3,4-trimethylpentane	1335. $\pm$ 1.0	342. $\pm$ 47.	---
n-nonane	1007. $\pm$ 1.0	757. $\pm$ 47.	---
cyclohexane	2064. $\pm$ 1.9	516. $\pm$ 55.	40. $\pm$ 18.
benzene	1486. $\pm$ 2.8	2332. $\pm$ 82.	65. $\pm$ 28.
toluene	1467. $\pm$ 0.5	1644. $\pm$ 16.	12. $\pm$ 5.4
ethylbenzene	1224. $\pm$ 0.6	1826. $\pm$ 19.	24. $\pm$ 6.3
s: standard deviation			

$$\begin{aligned}
G_1^{E,\infty}(T)/T &= R \ln \gamma_1^{\infty}(T,0) = G_1^{E,\infty}(\theta) / \theta + \\
&+ H_1^{E,\infty}(\theta) \left[(1/T) - (1/\theta) \right] + \\
&+ Cp_1^{E,\infty}(\theta) \left[1 - (\theta/T) + \ln(\theta/T) \right] + \dots \quad (4)
\end{aligned}$$

by applying the method of Clarke and Glew²¹. θ in eq. (4) is some reference temperature, and all the thermodynamic functions are partial molar excess quantities for the solute at infinite dilution.

The results of the regression analysis have been summarized in Table II. The t-test was used to estimate the statistical significance of $Cp_1^{E,\infty}(\theta)$, this parameter being given only in those cases where the probability that it differs from zero purely by chance is smaller than 20%. The remaining solutes displayed a linear relationship between $\ln \gamma_1^{\infty}(T,0)$ and $1/T$, and a temperature independent interval was assumed for them. The analysis cannot be extended with only five experimental points, even when each of them represents the mean of several determinations, and the excess heat capacities should be treated as very rough estimates.

DISCUSSION

The alkanes heats of mixing have been plotted against the number of carbon atoms, N , in Fig. 1; the straight line was drawn through the n -alkane (n - C_N) points. There is a linear increase for the heats of mixing of n - C_N with N , in parallel with the trend postulated for the orientational order; this behavior resembles that observed for the systems n - C_N + $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ + $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ and + $\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$ ^{8a}. The heats of mixing for the branched alkanes (br - C_N) are positive, relatively high and not very different values; this could be attributed to the existence of orientational order in $\text{Sn}(\text{C}_8\text{H}_{17})_4$. The heats of mixing with br - C_N

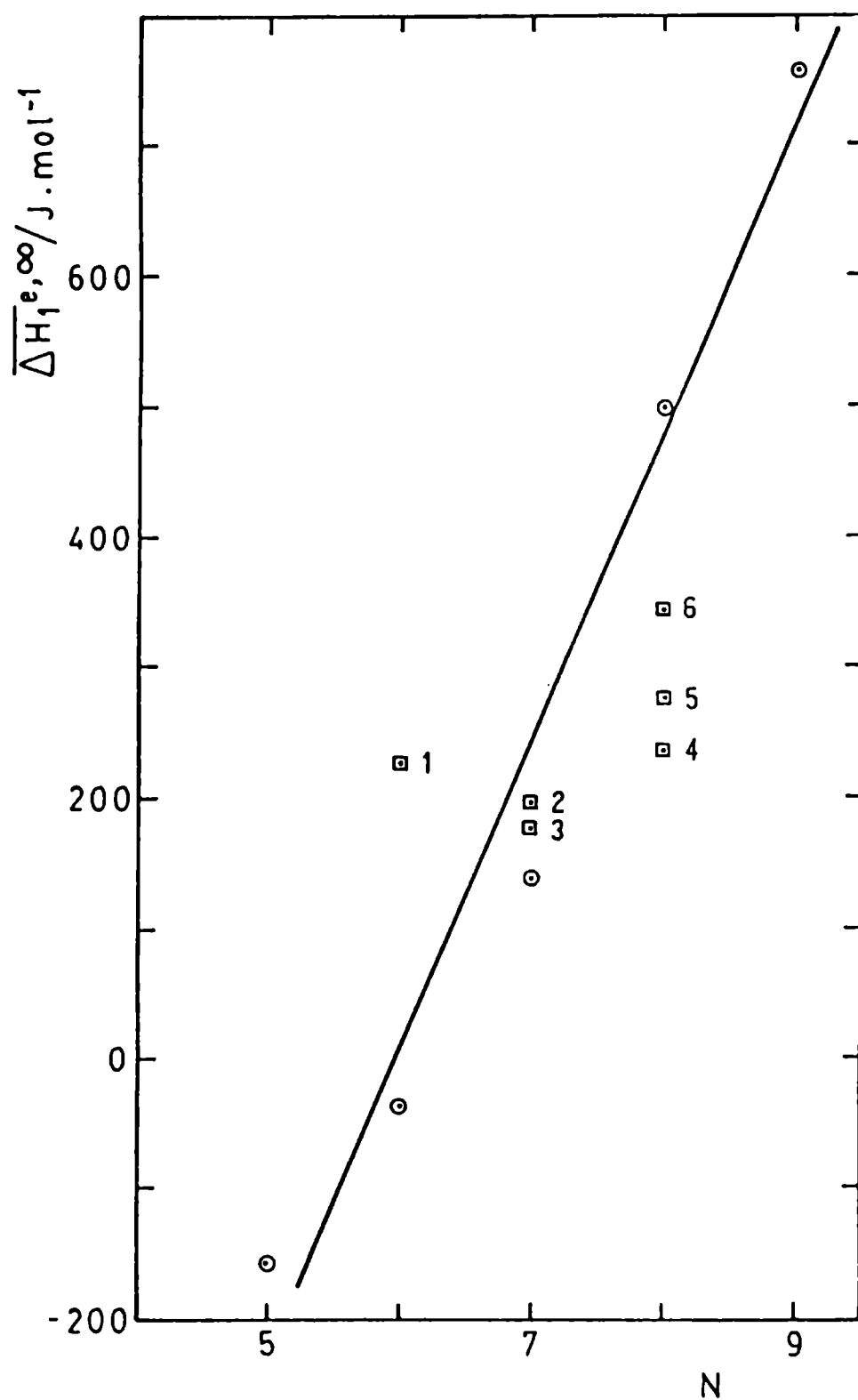


Fig. 1

Partial molar excess enthalpy at 50°C and infinite dilution of alkanes in $\text{Sn}(\text{C}_{8}\text{H}_{17})_4$.

○ : n-alkanes; □ : br-alkanes (1: 2,2-dimethylbutane; 2: 3-methylhexane; 3: 2,3-dimethylpentane; 4: 2-methylheptane; 5: 2,2,4-trimethylpentane; 6: 2,3,4-trimethylpentane).

Table III

Results of regresion against temperature
of mixture parameters X_{12} and ΔP^* .

SOLUTE	$X_{12} = X_{12}^{\dagger} - Q_{12} T \tilde{v}_2$			$\Delta P^* = \Delta P^{\dagger} - QT/\tilde{\rho}_2$		
	$X_{12}^{\dagger}$	$Q_{12} \times 10^3$	-r	$\Delta P^{\dagger}$	$Q \times 10^3$	-r
	J/cm ³	J/K.cm ³		J/cm ³	J/K.cm ³	
n-pentane	5.80	3.68	0.864	7.43	6.26	0.912
n-hexane	5.19	6.88	0.915	5.80	6.83	0.908
2,2-dimethylbutane	7.19	11.26	0.997	8.18	12.74	0.999
n-heptane	4.91	7.82	0.990	5.38	8.89	0.995
3-methylhexane	4.82	6.77	0.998	5.78	10.57	0.997
2,3-dimethylpentane	4.92	10.28	0.996	5.28	10.68	0.992
n-octane	6.63	13.87	0.987	6.53	14.51	0.989
2-methylheptane	4.30	6.07	0.997	4.93	9.25	0.986
2,2,4-trimethylpentane	5.21	9.16	0.961	5.11	8.80	0.958
2,3,4-trimethylpentane	5.21	11.97	0.995	5.26	12.82	0.993
n-nonane	7.44	15.82	0.997	7.06	16.44	0.997
cyclohexane	10.32	22.30	0.990	8.83	17.02	0.985
benzene	38.03	45.24	0.989	30.80	35.62	0.985
toluene	21.37	22.52	0.999	17.84	19.88	0.999
ethylbenzene	19.96	24.53	0.999	16.54	21.98	0.998
r:correlation coefficient						

are larger than those with $n\text{-C}_N$ for $N = 6$, almost coincident for $N = 7$, and smaller for $N = 8$; since there are only small differences between the free volume contributions for alkanes with the same number of carbon atoms, this behavior is suggesting that contact interactions do not play an important role in these systems. The data could be tentatively explained on the basis of the existence of orientational order both in the $n\text{-C}_N$ and in $\text{Sn}(\text{C}_8\text{H}_{17})_4$. A substantial increase in the heats of mixing is observed when aromatic hydrocarbons are considered, attributable in principle to important contact interaction contributions and to the destruction of the orientational order in the tin compound.

Prigogine-Flory theory⁴

The reduction parameters (asterisk) were calculated by means of the equations

$$\tilde{v}_1 = v_1 / v_1^* = \{1 + \alpha_1 T / 3(1 + \alpha_1 T)\}^3 \quad (5a)$$

$$\tilde{T}_1 = T/T_1^* = (\tilde{v}_1^{1/3} - 1) / \tilde{v}_1^{4/3} \quad (5b)$$

$$\tilde{p}_1 = p/p_1^* = p / \gamma_1 \tilde{v}_1^2 \quad (5c)$$

using molar volumes (v_1), thermal expansion coefficients (α_1) and thermal pressure coefficients (γ_1) at 20°C , taken from references 4d, 22 and 23. Density data for our experimental temperature range are available from many sources^{4d,18}. The hydrocarbons reduction parameters can be read on Table IV; those for $\text{Sn}(\text{C}_8\text{H}_{17})_4$ were computed from the value of α at 20°C calculated with eq. (1).

The equation of Flory for the solute partial molar excess free energy at infinite dilution and zero pressure is:

Tabla IV

Flory and Sánchez-Lacombe Molecular Parameters

SOLUTE	Flory			Sanchez-Lacombe		
	V^*	P^*	T^*	ρ^*	P^*	T^*
	cm^3/mol	atm	K	g/cm^3	atm	K
n-pentane	85.5	4093	4178	0.758	3029	442
n-hexane	99.5	4395	4430	0.779	3085	459
2,2-dimethylbutane	100.0	3741	4318	0.773	2680	456
n-heptane	113.5	4310	4832	0.798	3127	472
3-methylhexane	113.4	4062	4885	0.801	3017	471
2,3-dimethylpentane	112.0	4233	4675	0.806	2945	479
n-octane	127.6	4367	4806	0.809	3158	481
2-methylheptane	128.6	4060	4827	0.807	3013	478
2,2,4-trimethylpentane	128.7	3851	4719	0.800	2628	481
2,3,4-trimethylpentane	125.2	4233	4879	0.826	2930	488
n-nonane	141.6	4420	4957	0.821	3193	488
cyclohexane	84.2	5377	4710	0.890	3667	501
benzene	69.1	6263	4686	1.000	4538	507
toluene	84.5	5505	5008	0.973	4179	525
ethylbenzene	98.3	5383	5173	0.969	4020	530
$\text{Sn}(\text{C}_{17}\text{H}_{34})_4$	495.5	---	5998	1.042	2494	577

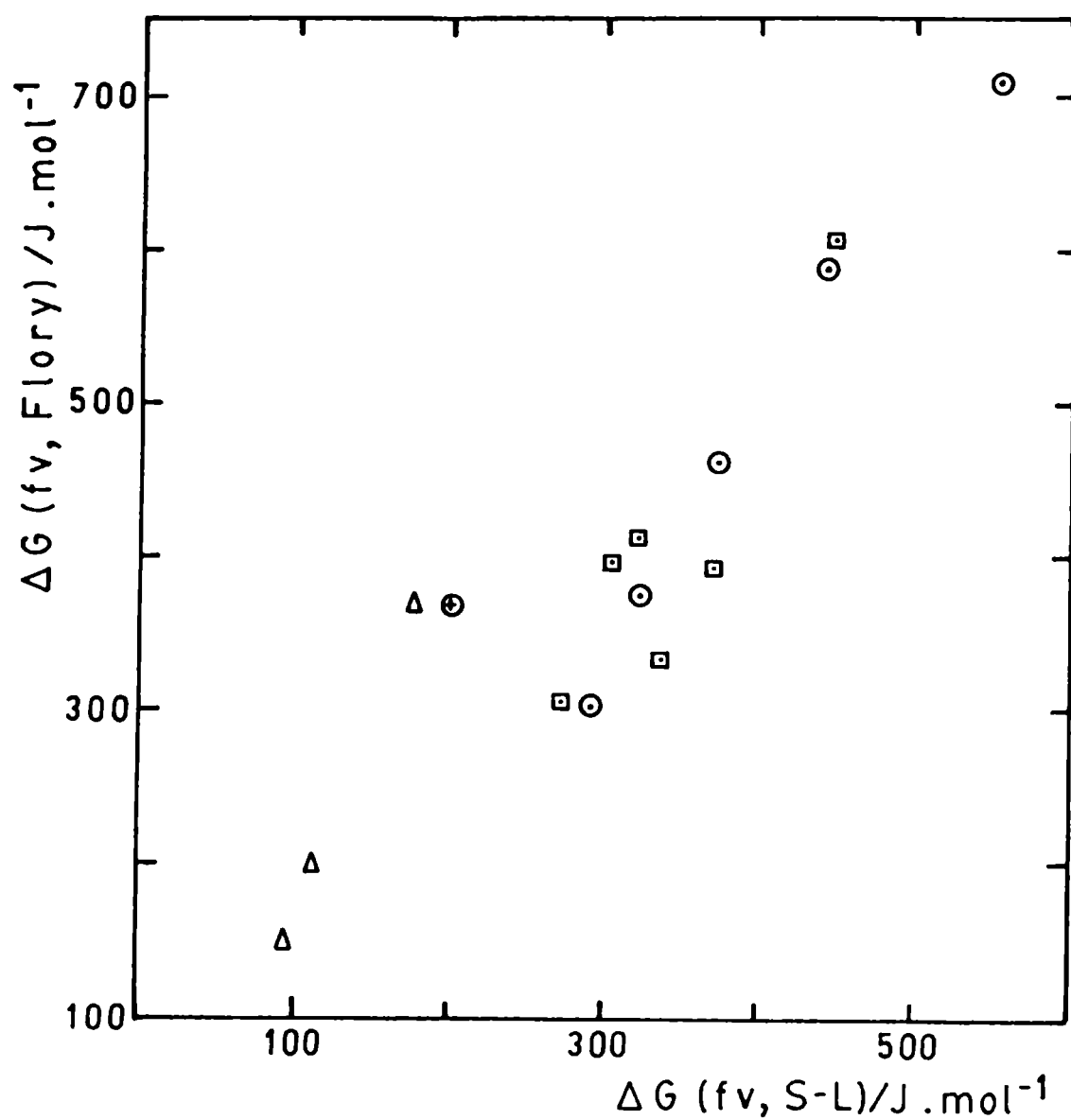


Fig. 2

Free volume contribution to the partial molar excess free energy at infinite dilution in the theory of Flory (eq. 6c), against the prediction for the same property in the theory of Sanchez and Lacombe (eq. 11c).

O: n-alkanes; $\square$: br-alkanes; O: cyclohexane; Δ : aromatics.

$$G_1^{E,\infty} = \Delta G(\text{comb}, F) + \Delta G(\text{fv}, F) + \Delta G(\text{chem}, F) \quad (6a)$$

$$\Delta G(\text{comb}, F) = RT \left[\ln (V_1^*/V_2^*) + 1 - (V_1^*/V_2^*) \right] \quad (6b)$$

$$\Delta G(\text{fv}, F) = p_1^* V_1^* \left\{ 3 \tilde{T}_1 \ln \left[(\tilde{v}_1^{1/3} - 1) / (\tilde{v}_2^{1/3} - 1) \right] + \right. \\ \left. + (1/\tilde{v}_1) - (1/\tilde{v}_2) \right\} \quad (6c)$$

$$\Delta G(\text{chem}, F) = V_1^* X_{12} / \tilde{v}_2 \quad (6d)$$

$\Delta G(\text{comb}, F)$ is the combinatorial contribution, expressed in terms of the "hard core molar volume" instead of molar volumes and $\Delta G(\text{fv}, F)$ is the free volume contribution. Within the context of the original theory, $\Delta G(\text{chem}, F)$ was attributed exclusively to differences in the molecular force fields; more recent works^{8,8} have assumed that the only parameter characteristic of the binary mixture, X_{12} , somehow reflects all the effects described under c., d. and e. in the Introduction to the present paper. From equations (6),

$$H_1^{E,\infty} = \Delta H(\text{fv}, F) + \Delta H(\text{chem}, F) \quad (7a)$$

$$\Delta H(\text{fv}, F) = p_1^* V_1^* \left\{ \alpha_2 T (\tilde{T}_1 - \tilde{T}_2) / \tilde{v}_2 \tilde{T}_2 + 1/\tilde{v}_1 - 1/\tilde{v}_2 \right\} \quad (7b)$$

$$\Delta H(\text{chem}, F) = V_1^* X_{12} (1 + \alpha_2 T) / \tilde{v}_2 \quad (7c)$$

On calculating X_{12} from the activity coefficients it has been found out that:

1) X_{12} is a decreasing function of the temperature for all the systems studied in this paper. A temperature independent X_{12} could be expected if it were originated exclusively in contact

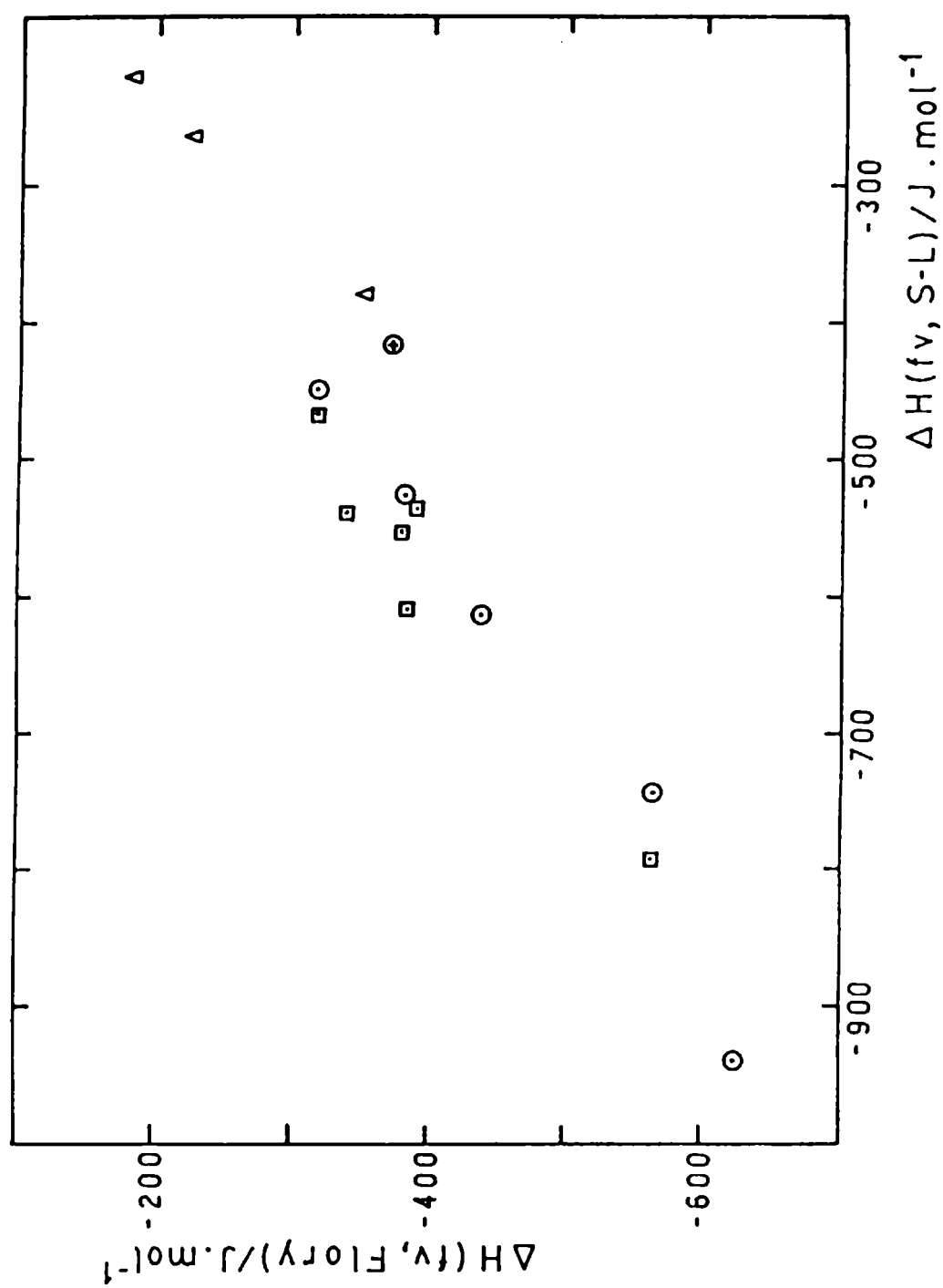


Fig. 3

Predicted values of the free volume contribution to the partial molar excess enthalpy at infinite dilution in the theory of Flory (eq. 7b) against the prediction for the same property in the theory of Sanchez and Lacombe (eq. 12b). For the symbols, consult

Figure 2.

interactions; the observed behavior is consistent with a decrease in orientational order when the temperature increases.

2) The heats of mixing calculated by using these X_{12} values in conjunction with equations (7) are negative for all the mixtures of tetra-n-octyltin with alkanes and with cyclohexane; the results calculated for aromatics are positive but markedly lower than the experimental values. In the course of a study on mixtures of n-hexane, 2,2-dimethylbutane and cyclohexane with a series of hexadecane isomers, Barbe and Patterson^{8d} found out that the X_{12} parameters obtained by fitting to experimental heats of mixing were always larger than those obtained by fitting to excess free energies. Some years before Orwoll and Flory^{4d} had verified that experimental excess free energies for n-alkanes mixtures were smaller than those calculated using X_{12} parameters obtained from calorimeter measurements.

In order to improve their predictions of chemical potentials Flory and co-workers introduced a second adjustable parameter for the binary mixture, Q_{12} . The proposed modification consists in making in eq (6d) the substitution

$$X_{12} = X_{12}^{\dagger} - Q_{12} \tilde{v}_2 T \quad (8)$$

where $X_{12}^{\dagger}$ and Q_{12} , with enthalpic and entropic connotations respectively, are both temperature independent. $X_{12}^{\dagger}$ substitutes to X_{12} in eq (7c).

$X_{12}^{\dagger}$ and Q_{12} parameters, obtained by fitting X_{12} values to eq (8), can be read on Table III. No negative parameter has been obtained, and the correlation coefficients indicate that (with the exceptions of n-pentane and n-hexane) the experimental results are satisfactorily interpreted by eq (8). The temperature dependence of X_{12} for two representative solutes is shown in Fig. 4 - 5. Experimental heats of mixing differ from those calculated using $X_{12}^{\dagger}$ in less than 5% for the alkanes and in less

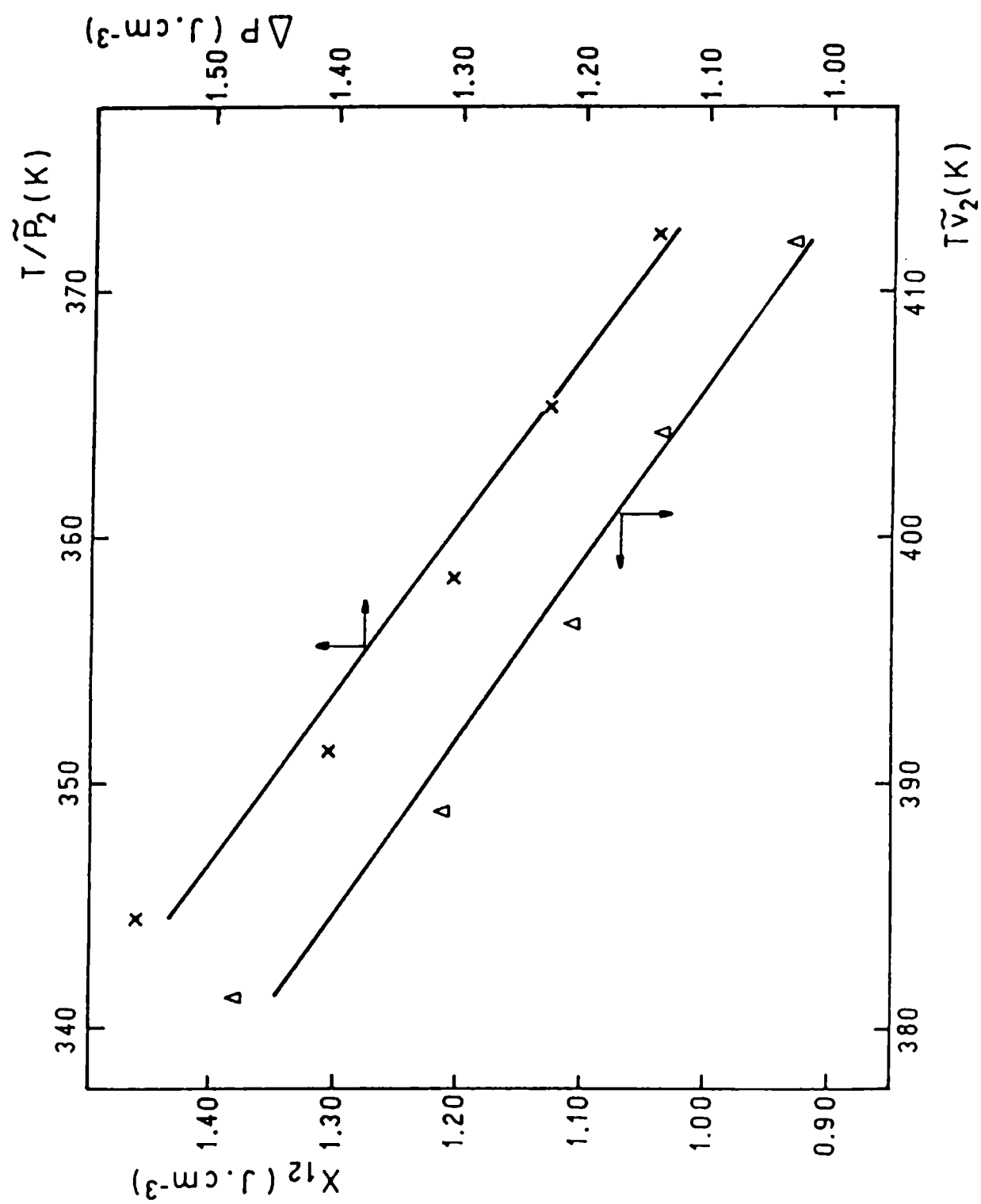


Fig. 4
Plots of X_{12} against $T/\tilde{\rho}_2$ and of ΔP^* against $T/\tilde{\rho}_2$ for octane.

than 1% for the aromatics; the exceptions are n-pentane, n-hexane and 2,2-dimethylbutane, whose differences amount up to 20%, these being the three solutes with smaller retention volumes within the studied group (and therefore with the larger experimental errors).

Sánchez-Lacombe theory⁵

The theory is founded on a lattice model description of a fluid; the main difference from classic Flory theory¹ is that the lattice is allowed to have vacant sites or "holes". Each molecule occupies r lattice sites, corresponding to a rv^* close-packed molecular volume. The state equation for such a fluid is

$$\tilde{\rho}^2 + \tilde{P} + \tilde{T} [\ln (1 - \tilde{\rho}) + (1 - 1/r)\tilde{\rho}] = 0 \quad (9)$$

when $\tilde{\rho}$, $\tilde{P}$ and $\tilde{T}$ are the reduced density, pressure and temperature, defined by Sánchez and Lacombe as

$$\tilde{P} = p / P^* P^* = \epsilon^* / v^* \quad (10b)$$

$$\tilde{T} = T / T^* T^* = \epsilon^* / k \quad (10c)$$

where k is the Boltzmann constant and ϵ^* is the interaction energy between two adjacent molecular segments.

A pure fluid is characterized by three parameters: ρ^* , P^* and T^* , or equivalently ϵ^* , r and v^* . From the several alternatives proposed by Sánchez and Lacombe for their determination, that based on the use of the heats of vaporization and the liquid and vapor densities at a given temperature^{5c} was chosen for the hydrocarbons in the present paper, using data at 25°C taken from Dreisbach¹⁸. Since no reliable vapor pressure or heat of vaporization data are available for tetra-n-octyltin, its molecular parameters were determined by fitting liquid density data at atmospheric pressure ($\tilde{P} \approx 0$) to the state equation by a

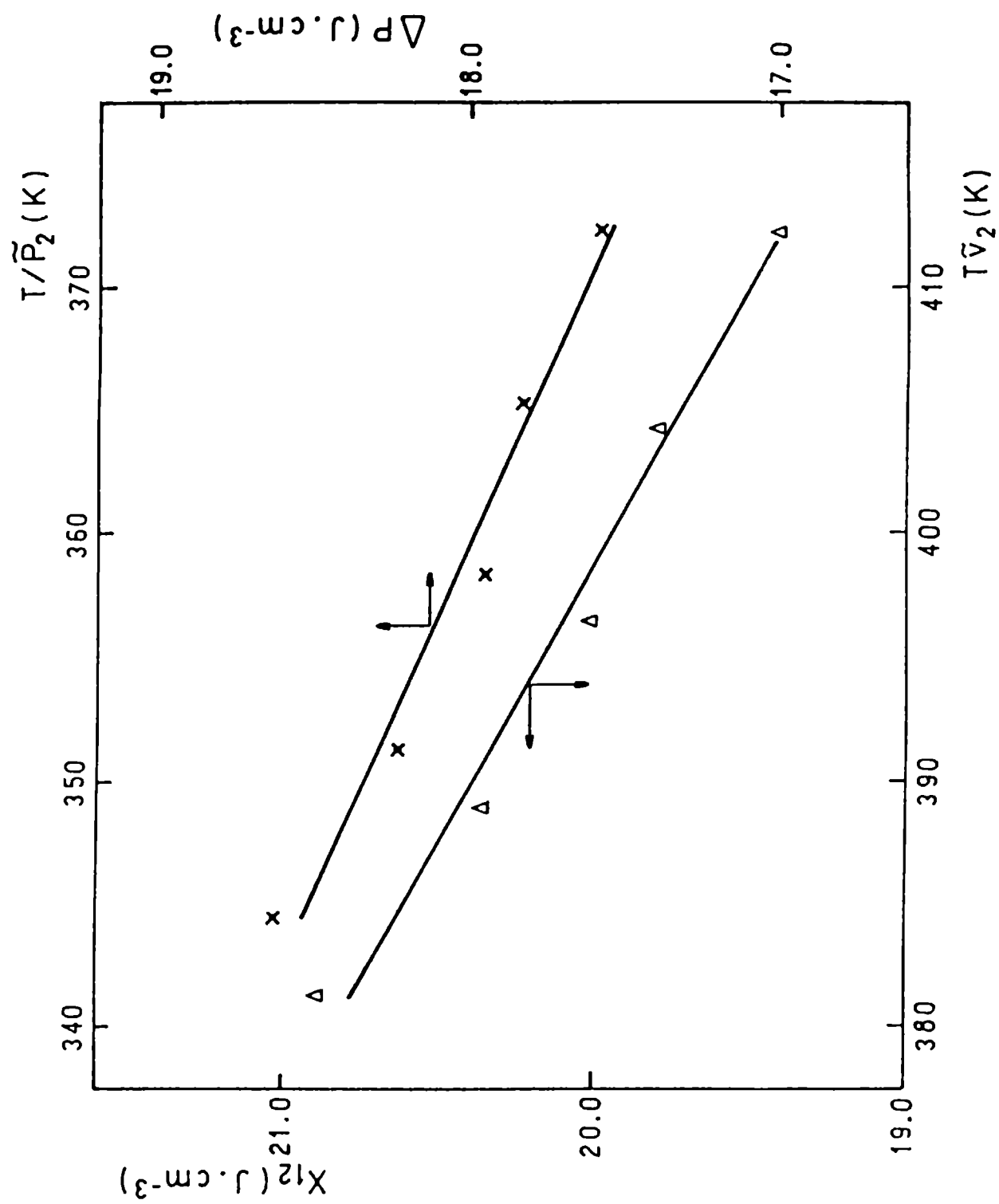


Fig. 5
Plots of X_{12} against $T\tilde{V}_2$ and of ΔP^* against $T/\tilde{\rho}_2$ for benzene.

non-linear adjustment method. The results can be read on Table IV; there are some small differences with the values given in the original paper^{5a}, but they do not affect the conclusions resulting from the application of the model to the mixtures studied in the present paper.

The equations of Sánchez and Lacombe for the excess partial molar properties at infinite dilution are:

$$G_1^{E,\infty} = \Delta G(\text{comb}, \text{SL}) + \Delta G(\text{fv}, \text{SL}) + \Delta G(\text{chem}, \text{SL}) \quad (11a)$$

$$\Delta G(\text{comb}, \text{SL}) = RT \left[\ln (r_1 v_1^* / r_2 v_2^*) + 1 - (r_1 v_1^* / r_2 v_2^*) \right] \quad (11b)$$

$$\begin{aligned} \Delta G(\text{fv}, \text{SL}) = RT r_1 \left[(\tilde{\rho}_1 - \tilde{\rho}_2) / \tilde{T}_1 + (\tilde{v}_2 - 1) \ln (1 - \tilde{\rho}_2) - \right. \\ \left. - (\tilde{v}_1 - 1) \ln (1 - \tilde{\rho}_1) + (1/r_1) \ln (\tilde{\rho}_2 / \tilde{\rho}_1) \right] \end{aligned} \quad (11c)$$

$$\Delta G(\text{chem}, \text{SL}) = r_1 v_1^* \tilde{\rho}_2 \Delta P^* \quad (11d)$$

$$H_1^{E,\infty} = \Delta H(\text{fv}, \text{SL}) + \Delta H(\text{chem}, \text{SL}) \quad (12a)$$

$$\begin{aligned} \Delta H(\text{fv}, \text{SL}) = R r_1 \left\{ T_1^* \left[\tilde{\rho}_1 - \tilde{\rho}_2 - T(\alpha_1 \tilde{\rho}_1 - \alpha_2 \tilde{\rho}_2) \right] + \right. \\ \left. + T^2 \left[(\alpha_1 / \tilde{\rho}_1) \ln (1 - \tilde{\rho}_1) - (\alpha_2 / \tilde{\rho}_2) \ln (1 - \tilde{\rho}_2) + \right. \right. \\ \left. \left. + (\alpha_1 - \alpha_2) (1 - 1/r_1) \right] \right\} \end{aligned} \quad (12b)$$

ΔP^* is the only parameter characteristic of the binary mixture; it is defined as $\Delta P^* = P_1^* + P_2^* - 2 \xi (P_1^* P_2^*)^{1/2}$, where ξ is a dimensionless parameter which measures the deviations from the geometric mean. Making $r_1 v_1^* = V_1^*$ and $\tilde{\rho}_1 = 1/\tilde{v}_1$ in equations (11b), (11d) and (12c), expressions for the combinatorial and chemical contributions are obtained that are coincident with those of the Flory theory, with ΔP^* playing a role equivalent to that of X_{12} . Furthermore, since both theories give values almost coincident for the quotients between the solute and the solvent hard core

volumes, V_1^*/V_2^* there is a coincidence between the combinatorial excess free energy values.

Sánchez and Lacombe expressions for the free volume contributions to the excess free energy and to the excess enthalpy are however markedly different from those of Flory. Values for $\Delta G(fv)$ and for $\Delta H(fv)$ resulting from both theories are compared in Fig. 2 - 3, respectively. Both plots display non negligible dispersions, attributable to a combination of inadequacies of the state equations and the combining rules, to approximations in the estimation of molecular parameters and to errors in the physical properties. However, there is a significant correlation between both pairs of values, with the Flory theory resulting in more positive values of $\Delta G(fv)$ and less negative values of $\Delta H(fv)$ than the Sánchez and Lacombe theory. Since the chemical contributions are obtained by subtracting the free volume contributions from the experimental data, the results for both theories are different in spite of the coincidence between equations (6d) and (11d) on one side, and between equations (7c) and (12c) on the other.

As to the rest, the conclusions are analogous to those obtained by applying the theory of Flory: 1) ΔP^* decrease when the temperature increase; 2) the heats of mixing calculated using ΔP^* are markedly lower than the experimental results; 3) if ΔP^* is treated analogously to X_{12} , and a temperature dependence parameter Q is introduced, an expression similar to eq. (8) is obtained:

$$\Delta P^* = \Delta P^\dagger - Q T / \tilde{\rho}_2 \quad (13)$$

The results that appear in Table III are obtained by fitting the experimental data to eq. (13). The worst regressions are those corresponding to n-pentane and to n-hexane (as it was for X_{12}), with eq. (13) interpreting satisfactorily the data for the remaining solutes. Representative data have been plotted in Fig. 4 - 5.

CONCLUSION

Some years ago, in a note to a paper, Barbe and Patterson^{8d} pointed out that to treat X_{12} as a temperature dependent parameter is "an empirical way of dealing with orientational order within the framework of the present Prigogine-Flory theory". The mixture theory is obtained from the pure component theory by applying combination rules based on the random mixing assumption and, as mentioned above, Patterson and co-workers have presented plentiful evidence pointing to the importance of orientational order in mixtures of non-polar fluids. In the opinion of Sánchez and Lacombe, whose theory was founded on assumptions that are very similar to those used in the Prigogine-Flory theory, the mean field approximation is the most important imperfection of their model^{5b}. Notwithstanding these unobjectionable criticisms, at the present time both theories remain as the best available tools to advance in the understanding of this type of mixtures.

It has been mentioned above that the predicted free volume contributions are different, and that the mixture parameters (X_{12} or ΔP^*) must be treated as functions of the temperature. In spite of the differences in their origins, $X_{12}^\dagger$ and $\Delta P^\dagger$ are surprisingly alike: the mean of the quotients $\Delta P^\dagger/X_{12}^\dagger$ for our sample of fifteen systems is 1.02, and its standard deviation is 0.14.

An explanation of our results can be attempted on the basis of the existence of orientational order both in the n-alkanes and in tetra-n-octyltin. The most important effects of this order on the excess properties should be detected at infinite dilution, because under this condition the hydrocarbon molecules shall be totally isolated (and therefore in the most disordered state), and because the first hydrocarbon molecules to get into solution shall find the stationary phase in its most ordered state,

promoting the largest destruction.

On dissolving a normal alkane, both the disorder that this process generates between its own molecules and the order destruction that is promoted in the solvent have to be considered. It would be reasonable to expect a monotonous increase of $X_{12}^\dagger$ and of $\Delta P^\dagger$ as the solute chain length increase, but both parameters display a minimum for n-heptane. This minimum is most probably a consequence of an overestimation of the free volume contribution to the heat of mixing for systems whose components have a large difference in their expanded state (i.e., for n-pentane and n-hexane; this effect has already been observed in solutions of polybutene in alkanes²⁴).

When the behaviors of normal and branched alkanes with the same number of carbon atoms are compared it has to be considered that although the branched molecule is expected to be a more efficient destroyer of the solvent order, its dissolution does not involve contributions originated in the destruction of its own order (considered as non-extant). Since the n-alkanes orientational order increases with the chain length, it can be predicted that the relation $X_{12}^\dagger(\text{br-C}_N) > X_{12}^\dagger(\text{n-C}_N)$ holds for small N, and the opposite for larger size molecules. Corroborating this prediction, the data in Table III indicate that $X_{12}^\dagger$ is larger for 2,2-dimethylbutane than for n-hexane, than the three branched octanes show a smaller $X_{12}^\dagger$ than n-octane, and that the values are almost coincident for all the isomeric heptanes; the values of $\Delta P^\dagger$ show the same trends.

There is a strong structural similarity between 3,3 - diethylpentane and the tetraalkyltins, and Delmas and co-workers⁸ have investigated the existence of steric hindrance effects in mixing of SnR_4 compounds with hydrocarbons. The heats of mixing of most of the hydrocarbons with $\text{Sn}(\text{C}_3\text{H}_7)_4$ are surprisingly low, only a little higher with $\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$, and increase markedly both for lighter and heavier tetraalkyl compounds. The authors

concluded that this behavior was a manifestation of steric hindrance, that was most effective for $\text{Sn}(\text{C}_3\text{H}_7)_4$ and for $\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$. The effect disappears when the chain length increases, probably because the hydrocarbons do not reach the sterically hindered part of the SnR_4 molecule, and is expected to be null for $\text{R} = \text{C}_8\text{H}_{17}$.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was sponsored by CONICET (Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas) and by CICPBA (Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires). C.B.M. Castells acknowledges CICPBA for a fellowship. The authors thank the advice of Prof. Dr. Rodolfo Bravo during the synthesis of the stationary phase.

REFERENCES

- [1] Flory, P. J. J. - *Chem. Phys.*, **12**, 425, 1944.
- [2] Guggenheim, E. A. - *Mixtures*; Oxford University Press: London; Chapters 10-12, 1952.
- [3] Prigogine, I. (with the collaboration of V. Mathot and A. Bellemans). - "The molecular Theory of Solutions"; North Holland: Amsterdam; Chapter 16 and 17, 1957.
- [4] (a) Flory, P. J.; Orwoll, R. A.; Vrij, A. J. - *Amer. Chem. Soc.*, **86**, 3507, 3515, 1964; (b) Flory, P. J. - *ibid*, **87**, 1833, 1965; (c) Abe, A.; Flory, P. J. - *ibid*, **87**, 1838, 1965; (d) Orwoll, R. A.; Flory, P. J. - *ibid*, **89**, 6814, 6822, 1967; (e) Elchinger, B. E.; Flory, P. J. - *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 2035, 1968.
- [5] (a) Sánchez, I.; Lacombe, R. H. J. - *Phys. Chem.*, **80**, 2352, 1978; (b) Lacombe, R. H.; Sánchez, I. - *ibid*, **80**, 2568, 1978; (c) Sánchez, I.; Lacombe, R. H. - *Macromolecules*, **11**, 1145, 1978.
- [6] Bothorel, P.; Clement, C; Maraval, P. - *Compt. Rend.*, **264**, 658, 1967.

- [7] (a) Lam, V. T.; Picker, P.; Patterson, D.; Tancrede, P. J. - **Chem. Soc. Faraday Trans. II**, 70, 1465, 1974; (b) Tancrede, P.; Bothorel, P.; de Saint-Romain, P.; Patterson, D. - *ibid*, 73, 15, 1977; (c) Tancrede, P.; Patterson, D.; Bothorel, P. - *ibid*, 73, 29, 1977; (d) Barbe, M.; Patterson, D. J. - **Phys. Chem.**, 82, 40, 1978; (e) Barbe, M.; Patterson, D. J. - **Solution Chem.**, 9, 753, 1980.
- [8] (a) Delmas, G.; Turrel, S. J. - **Chem. Soc. Faraday Trans I**, 70, 572, 1974; (b) Delmas, G.; Thanh, N. T. - *ibid*, 71, 1172, 1975; (c) Philippe, R.; Delmas, G.; Phuong-Nguyen, H. - **Can. J. Chem.**, 57, 517, 1979; (d) Phuong-Nguyen, H.; Riedl, B.; Delmas, G. - *ibid*, 61, 1885, 1983; (e) Phuong-Nguyen, H.; Delmas, G. - *ibid*, 64, 681, 1986.
- [9] Delmas, G.; de Saint-Romain, P.; Purves, P. J. - **Chem. Soc. Faraday Trans I**, 71, 1181, 1975.
- [10] Delmas, G.; Purves, P.; de Saint-Romain, P. J. - **Phys. Chem.**, 79, 1970, 1975.
- [11] Delmas, G.; Thanh, N. T. J. - **Phys. Chem.**, 81, 1730, 1977.
- [12] Philippe, R.; Delmas, G.; Couchon, M. - **Can. J. Chem.**, 56, 370, 1978.
- [13] Chien, C. F.; Laub, R. J. - **Bull. Soc. Chim. Beograd**, 48, 319, 1983.
- [14] Jones, W. J.; Evans, D. P.; Gulwell, T.; Griffiths, D. C. J. - **Chem. Soc.**, 39, 1935.
- [15] Neumann, W. P. - **Justus Liebigs Ann. Chem.**, 653, 157, 1962.
- [16] Annual Book of ASTM Standards; American Society for Testing and Materials: Philadelphia; Section 3, Vol. 03.05, p. 173, 1985.
- [17] Conder, J. R.; Young, C. L. - "Physicochemical Measurements by Gas Chromatography"; Wiley: New York, 1979.
- [18] Dreisbach, R. R. **Adv. Chem. Ser.**, 22, 1959; 29, 1961.
- [19] McGlashan, M. L.; Potter, J. B. - **Proc. Roy. Soc. A**, 267, 478, 1962.
- [20] Kudchadker, A. P.; Alani, G. H.; Zwolinski, B. J. - **Chem. Rev.**, 68, 659, 1968.
- [21] Clarke, E. C.; Glew, D. N. - **Trans. Faraday Soc.**, 62, 539, 1966.

PINTURAS ANTIINCRUSTANTES TIPO MATRIZ SOLUBLE
INFLUENCIA DE LA RELACION TOXICO PRINCIPAL/TOXICO DE REFUERZO
SOBRE LARVAS DE *BALANUS AMPHITRITE* Y *POLYDORA LIGNI*.

M. C. Pérez* y M. E. Stupak**.

ABSTRACT

The leaching-rate from antifouling paints containing different proportions of cuprous oxide and zinc oxide has been studied.

*Replicate slides were submerged in artificial sea water (ASTM Designation D1141/75) pH 8.2 and toxicity influence was studied on *Balanus amphitrite* (Cirripedia, Balanidae) cyprids and *Polydora ligni* (Polychaeta, Spionidae) larvae in laboratory conditions. These species are present in the fouling communities at Mar del Plata harbor.*

Copper and zinc leaching-rate curves were plotted for each formulation as a function of time.

*Experiences were carried out at 2, 6 and 10 months for *B. amphitrite* and at 2.5 months for *P. ligni*. Survival curves and the times required to kill 50% of the larvae for each toxicant concentration (Lt50) were determined.*

The best paint performance corresponds to a product with $Cu_2O:ZnO = 100:10$.

Keywords (palabras clave): fouling (incrustaciones biológicas); cuprous oxide (óxido cuproso); zinc oxide (óxido de cinc); *Balanus amphitrite* cyprids (cipris de *Balanus amphitrite*); *Polydora ligni* larvae (larvas de *Polydora ligni*).

* Becaria de la CIC.

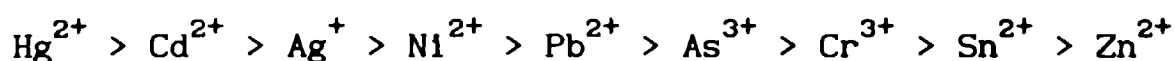
** Profesional Principal del CONICET; Responsable del Area Incrustaciones Biológicas del CIDEPIINT.

INTRODUCCION

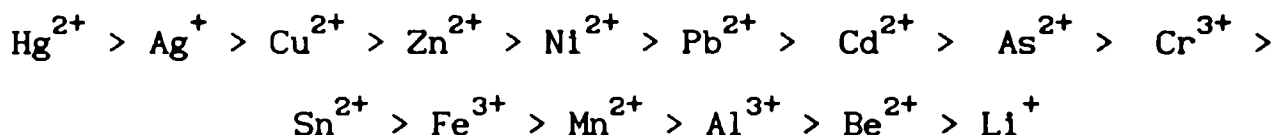
En las pinturas antiincrustantes a base de óxido cuproso tipo matriz soluble es habitual la incorporación de un tóxico de refuerzo, que complementa la acción del tóxico principal. En las formulaciones estudiadas se ha empleado con tal finalidad óxido de cinc (10% con respecto del óxido cuproso).

Una de las ventajas que ofrece el óxido de cinc es su bajo costo con respecto a cualquier compuesto a base de cobre. En relación con este aspecto, French y Evans [1] expresan que la incorporación de óxido de cinc permite una reducción de costos sin una pérdida significativa de la actividad antiincrustante. Izral'yants et al [2] obtuvieron buena performance con pinturas de matriz vinílica conteniendo óxido cuproso y óxido de cinc en relación 2:1.

En cuanto a la toxicidad del cinc, se combinan dos factores de suma importancia: inocuidad hacia el hombre y acción letal hacia organismos marinos. La National Academy of Sciences confeccionó la siguiente escala respecto del efecto de distintos metales sobre los seres humanos [3-4]:



Si se considera específicamente la acción sobre organismos marinos en sus estadios de mayor sensibilidad (fases larvarias), la toxicidad del cinc se incrementa notoriamente, como se detalla en la escala siguiente: (Waldechuk, 1974)[5]:



Estudios previos realizados por Wisely y Blick [6] señalan también la toxicidad del cinc sobre larvas de invertebrados marinos, aunque con un efecto menor que el del cobre. Gavis et al [7], Petersen [8] y Kuwabara [9] establecieron que el cinc actúa como alguicida, observándose diferentes tolerancias a nivel específico. Observaciones realizadas por Skerry [10] y confirmadas por Hudson [11] demuestran las propiedades antifouling del cinc en experiencias llevadas a cabo por inmersión de placas en el mar. Pass y Meason [12] resaltan también estas propiedades y señalan su efectividad aún sobre especies altamente agresivas (por ejemplo, cirripedios).

En este trabajo se estudió el efecto que producen las distintas relaciones entre tóxico principal (óxido cuproso) y tóxico de refuerzo (óxido de cinc). Para ello se seleccionaron cuatro formulaciones con las siguientes relaciones $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$:

Pintura A: 100:10
Pintura B: 100:35
Pintura C: 100:77
Pintura D: 100:388

Estas formulaciones incluyeron además carbonato de calcio en la misma proporción en todos los casos. El ligante se preparó con resina colofonia (resina de rápida disolución en agua de mar) y barniz fenólico (que actúa como plastificante y regulador de la velocidad de disolución de la película). La relación entre ambos componentes fue 2:1.

Se empleó como mezcla solvente xileno:aguarrás mineral en relación 2:1. En todos los casos se trata de relaciones en peso (Tabla I). Los ensayos se iniciaron con pinturas de 60 días de inmersión a fin de obtener datos partiendo de un leaching-rate constante.

MATERIALES Y METODOS

Preparación y acondicionamiento de las muestras

Se utilizaron portaobjetos de vidrio esmerilados con carborundum en ambas caras (rugosidad 14,9 μm). Posteriormente se lavaron con agua y alcohol 90° y se los pesó en una balanza analítica previa y posteriormente a la aplicación de la pintura, a fin de conocer la cantidad exacta de material de recubrimiento empleada (tabla II).

La pintura se aplicó directamente por inmersión en un área de 3,5 cm^2 y el secado se realizó en posición vertical sobre una gradilla, durante 48 horas.

La película obtenida se observó bajo lupa binocular a fin de detectar fallas. No habiéndose observado alteraciones, con excepción de la pintura A, en la que se produjo cuarteado de la película. Si se compara con la escala de referencia para cuarteado y agrietado de películas de pintura [13] correspondería al patrón A4. Las probetas con alteraciones fueron desechadas y pintadas nuevamente.

Las probetas se sumergieron en 1000 ml de agua de mar artificial (ASTM Designation D1141/75 [14]), pH= 8,35, suministrando suficiente aireación. Las experiencias se llevaron a cabo a temperatura ambiente ($20 \pm 2^\circ\text{C}$) con luz natural. En los recipientes conteniendo el líquido se incorporó arena de granulometría fina (entre 88 y 149 μm de tamaño de grano).

En todos los casos se trabajó por duplicado y con muestras testigo.

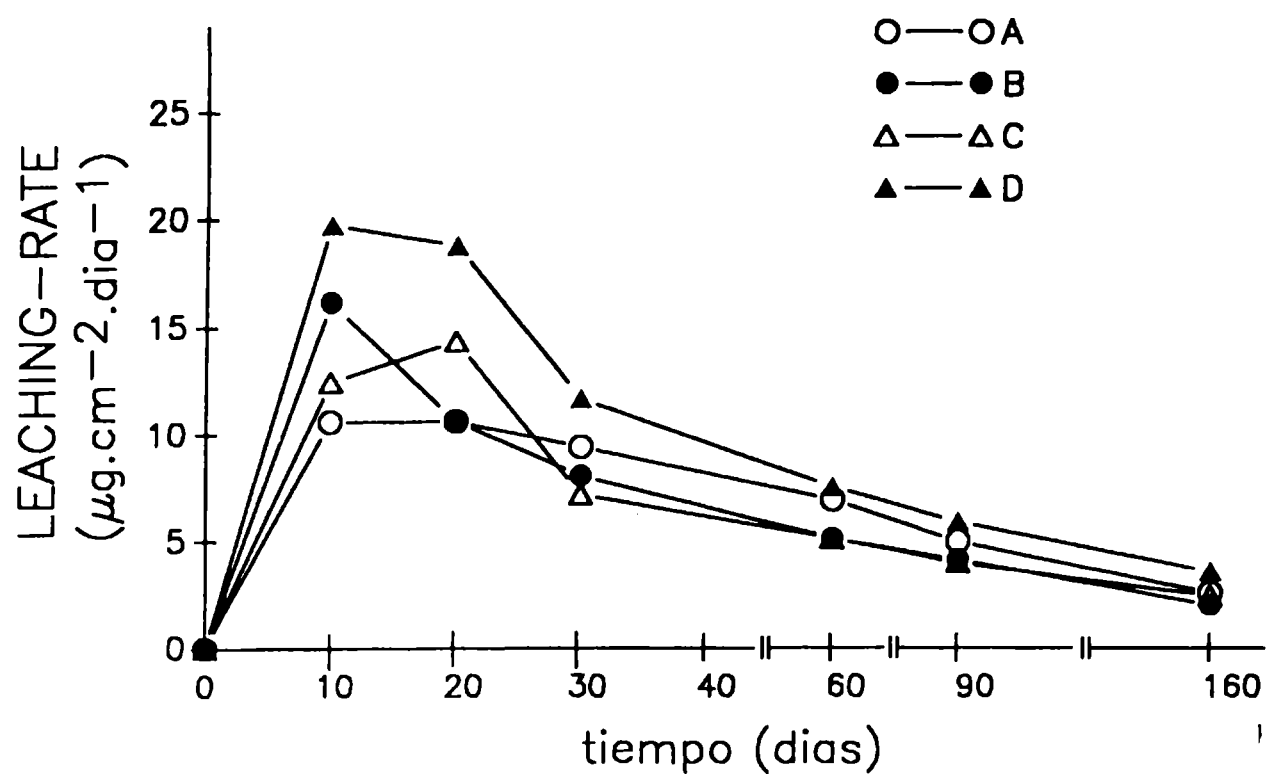


Fig. 1

Proceso de lixiviación del cinc en función del tiempo

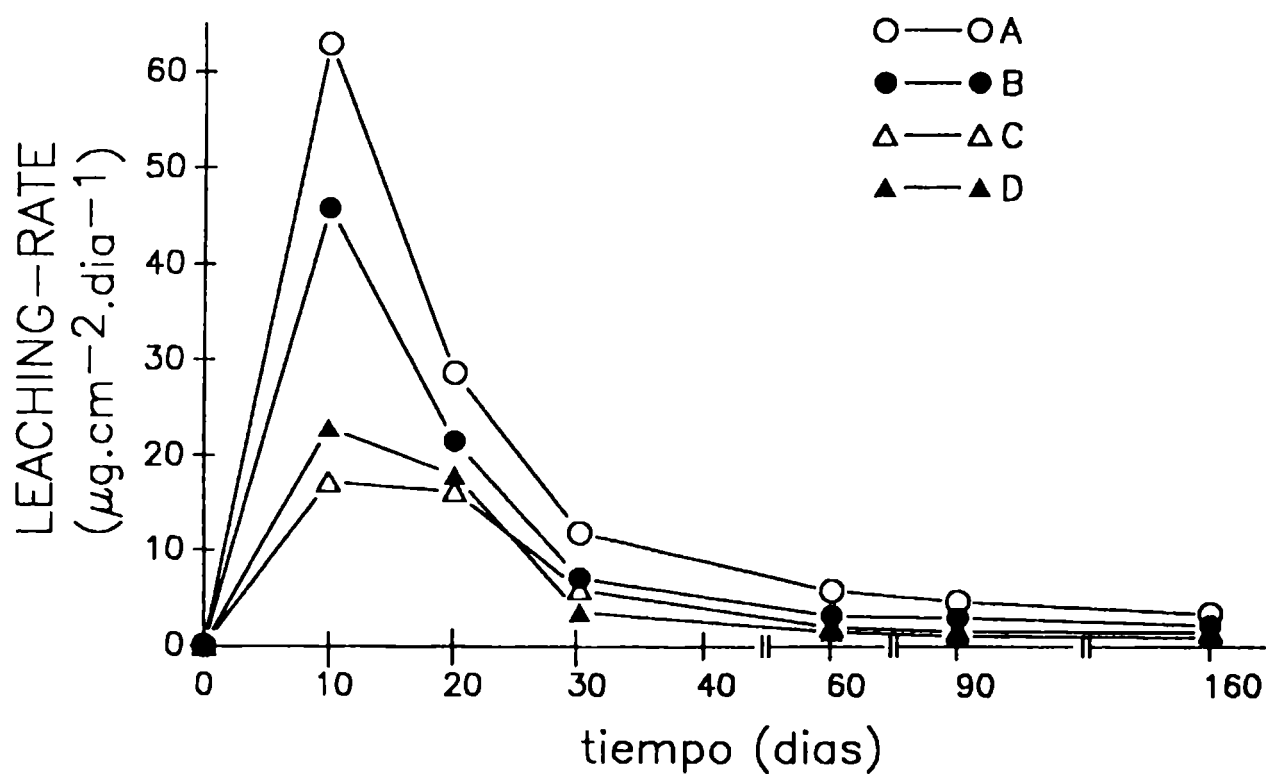


Fig. 2

Proceso de lixiviación del cobre en función del tiempo

Determinaciones de cobre y cinc

A fin de conocer la velocidad de disolución de las películas correspondientes a cada formulación, se realizaron determinaciones periódicas de cobre y cinc en solución por espectrofotometría de absorción atómica, mediante el empleo de un equipo marca Jarrell Ash, modelo 82-519, con lámpara de cátodo hueco Varian Techtron y una corriente de lámpara de 5 miliamperes. Se tomó como longitud de onda de medida la línea 324,7 nm para el cobre y 213,9 nm para el cinc y se utilizó llama de una mezcla de aire/acetileno, en mechero de flujo laminar de 10 cm. La sensibilidad fue de 0,05 ppm, expresándose los resultados como valores totales de cobre y cinc presentes en la solución.

Se realizaron además determinaciones periódicas de pH.

Muestras de plancton

Se extrajeron muestras de fito y zooplancton de la Escollera Norte del puerto de Mar del Plata, empleando redes de 25 y 60 μ m de tamaño de poro.

Las muestras se trasladaron a La Plata en un recipiente térmico con hielo a baja temperatura (2-3°C) y se procedió a su observación bajo lupa binocular en el laboratorio.

Se aislaron larvas de *Polydora ligni* (Polychaeta, Spionidae) y nauplii y cipris de *Balanus amphitrite* (Cirripedia, Balanidae). Dichas larvas fueron ubicadas en acuarios con aireación a los que se incorporó un cultivo in-vitro de la diatomea *Skeletonema costatum* y un alimento para peces de venta comercial, finamente dividido, que había sido utilizado exitosamente en experiencias previas.

Se extrajeron también adultos de distintas especies de *Balanus* para su mantenimiento y reproducción en laboratorio.

RESULTADOS

Leaching-rate

Por espectrofotometría de absorción atómica se estableció la velocidad de disolución de las cuatro pinturas en ensayo. Se obtuvieron valores de cobre y cinc totales (en solución) en ppm y luego se hallaron los valores del leaching-rate en base al área pintada (3,5 cm²), al volumen de agua utilizada (1000 ml) y al tiempo de exposición (tablas III y IV).

De acuerdo con los valores hallados, el proceso de lixiviación del cinc (Fig. 1) presenta un aumento importante de la concentración en solución durante los diez primeros días de inmersión. Se observan, en términos generales, valores promedio

crecientes de cinc total en solución, aumentando los valores de la pintura A a la D, lo que se corresponde con el contenido de cinc de las respectivas formulaciones (tabla I).

En una segunda etapa (leaching-rate constante) los valores tienden a estabilizarse como consecuencia de que el contenido de cinc en la solución excede el producto de solubilidad y precipita; una cierta cantidad de cinc permanece en solución. Luego de 157 días de inmersión las velocidades de lixiviación de las distintas formulaciones descendieron considerablemente, alcanzándose los valores mayores en la pintura D (formulación con mayor contenido de óxido de cinc).

Respecto del proceso de lixiviación del cobre (Fig. 2), pudo observarse que las cuatro pinturas presentaron una disolución rápida en los primeros diez días de inmersión, con valores muy elevados para las pinturas A y B y velocidades de disolución menores para C y D (aunque sobrepasan el valor de $10 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{día}^{-1}$, aconsejable para una buena performance antifouling [15-17]).

Luego de veinte días de exposición se observó un brusco descenso en el leaching-rate de las pinturas A y B (54,5 y 53,1%, respectivamente), en tanto que las formulaciones C y D se mantuvieron prácticamente constantes. A los 30 días de inmersión de la película, los valores de leaching-rate de las formulaciones B, C y D descendieron por debajo del nivel crítico de $10 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{día}^{-1}$ en tanto que la formulación A se mantuvo por encima de este límite. Luego de 157 días de inmersión los valores hallados permiten inferir que las pinturas han alcanzado un "leaching-rate" constante.

Experimentación con organismos de la comunidad del fouling

Ensayos con *Polydora ligni*

Para la realización de este ensayo se seleccionaron 100 larvas de *Polydora ligni* próximas a su metamorfosis a juvenil (etapa de asentamiento al sustrato). Observadas al microscopio óptico se contaron entre 15 y 16 setígeros. Estas larvas fueron ubicadas en cristalizadores conteniendo 50 ml de solución lixiviada ("leachate") de cada una de las cuatro formulaciones en estudio. En este caso el tiempo de inmersión de la película fue de 71 días.

A partir de los datos obtenidos pudo observarse que la pintura A resultó la de mayor poder antiincrustante, dado que al cabo de 48 horas no se observó la construcción de habitáculos y tampoco se hallaron individuos vivos. Luego de 5 días de exposición las pinturas C y D mostraron un grado importante de asentamientos y en menor medida la B.

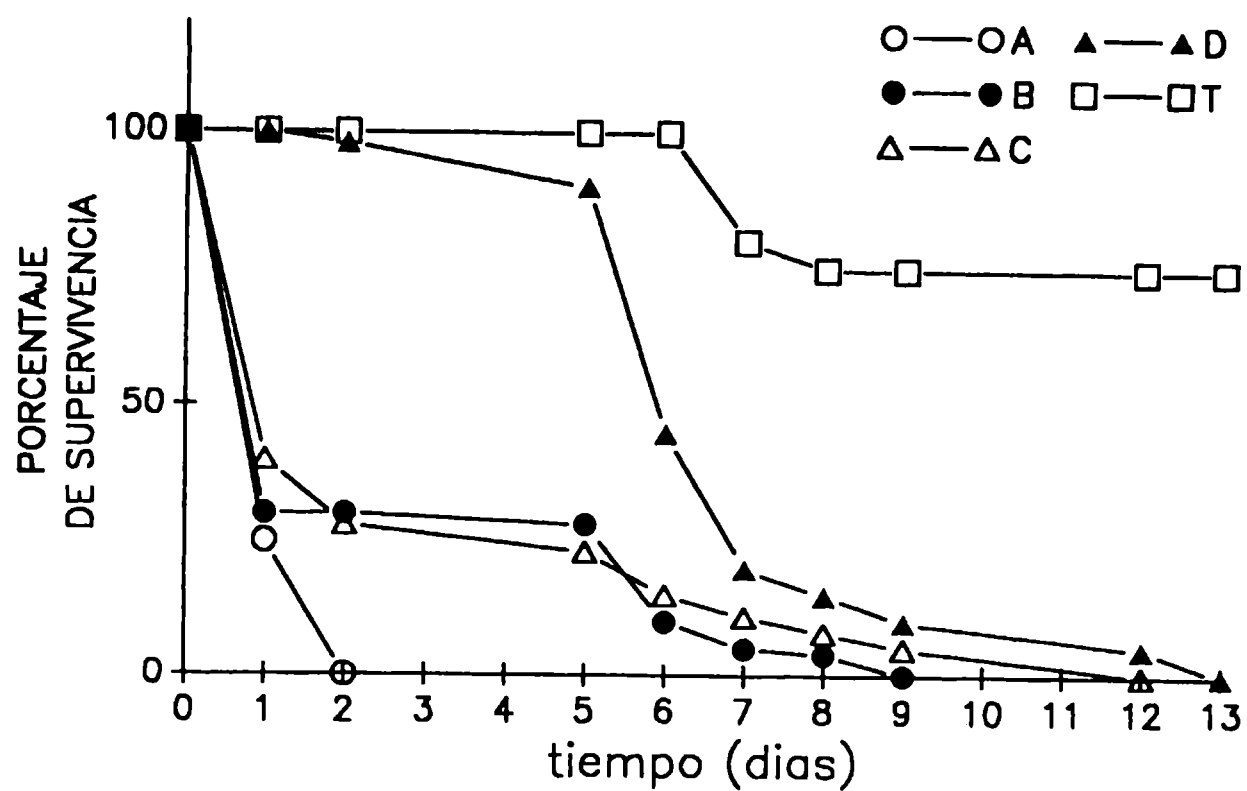


Fig. 3
Porcentaje de supervivencia de *Polydora ligni*
para $t = 71$ días de exposición

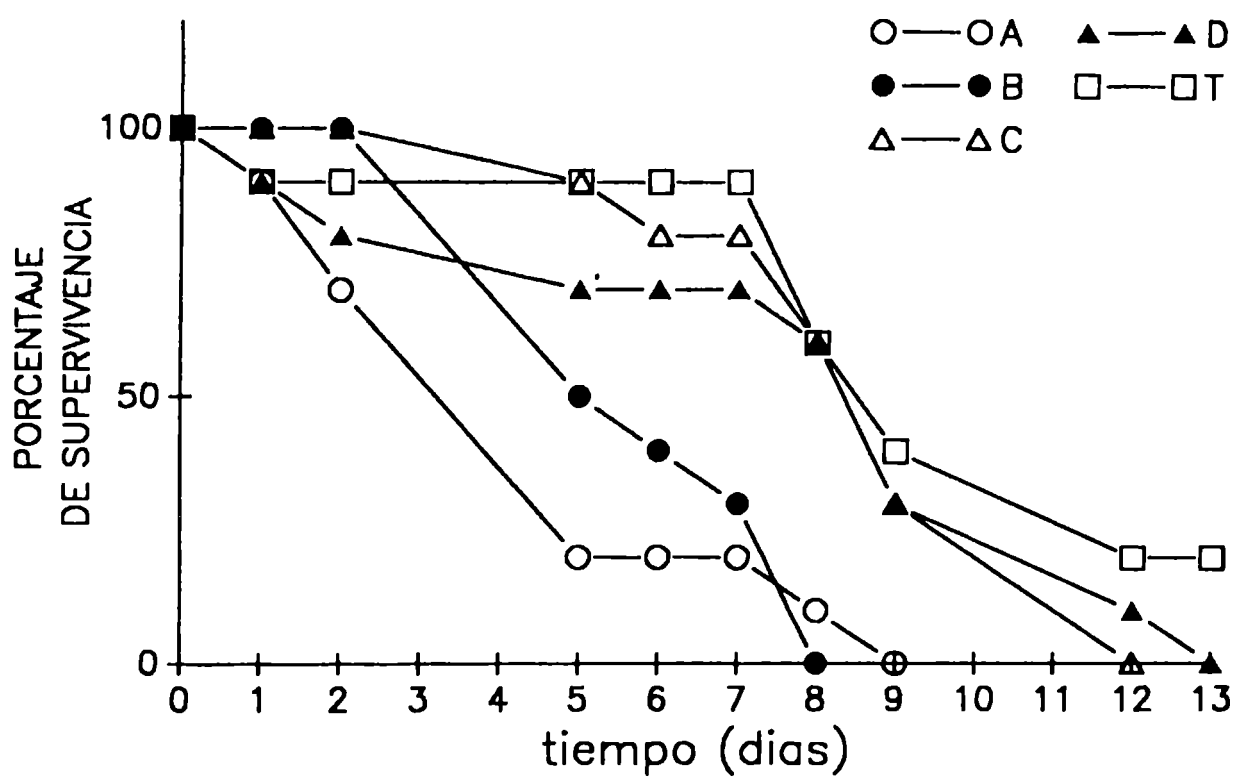


Fig. 4
Porcentaje de supervivencia de cypris de *Balanus amphitrite*
para $t = 6$ meses de exposición

Dado que resulta dificultosa la cuantificación del asentamiento para esta especie, la estimación se realizó en forma cualitativa. Los registros obtenidos son los siguientes:

Pintura A: sin fijación.
Pintura B: raro
Pintura C: frecuente
Pintura D: abundante

La fijación en la muestra testigo fue elevada (alrededor de 90-95%).

Los datos de porcentajes de supervivencia diarios para cada formulación se especifican en la Tabla V y se grafican en la Fig.3.

A partir de las curvas de la Fig.3 se halló el tiempo letal 50 (Lt50) para cada formulación. Estos valores oscilan entre 1 y 2 días para las formulaciones A, B y C y de 6 días para D. El Lt50 de la muestra testigo es mayor de 12 días.

Ensayos con cipris de *Balanus amphitrite*

A fin de evaluar el poder antiincrustante de las películas a lo largo del tiempo, los ensayos se llevaron a cabo en etapas: a los 2, 6 y 10 meses de inmersión.

a) Ensayos a los 2 meses

Debido a que la densidad de cipris fue baja como consecuencia de la elevada contaminación existente en el puerto marplatense, sólo se obtuvieron datos orientativos, pues se experimentó con un número reducido de individuos (alrededor de 30). La información obtenida señala una efectividad mayor para las pinturas A y B y menor para C y D en lo que se refiere al tiempo de supervivencia larval. En estas experiencias no se registraron asentamientos.

b) Ensayos a los 6 meses

Se colocaron 100 cipris por recipiente y se observó fijación inmediata en el recipiente testigo. Al cabo de 5 días de exposición también se produjeron asentamientos en el recipiente D (25% de los individuos de la muestra).

En general el comportamiento larval fue semejante al del ensayo con 2 meses de exposición, correspondiendo una resistencia menor en el caso de las formulaciones A y B y mayor en C y D.

Los datos de porcentaje de supervivencia se detallan en la

Tabla VI y se grafican en la Fig.4.

c) Ensayos a los 10 meses

En este caso se encontraron individuos asentados en las formulaciones B y C, (25 y 45 % respectivamente) y en la muestra testigo (50%).

En la Tabla VII se detallan los porcentajes de supervivencia de las cipris a lo largo del tiempo y se representa en la Fig.5.

A partir de las curvas de supervivencia se determinaron los valores del tiempo letal 50 (Lt50) para cada concentración tóxica. Los datos están referidos para un tiempo de exposición de la pintura de 6 y 10 meses (tabla VIII).

De acuerdo con los valores obtenidos, se observa que el Lt50 aumenta cuando el tiempo de exposición de la película es más prolongado; esta situación es atribuible al agotamiento de la sustancia tóxica retenida en la matriz de la pintura.

En la muestra testigo el Lt50 fue similar para ambos ensayos: entre 8 y 9 días. Estos valores son menores que los observados para 10 meses de exposición en presencia de sustancias tóxicas (formulaciones B, C y D). Esta observación es coincidente con los estudios de Clarke [18] que establece que bajas concentraciones de cobre y cinc favorecen el desarrollo larval.

Leaching-rate y asentamiento de organismos

La performance de una pintura antifouling está relacionada con la cantidad de tóxico de la formulación y con la velocidad con que éste es liberado de la película.

Esta correlación entre pérdida de tóxico y actividad antiincrustante depende también de factores abióticos tales como pH y temperatura, que determinan el ritmo de lixiviación.

Del análisis comparativo del leaching-rate y el asentamiento de *Polydora ligni* se infiere que para una velocidad de disolución de cobre y cinc de alrededor de $10 \mu\text{g. cm}^{-2} \cdot \text{día}^{-1}$ no se observan incrustaciones en la solución A; para esta misma pintura con una exposición de 6 meses tampoco se observan asentamientos, a pesar que los valores de disolución descendieron por debajo de $10 \mu\text{g. cm}^{-2} \cdot \text{día}^{-1}$. La fijación ocurrida en B, C y D señalan una relación inversa entre el grado de incrustación y la velocidad de disolución de cobre (a mayor concentración de cobre en solución menor asentamiento de organismos). Por otra parte se deduce también que la presencia de distintas concentraciones de cinc no afectó la construcción de habitáculos.

En cuanto a los ensayos realizados con cipris de *Balanus amphitrite* se observó que para los 6 y 10 meses de exposición, el porcentaje de supervivencia larval estuvo también en relación

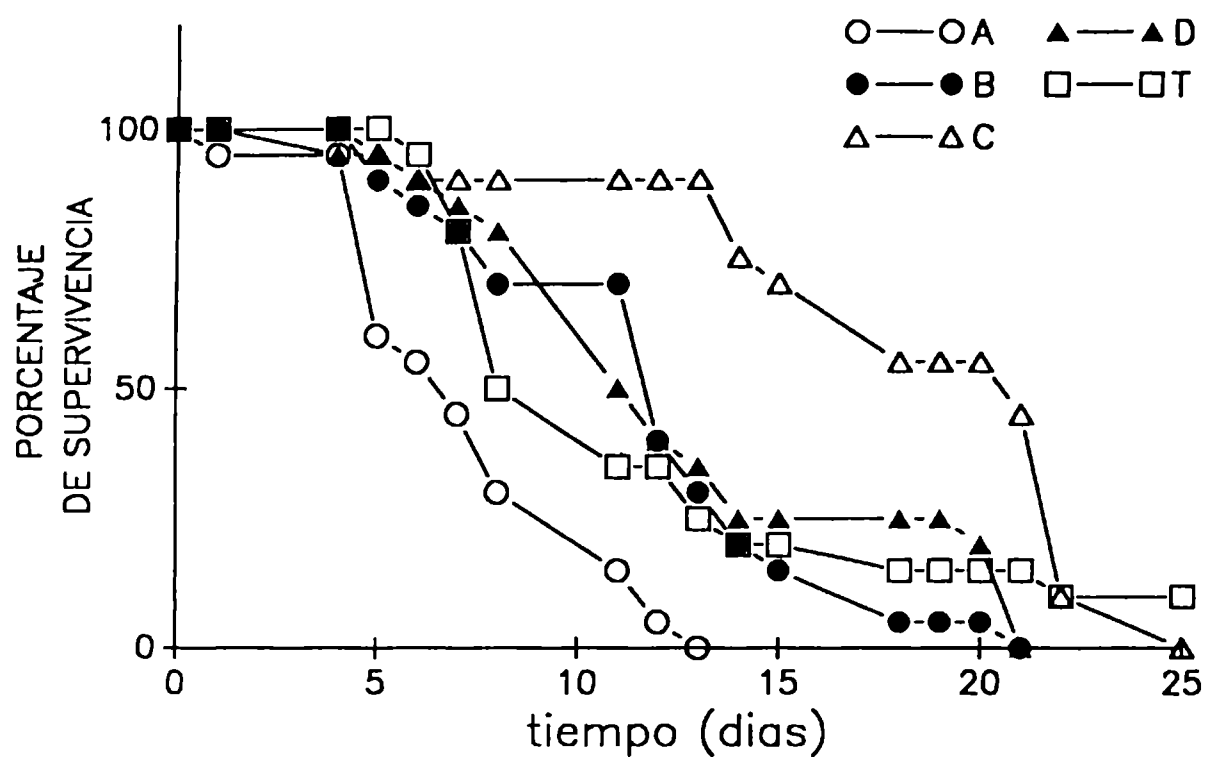


Fig. 5

Porcentaje de supervivencia de cypris de *Balanus amphitrite* para t = 10 meses de exposición

inversa con el contenido de cobre en solución. Se registraron asentamientos en la pintura D para los ensayos de 6 meses de inmersión, y en las pinturas B y C para los 10 meses, con valores de "leaching-rate" inferiores a $5 \mu\text{g}.\text{cm}^{-2}.\text{día}^{-1}$ tanto para el cobre como para el cinc.

CONSIDERACIONES FINALES

1. Los valores de leaching-rate de cobre para diez días de inmersión (leaching-rate inicial) son elevados en todos los casos, superando ampliamente el valor de $10 \mu\text{g}.\text{cm}^{-2}.\text{día}^{-1}$ que se acepta como límite mínimo para evitar la fijación. Luego de 20 días de exposición (con un cambio de agua) se observa un descenso importante en los valores del leaching-rate, principalmente para las pinturas A y B que presentaron valores iniciales muy elevados. A partir de este momento la velocidad de disolución de las muestras citadas fue descendiendo paulatinamente observándose valores por debajo de $4 \mu\text{g}.\text{cm}^{-2}.\text{día}^{-1}$ luego de 157 días de inmersión.

2. Los valores correspondientes al leaching-rate de cinc son inicialmente elevados, en particular en el caso de la pintura D, que es la que presenta mayor concentración de óxido de cinc. Luego de 30 días de inmersión se observa un descenso en la velocidad de lixiviación de las cuatro formulaciones, siendo los valores mayores los de la pintura D. Esta situación se repite en las mediciones efectuadas a los 157 días, donde se determinaron valores de leaching-rate inferiores a $4 \mu\text{g}.\text{cm}^{-2}.\text{día}^{-1}$. Tanto en el proceso de lixiviación del cinc como en el del cobre las curvas tienden a hacerse asintóticas, como consecuencia de un equilibrio entre la especies químicas presentes en solución y en el precipitado. Finalmente los valores tienden a cero, debido al agotamiento del tóxico incorporado en la matriz del film.

3. La exposición de larvas de *Polydora ligni* de 15-16 setígeros (próximos a la etapa de asentamiento) al lixiviado de las distintas formulaciones ocasionó una elevada mortalidad en la muestra A y una mayor resistencia para el cobre en las muestras B, C y D. Se registró la formación de habitáculos en estas tres últimas soluciones observándose el mayor grado de incrustación en la muestra D, seguido por la C y la B.

4. La rápida formación de tubos de *Polydora ligni* en las distintas pinturas demuestra una resistencia a tóxicos considerable por parte de esta especie, dado que las concentraciones de cinc y de cobre en los sedimentos son elevadas. Para el caso del cobre, se realizaron estudios analíticos en experiencias previas en donde se pudo confirmar la presencia de altas concentraciones del metal en detritos y arena del fondo de los recipientes (alrededor de 1 ppm).

5. La exposición de cipris de *Balanus amphitrite* a las formulaciones en estudio dio como resultado una mayor supervivencia larval para las soluciones C y D en tanto que para las soluciones A y B la supervivencia fue menor. Los asentamientos se observaron en la formulación D para 6 meses de exposición y en B y C para 10 meses de exposición.

6. De acuerdo con los datos anteriormente expuestos (ítems 3, 4 y 5) la pintura con mayor efecto biocida fue la A, que posee una relación $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ 10:1.

7. El tiempo letal 50 (Lt50) hallado para cada formulación fue mayor en las pinturas con mayor envejecimiento; esto se atribuye agotamiento gradual del tóxico. Coincidentemente el número de individuos asentados fue mayor en las películas con mayor tiempo de inmersión.

AGRADECIMIENTOS

Las autoras 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, y al Técnico Químico Rodolfo Iasi por las determinaciones por espectrofotometría de absorción atómica.

BIBLIOGRAFIA

- [1] French, M.S. and Evans, L.V. - Fouling on paints containing copper and zinc. In: *Algal Biofouling*, Evans, L.V. and Hoagland, K.D., Eds.. Elsevier, Amsterdam: 79-100, 1986.
- [2] Izral'yants, E.D; Tikhonovich, L.I.; Prazdnova, A.I. and Frost, A.M. - Effect of zinc oxide on weather resistance and protective properties of antifouling coatings containing copper (I) oxide. *Lakokras. Mater. Ikh. Primen.*, (5): 34-35, 1982.
- [3] National Academy of Sciences. National Academic of Engineers. *Research needs in water quality criteria. Water Quality Criteria*. Environmental Studies Board, Washington, 1972.
- [4] Nriagu, J.O. - *Zinc in the environment*. Part 1. Ecological Cycling, 1980.
- [5] Waldechuk, M. - Some biological concerns in heavy metals po-

- llution. In: **Pollution and physiology of marine organisms**. Academic Press, New York: 1-57, (1974).
- [6] Wisely, B. and Blick, R. - Mortality of marine invertebrate larvae in mercury, copper, and zinc solutions. **Austr. J. Mar. Freshw. Res.**, 18(1): 63-72, (1967).
 - [7] Gavis, J.; Guillard, R.R., Woodward, B.L.- Cupric ion activity and the growth of phytoplankton clones isolated from different marine environments. **J. Mar. Res.**, 39: 315-333, (1981).
 - [8] Petersen, R. - Influence of copper and zinc on the growth of freshwater alga, *Scenedesmus quadricauda*. The significance of chemical speciation. **Environ. Sci. Technol.**, 16: 443-447, (1982).
 - [9] Kuwabara, J. S. - Phosphorus-zinc interactive effects on growth by *Selenastrum capricornutum* (Chlorophyta). **Environ. Sci. Technol.**, 19: 417-421, (1985).
 - [10] Skerry, E.W.- **Chemistry and Industry**: 1275 (1957).
 - [11] Hudson, J.C.- **Chemistry and Industry**: 1390 (1957).
 - [12] Pass, A. and Meason, M.J.F.- Zinc dust as a protective pigment: part III. **Journal of the Oil and Colour Chemists' Association**, 44, (1961).
 - [13] Rascio, V.J.- Cuarteado y agrietado de películas de pintura. Escala de referencia. **CIDEPINT-Anales**: 143-164, (1989).
 - [14] ASTM, Designation D1141-75. Part.31: 1044-1045, (1980).
 - [15] Barnes, H. Studies on antifouling compositions. Part IV and V. **J. Iron and Steel Inst.**, 175-184, (1948).
 - [16] Woods Hole Oceanographic Institution. **Marine Fouling and its prevention**. Vol.2, Annapolis, Maryland, (1952).
 - [17] Rascio, V.J.; Bruzzoni, W.O.; Bastida R.O.; Rozados, E.- **Protección de superficies metálicas**. Serie III. **Manuales Científicos N°1**, (1977).
 - [18] Clarke, G. L.- Poisoning and recovery in barnacles and mussels. **Biol. Bull.**, 92(1): 73-91, (1947).

TABLA I
COMPOSICION DE LAS PINTURAS ANTIINCRUSTANTES ENSAYADAS

	Pintura A		Pintura B		Pintura C		Pintura D	
	% volumen	% peso	% volumen	% peso	% volumen	% peso	% volumen	% peso
Oxido cuproso.....	10,2	36,7	8,2	29,7	6,2	22,5	2,2	8,0
Oxido de cinc.....	1,2	3,6	3,2	10,4	5,2	17,3	9,2	31,1
Carbonato de calcio.....	10,9	17,5	10,9	17,6	10,9	17,7	10,9	17,9
Resina colofonia.....	20,9	13,2	20,9	13,3	20,9	13,4	20,9	13,5
Barniz fenólico.....	4,6	2,6	4,6	2,6	4,6	2,7	4,6	2,7
Aerosil.....	0,9	1,2	0,9	1,2	0,9	1,2	0,9	1,2
Xileno.....	32,9	16,8	32,9	16,8	32,9	16,8	32,9	16,8
Aguarrás mineral.....	18,4	8,4	18,4	8,4	18,4	8,4	18,4	8,4
PVC (%).....	46		46		46		46	
Sólidos (% en peso).....	74,8		74,8		74,8		74,8	
Sólidos (% en volumen).....	48,7		48,7		48,7		48,7	
Relación Cu ₂ O (en peso).....	100/10		100/35		100/77		100/388	
Relación Cu ₂ O (en volumen).....	100/12		100/39		100/84		100/418	

TABLA II
PESO (g) DE LAS PROBETAS ANTES Y DESPUES DE APLICACION DE LA PINTURA
Y CONTENIDO INICIAL DE OXIDO CUPROSO Y OXIDO DE CINC

Muestra	Probeta sin pintura	Probeta con pintura	Peso de pintura	Contenido de Cu ₂ O	Contenido de ZnO
A1	4,8533	4,8869	0,0336	0,012	1,20.10 ⁻³
A2	4,5633	4,5965	0,0332	0,012	1,19.10 ⁻³
B1	4,5425	4,5559	0,0134	3,97.10 ⁻³	1,39.10 ⁻³
B2	4,5614	4,5717	0,0103	3,05.10 ⁻³	1,07.10 ⁻³
C1	4,5719	4,5849	0,0130	2,92.10 ⁻³	2,24.10 ⁻³
C2	4,5634	4,5770	0,0136	3,06.10 ⁻³	2,35.10 ⁻³
D1	4,5890	4,6155	0,0265	2,12.10 ⁻³	8,24.10 ⁻⁴
D2	5,0561	5,0718	0,0157	1,15.10 ⁻³	4,88.10 ⁻³
Testigo	4,7231	-----	-----	-----	-----

TABLA III
VALORES PROMEDIO DE LEACHING-RATE DE COBRE EN FUNCION DEL TIEMPO, $\mu\text{g.cm}^{-2}.\text{día}^{-1}$

Pintura	Tiempo (días)					
	10	20	30	60	90	300
A	62,86	28,57	11,82	5,80	4,70	1,90
B	45,71	21,42	7,05	3,20	3,00	1,23
C	17,14	16,14	5,89	2,00	1,60	1,14
D	22,85	17,85	3,52	1,52	1,10	0,53

TABLA IV
VALORES PROMEDIO DE LEACHING-RATE DE CINC EN FUNCION DEL TIEMPO, $\mu\text{g.cm}^{-2}.\text{día}^{-1}$

Pintura	Tiempo (días)					
	10	20	30	60	90	300
A	10,57	10,57	9,37	6,90	4,95	1,33
B	16,14	10,57	8,03	5,10	4,10	1,14
C	12,42	14,28	7,14	5,10	3,95	1,90
D	19,71	18,71	11,60	7,50	5,87	2,09

TABLA V
PORCENTAJE DE SUPERVIVENCIA DE POLYDORA LIGNI
(estadio 15-16 setígeros en función del tiempo, t=71 días de exposición)

Días	Pintura				
	A	B	C	D	Testigo
0	100	100	100	100	100
1	25	30	40	100	100
2	-	30	28	98	100
5		28	23*	90*	100*
6		10*	15	45	100
7		5	11	20	80
8		4	8	15	75
9		-	5	10	75
12			-	5	75
13				-	75

* Formación de habitáculos

TABLA VI
PORCENTAJE DE SUPERVIVENCIA DE CIPRIS DE BALANUS AMPHITRITE
(en función del tiempo t=6 meses de exposición)

Días	Pintura				
	A	B	C	D	Testigo
0	100	100	100	100	100
1	90	100	100	90	90*
2	70	100	100	80	90
5	20	50	90	70*	90*
6	20	40	80	70	90
7	20	30	80	70	90
8	10	-	60	60	60
9	-		30	30	40
12			-	10	20
13				-	20

*Cipris fijadas y con metamorfosis completa

**1RA REUNION DE TRABAJO
ARGENTINO-ITALIANA
SOBRE
BIOCORROSION Y BIOFOULING
EN AGUA DE MAR**

PARTICIPANTES:

**Istituto per la Corrosione Marina dei Metalli (ICMM)
Istituto Sperimentale Talassografico "A. Cerrutti"
Sección Bioelectroquímica, Instituto de Investigaciones
Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA)
Instituto Nacional de Investigación y Desarrollo Pesquero (INIDEP)
Empresa Social de Energía de la Prov. de Buenos Aires (ESEBA)
Centro de Investigación y Desarrollo en
Tecnología de Pinturas (CIDEPINT)**

PATROCINANTES:

**CONSEJO NACIONAL DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS Y TECNICAS (CONICET)
CONSIGLIO NAZIONALE DELLE RICERCHE (CNR)**

**Mar del Plata
Julio de 1991**

BIOFILMS AND CORROSION ON ACTIVE-PASSIVE ALLOYS IN SEAWATER

A. Mollica

Institute for Marine Corrosion of Metals (ICMM). Via Scarsellini,
10, 16149 Genova ITALY

ABSTRACT

This paper is a summary of research carried out at the ICMM and deals with the effect of biofilm growth on the marine corrosion of stainless steels and other active-passive alloys. There is evidence regarding the important role played by aerobic bacteria settlement both on the onset and the propagation of localized corrosion on such alloys and on the enhancement of galvanic corrosion of less noble materials coupled with them. These effects are the consequence of the oxygen reduction depolarization induced by biofilm growth. Hypothesis on the mechanisms by which the presence of the biofilm causes oxygen reduction depolarization and prevention systems against the microbial induced corrosion are also discussed.

INTRODUCTION

Some years ago, the chemical process industries had given to a group of researchers a bibliographic research in an attempt to answer some questions like:

- Does sufficient proof exist to affirm that metals, of any type, are subjected to "Microbial Induced Corrosion" (MIC)?
- If so, what type of materials are involved?
- What type of micro-organisms are involved?
- What type of mechanisms are occurring?
- What types of prevention countermeasures are needed?

After reading the results of this inquiry, our feeling is that, besides the corrosion of ferrous alloys by sulfate-reducing bacteria and some specific cases like the corrosion of aluminium in kerosene tanks, scarce and not always conclusive documentation exists for different kinds of alloys of industrial

interest: more hypothesis than data are available for stainless steels (SS), nothing for Ni-Cr alloys, Ti, etc.

In the last few years some literature has appeared which give different interpretations about MIC. This paper is a summary of recent research done at the ICMM in order to answer to the above mentioned questions respect to MIC of stainless steels and other active-passive alloys in seawater. Mostly of the results has been obtained through field tests. Bibliographic references from other sources will be inserted in some paragraphs of the paper.

THE EFFECT OF THE PRESENCE OF A BIOFILM ON THE ONSET OF CREVICE CORROSION OF STAINLESS STEEL (AISI 316) IN SEAWATER.

Once exposed to seawater, the process of the biofilm formation on the stainless steel surfaces starts: the adsorption of organic substances, the settlement (first reversible and later irreversible) of pioneer bacteria, their growth in colonies, the development of new micro- and macro-species are then steps of this process.

The biofilm, certainly aerobic in the first phase of formation, can become locally anaerobic during its development, in particular where crevices are present (Mollica et al, 1988). As a consequence, studying the crevice corrosion, it must be taken into account that the onset of crevice starts in the presence of, a biofilm mainly aerobic on the areas freely exposed to seawater, and at high concentrations of sulfides (200-400 ppm). These concentrations are frequently generated by the sulfate - reducing bacteria activity.

Usually, the minor resistance of stainless steels in natural environments in respect to sterile seawater is attributed to the sulfate-reducing bacteria activity on shielded areas. Recently, we tried to asses the role of the biofilm and its "components" (aerobic and anaerobic), on the onset of crevice corrosion on AISI 316 SS.

For this purpose, a simple experiment was organized and elsewhere described in detail (Mollica, 1990). The experiment consisted in the exposure of a series of galvanic couples each formed by a large stainless steel surface coupled, through a resistor, to a second small shielded surface. This assembly is known as "remote crevice assembly".

In the case of onset of crevice corrosion, the two surfaces will play, respectively, the role of cathodic and anodic element

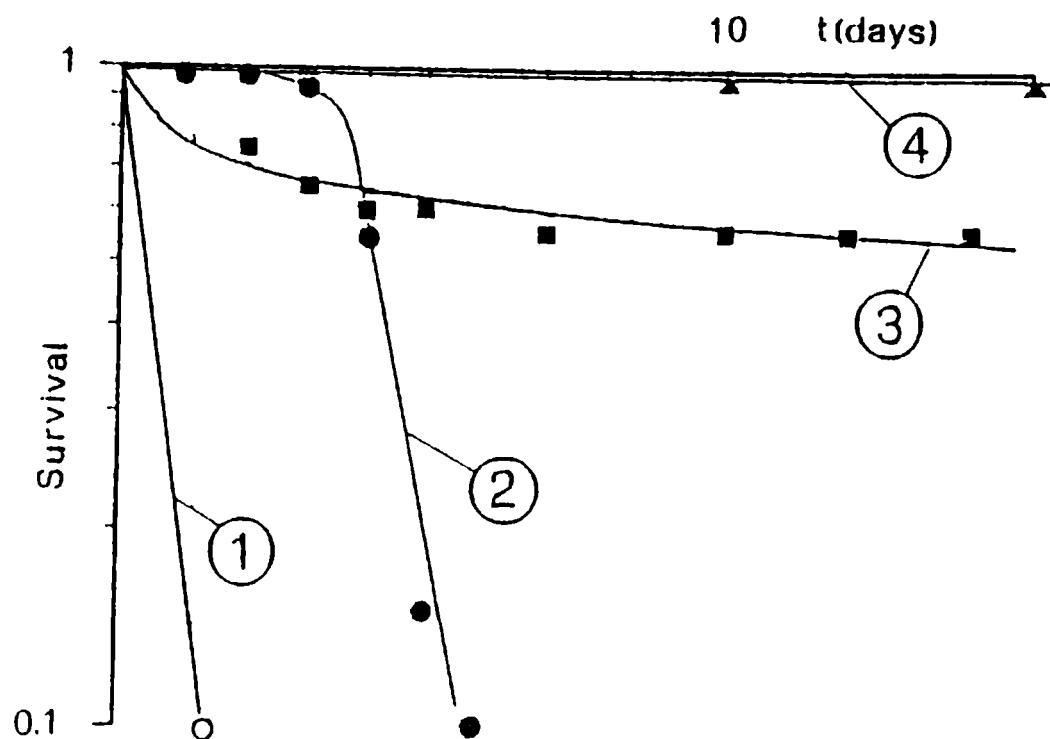


Fig. 1

Percentage of survived AISI 316 SS couples ($s(t)$) to crevice corrosion (from Mollica, 1990).

Each couple was made of an AISI 316 shielded surface (anode) coupled with an unshielded surface (cathode). Curves 1 to 4 show different shapes of the curve $s = f(t)$ as a function of pre-exposure conditions of the anodic and cathodic elements before coupling and of the surface treatment of the anodic element:

- (1) Cathodic surface pre-exposed to natural seawater; anodic surface passivated in air and pre-exposed in anaerobic mud.
- (2) Cathodic surface not pre-exposed in natural seawater; anodic surface passivated in air and pre-exposed in anaerobic mud.
- (3) Cathodic surface pre-exposed in natural seawater; anodic surface passivated in HNO_3 and not pre-exposed in anaerobic mud.
- (4) Both cathodic and anodic surfaces immersed in sterile seawater; anodic surface passivated in HNO_3 .

of the couple and a clear galvanic current will flow through the resistor.

By reading the galvanic currents, it is possible to determine, for each couple, and to therefore construct a graph which reports the "survival" $S(t)$ in function of the exposure time t where

$$S(t) = [N_{\text{tot couples}} - N_{\text{corroded}(t)}] / N_{\text{tot couples}}.$$

We can take advantage of the geometric separation of the shielded and unshielded areas deciding to couple the two elements after an eventual pre-exposure of each element.

It is possible, for example, to pre-expose the cathodic surface to natural seawater until the biofilm is settled on them, or to pre-expose the anodic surface in marine anaerobic mud rich in sulfide, and so on, realizing, in this manner, a set of combinations at the moment of the coupling. For each of these combinations, a survival-time curve can be obtained.

In Fig. 1 are shown, four different shapes of the $S(t)$ curve as a function of pre-exposure conditions.

The experiment aimed, in this way, to evaluate, by stochastic approach, the weight exerted on the crevice corrosion onset of AISI 316 by:

- the presence or absence of aerobic biofilms on the cathodic areas.
- the presence or absence of biogenic sulfides on the anodic areas.

The result of these tests, carried out on about 400 samples, showed that the general trend of the $S(t)$ curve is well described by the expression proposed by Weibull for a stochastic distribution (Fig. 2)

$$S(t) = \begin{cases} 1 & t < \theta \\ \exp(- (t - \theta)^{\beta/\alpha}) & t > \theta \end{cases}$$

In which:

α depends on the pre-treatment of the shielded surface (passivation in air, in HNO_3).

β as well as by the surface pre-treatment, is depending on the presence or absence of sulfides on the shielded areas (a tends to 1 in the presence of sulfides).

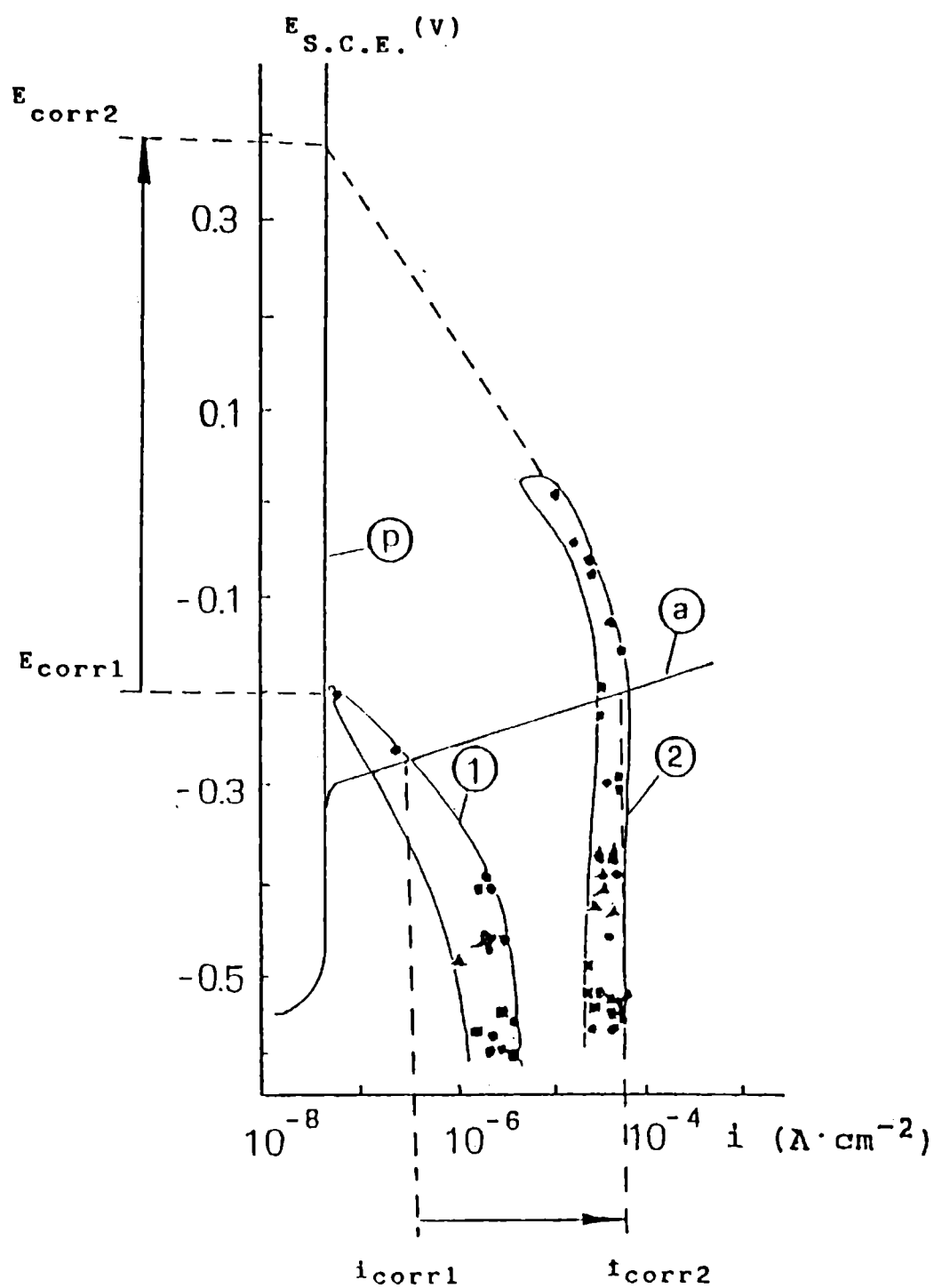


Fig. 2

**Oxygen reduction rates measured on SSs exposed
to quiet natural seawater
(Mollica, Montini - unpublished data).**

**Curve (1) is obtained within 1-2 days of immersion; curve (2) is
obtained after 12 days of immersion.**

θ represent the incubation time of the aerobic biofilm on the cathodic areas.

The following conclusions about the role played by biofilm in regards to the onset of the crevice corrosion were reached:

- The presence of sulfides, produced by anaerobic bacteria on the anodic surfaces, plays only a secondary role;
- The presence of an aerobic biofilm on the cathodic surface plays a determining role: corrosion starts rapidly ($S(t) < 1$) only when the biofilm has developed ($t > \theta$).

A series of questions arises: when crevice corrosion has started, higher corrosion rates in natural seawater in comparison with the sterile one were often observed (Mollica et al, 1976; Lee et al, 1984; Nivens et al, 1986; Holte et al, 1988). Is the aerobic biofilm on the cathodic areas also responsible for the different propagation rate of the attack?

EFFECT OF AEROBIC BIOFILMS ON SSs CORROSION

Some years ago a phenomenon was observed, and later confirmed and better studied: a depolarization of the oxygen reduction on SSs during their exposition to natural seawater (Fig. 2), occurred contemporaneously with the biofilm growth on the stainless steel surfaces.

From this phenomenon a series of practical consequences on SSs corrosion follows which will be described below.

1) Onset of localised corrosion

Imagine to immerse in seawater a stainless steel on which a biofilm forms: what follows is that during the period of the biofilm growth the free corrosion potential of SS in passive state increases (curve p in Fig. 2) from E_{corr_1} to E_{corr_2} .

Similar data were obtained by many authors (La Que, 1940; Mollica et al, 1976, 1984, 1989; Mor et al, 1980; Krougman et al, 1980; Scotto et al, 1985, 1990; Desestret, 1986; Dexter et al, 1988). The maximum level of the free corrosion potential which can be reached by SS in natural sea water is, therefore, about 300-400 mV higher than those in a sterile water. Such a possible ennoblement, due to the biofilm growth on cathodic areas, is a powerful factor of localized corrosion initiation for many types of stainless steels. Only high quality SS can sustain it without

the onset of localized corrosion (Desestret, 1986), particularly when defective points, like crevices, are present on their surfaces.

2) Propagation of localized corrosion

Supposing that on the SS, some form of localized corrosion has already started (active state), then the corrosion rate will be determined by the crossing between the anodic polarization curve curve a in Fig. 2) and the oxygen reduction curve on the surrounding cathodic area. Taking into account that, in seawater, the corrosion potential of stainless steels in active state is, in general (La Que, 1940; Mor et al, 1980), over -200 mV SCE, the scheme in Fig. 2 shows that the presence of a biofilm on the cathodic areas produces an increase (from i_{corr1} to i_{corr2}) of the corrosion rate by about two orders of magnitude (Lee et al, 1984; Ventura et al, 1989).

3) Galvanic Corrosion

A similar scheme to that above mentioned can be used to show how the presence of a biofilm on stainless steel surfaces stimulates the corrosion of less noble materials coupled with them.

Increase of the galvanic currents, of nearly one order of magnitude, were often observed on the SS-iron couples during the biofilm formation on stainless steel surfaces (Mollica et al, 1984, 1990).

It is possible to conclude that the presence of an aerobic biofilm on stainless steel surfaces exposed to seawater, depolarizing the oxygen reduction, provokes an increase of 300-400 mV of the maximum reachable potential, promoting, as a consequence, a probable onset of localized corrosion; an increase, up two orders of magnitude, of the corrosion rate when localized corrosion is in course; and an increase of the galvanic currents between stainless steels and other less noble materials coupled with them.

EFFECT OF AEROBIC BIOFILMS ON OTHER ACTIVE-PASSIVE ALLOYS

The correlation between the biofilm formation and the depolarization of the oxygen reduction was verified not only on stainless steels, independently of their composition, but also on other active-passive alloys like Ti, Ni-Cr, Cu-Ni and Ni-Cu

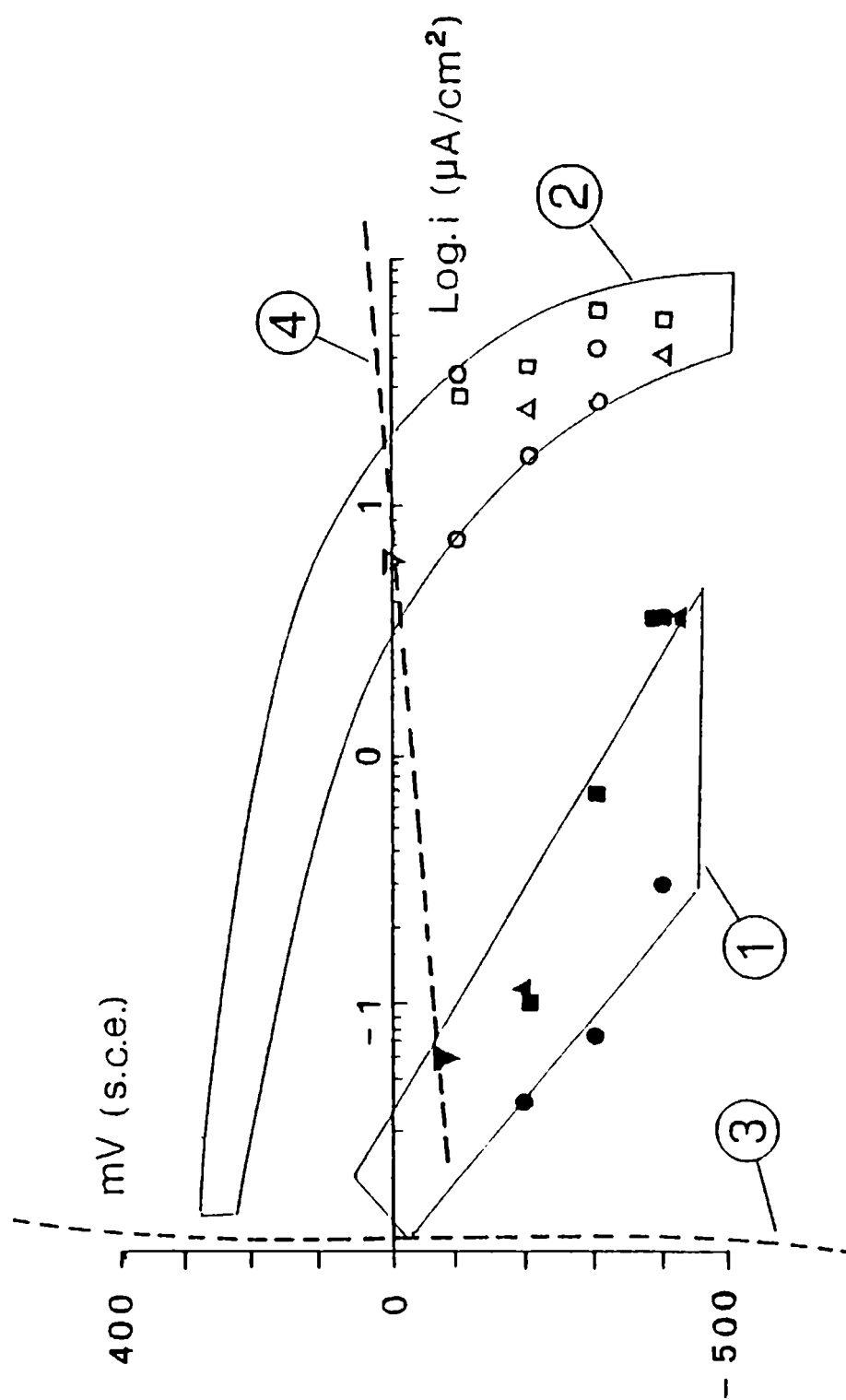


Fig. 3

Anodic dissolution curves of Ti (3) and 70Ni30Cu alloy (4) specimens reported with the cathodic polarization curves measured on their surfaces in absence (1) and in presence (2) of biofilm

(Mollica et al, 1988).

(Krougman et al, 1980; Schiffrin et al, 1985; Holte, Bardal et al, 1988; Mollica et al, 1988; Dexter and Lin, 1988).

Fig. 3 shows, as an example, the effect of the biofilm formation on a 70 Ni-30 Cu and a Ti alloy: in the case of the Ni-Cu alloy, the biofilm provokes an easy onset and a rapid propagation of localized corrosion; on the Ti alloy the presence of biofilm could cause corrosion problems only in the case of galvanic coupling.

The conclusion is: The biofilm can produce one or more of the above mentioned effects depending on the kind of active-passive alloy.

COMPOSITION OF BIOFILMS AND CORROSION

The word biofilm is a very general term which includes many "components": bacteria, algae, cellular exudates, organic and inorganic matters coming from the bulk of the solution and trapped in the mucilage, etc. In order to establish with what "component" of the biofilm is to be correlated the phenomenon of the oxygen reduction depolarization, several tests have been made.

The first test consisted in the exposure to seawater of stainless steels able to maintain the passive state, and, once ennobled the free corrosion potential, a substance able to kill the forms of life present in the biofilm, without provoking the detachment of the biofilm itself, was added to the solution (Scotto et al, 1985). The result was that the elimination of the living part of the biofilm brought the potentials back to the levels measured in sterile water. This result, confirmed by other means (Mollica et al, 1984) indicates that the modification of the electrochemical parameters is to be correlated to the living fraction more than to the total mass of the biofilm.

With the aim to verify if the presence of algae inside the biofilm is necessary or not, several stainless steel samples were exposed to seawater in different conditions of illumination. During the tests the free corrosion potentials were measured and the biomass was characterized by means of contemporary measurements of Chlorophyll a and of the Electron Transport System (ETS) activity, which is tied to the respiratory chain present in every cell (Mollica et al, 1984).

The increase of the potentials was always observed, both when the algae were present in the biofilm (points close to the straight line $ETS = 3.28 \text{ Ch } 1a$) and when these were practically

absent (points close to the straight line $\text{Chl } a = 0$). It was concluded that the modification of the oxygen reduction kinetics could be correlated only to a bacterial settlement.

The conclusion is that the depolarization of oxygen reduction and its consequences on the corrosion of active-passive alloys in seawater, are connected to the settlement of a sufficient number of aerobic non-thermophilic bacteria.

By what mechanism does the bacteria settlement influence the oxygen reduction kinetics?

HYPOTHESIS ABOUT THE MECHANISMS THROUGH WHICH BACTERIAL SETTLEMENT CAUSES THE DEPOLARIZATION OF THE OXYGEN REDUCTION.

To explain how bacteria settlement brings about the depolarization of the oxygen reduction, different hypothesis have been proposed:

- The presence of the biofilm provokes a decrease of the pH on the surfaces and, therefore, a shift of 60 mV/(pH_{bulk}-pH_{surface}) in the noble direction of the branch of the cathodic curve (Dexter et al, 1988). Furthermore, the acidification of the surface can produce calcareous deposits dissolution causing, cathodic depolarization (Little et al, 1987).

- The exchange current density of oxygen reduction increases because the effect of some catalyst generated by the bacterial metabolic activity. On the nature of such a catalyst, there are different opinions (Shiffrin et al, 1985; Scotto et al, 1985; Gallagher et al, 1988; Holte, Gartland et al, 1988; Ford et al, 1990).

To select between the two proposed mechanisms (acidification or catalysis effects) several tests have been done (Mollica et al, 1990), two of which are briefly described:

1) Effect of seawater acidification

Seawater continuously renewed and acidified at different pH by suitable addition of HCL was pumped through a series of high quality stainless steel pipes. On these samples the free corrosion potential was periodically measured and the biofilm observed. The pH interval studied ranged from the natural pH of seawater (pH = 8.1-8.2) down to about 5. At the end of the experiment, which lasted forty days, the presence of biofilms was

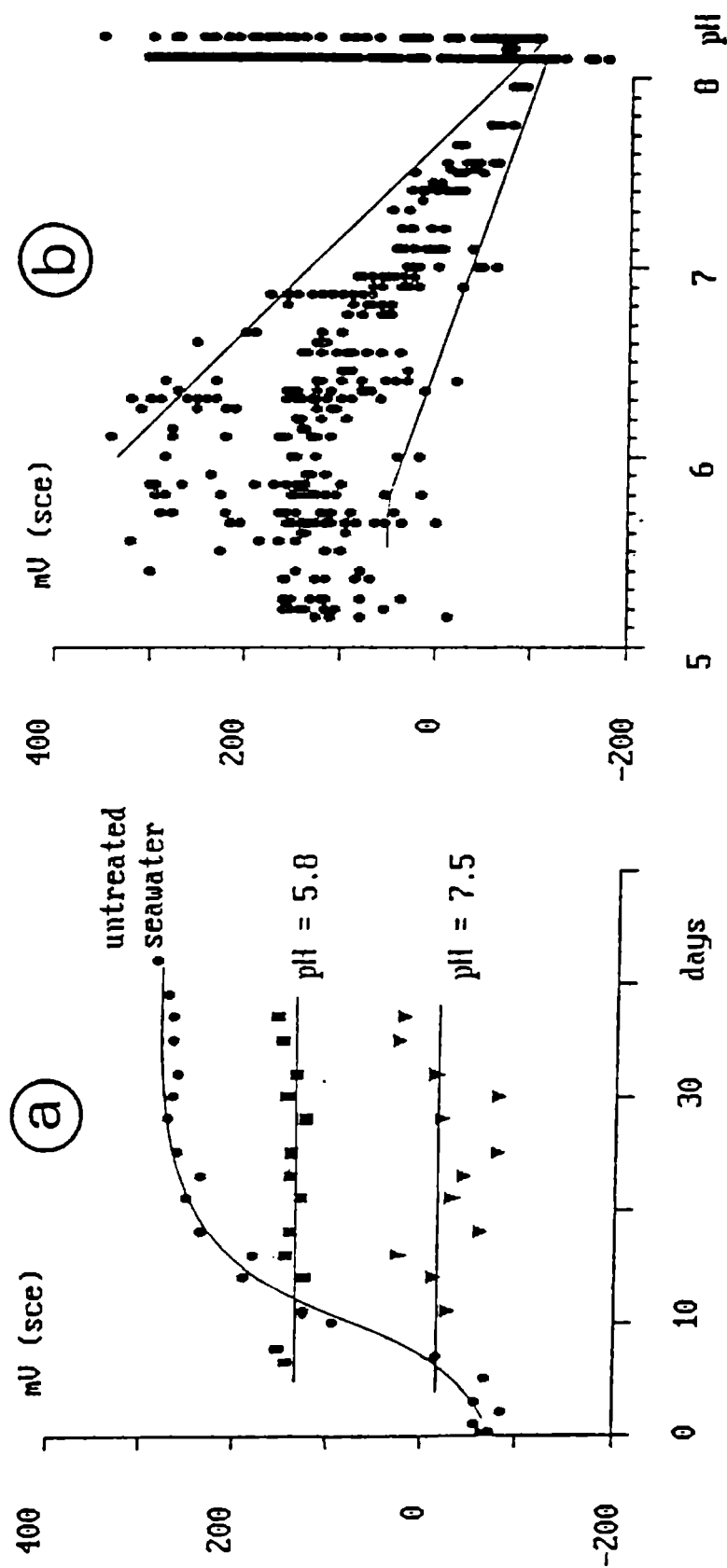


Fig. 4

Effect of seawater acidification on the free corrosion potentials of SSs in passive state.

(Mollica, Ventura, Traverso, 1990).

- (a) Three examples of the free corrosion potential trend vs time in different seawater pH.
- (b) Summary of the free corrosion potentials measured independently of the time in function of seawater pH.

observed on all exposed samples.

In Fig. 4a three examples of the evolution of the free corrosion potential at different seawater pH are shown. In Fig. 4b all the free corrosion potentials seawater pH are reported.

Data indicate that the ennoblement of the potential due to the biofilm growth can be only observed at the natural pH of untreated seawater. It is sufficient to eliminate the buffering properties of the seawater to eliminate the effect of the biofilm; a further acidification will produce an increase of the free corrosion potentials only linked to the pH value ($E_{corr}(mV) = -60pH + b$).

2) Effect of continuous cathodic polarization on the oxygen reduction current.

In Fig. 2 two cathodic curves showing the effect of biofilm growth are reported; it can be seen that the cathodic curves were drawn including several points, each of them obtained in potentiostatic mode. The potentiostatic curves shown in Fig. 2 are schematically drawn in Fig. 5a.

If we want to obtain rapidly the oxygen reduction curve (in a potentiodynamic way) starting from SS samples in passive state already settled by bacteria, a completely different cathodic curve, similar to the curve 3 in Fig. 5a, will be obtained.

In addition, if we stop the potentiodynamic excursion at a given potential, the oxygen reduction current increases in time reaching the value corresponding on the "potentiostatic" curve 2.

A similar route in the E - $\log(i_c)$ plot is spontaneously followed during the first stages of localized corrosion propagation (Mollica et al, 1989).

It was studied the transient phase between curves 3 and 2 polarizing, at four different potentials, stainless steel samples already covered by biofilm. The result (Fig. 5b) was that, independently from the imposed potential, the oxygen reduction current increases, initially, following a rule of this type:

$$\log(i_c) = \alpha t + \beta \quad 1)$$

or, by derivation:

$$d(i_c)/dt = \alpha i_c \quad 2)$$

and the final values are reached after several days of continuous

polarization.

Relation 2) shows that the oxygen reduction depolarization on surfaces covered by biofilm is an auto-catalyzing phenomenon since the increase of oxygen reduction rate is proportional to the instantaneous reduction current.

Relation 2) could also be reached in the following way: the bigger the instantaneous production of OH^- on the electrode surfaces for the reduction of O_2 , the faster the increase of the cathodic current.

Data stated in this paragraph, and others in literature (Holte et al, 1988; Mollica et al, 1990), suggest that the electrochemical effects induced by the biofilm formation cannot be explained through a mechanism which foresees the acidification of the surface.

Taking also into account that recently, according to previous observations (Nivens et al, 1986), a correlation was shown between the modification of the electrochemical parameters and the superficial concentrations of bacterial exopolymers (Scotto et al, 1990), a conclusion can be drawn. The most suitable hypothesis to explain the phenomenon of the oxygen reduction depolarization induced by biofilm growth on active-passive alloys in seawater seems, at the moment, that of a catalyst produced by settled bacteria, probably linked to their exopolymers and whose efficiency increases by increasing above 8 the pH of the surface.

PREVENTION OF MIC ON ACTIVE-PASSIVE ALLOYS IN SEAWATER

Cathodic protection and biocide addition are the most suggested anticorrosive measures in the case of MIC.

We studied, in particular, the use of these types of measures, separately or together, for the protection of heat exchanger pipes against the corrosive effects of biofilms described in the previous paragraphs.

1) Cathodic protection

Stainless steel pipes in which seawater flowed once through, were connected to iron anodes put in the water box: during the test the galvanic currents and the potentials at fixed points (Fig. 6) inside the pipes were measured (Mollica et al, 1984).

Data showed that, following the biofilm growth on the pipes

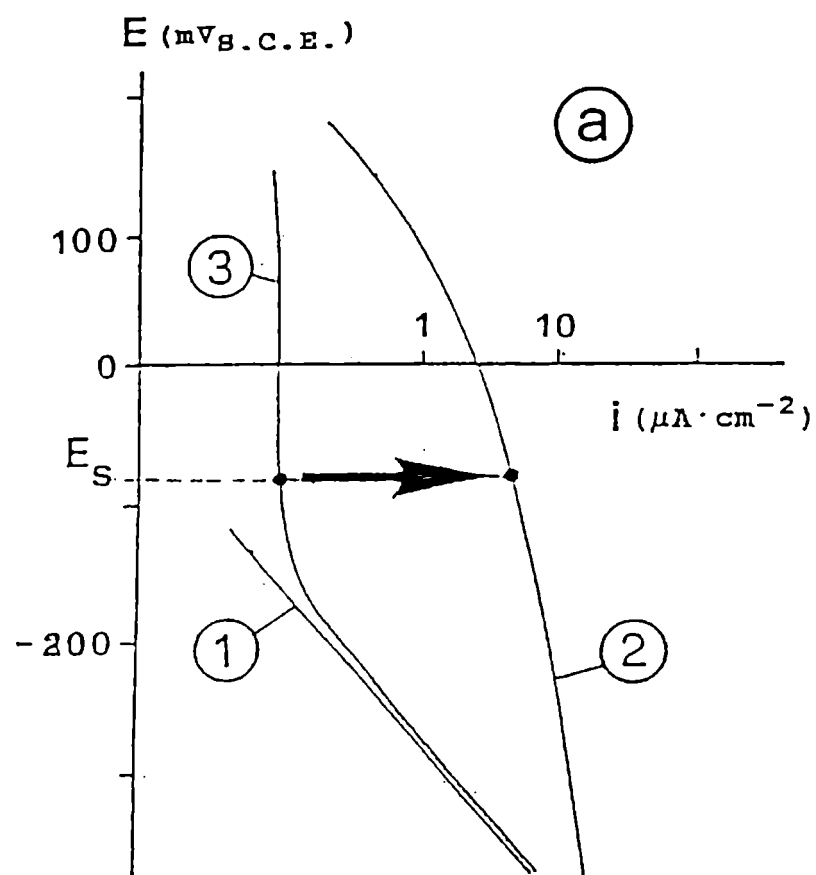


Fig. 5a

Schematic description of possible oxygen reduction curves which may be obtained on SSs in natural seawater:

- (1) Oxygen reduction curve on SSs not covered by biofilm.
- (2) Oxygen reduction curve obtained by potentiostatic way on SSs covered by biofilm.
- (3) Oxygen reduction curve obtained by potentiodynamic way on SSs covered by biofilm.

The arrow shows the increase in time of the oxygen reduction current when the potentiodynamic polarization is stopped at a given potential E_s .

walls, the consumption of the sacrificial anode increases one order of magnitude and, as a consequence, the increase of the ohmic drop inside the pipe reduces the protected pipe length to less than half a meter.

Cathodic protection is, therefore, not sufficient to protect the whole tube against the detrimental effects of biofilm.

2) Biocides addition

As a biocide, sodium hypochlorite was studied because of its wide use in cooling systems. The effect of NaClO used in continuous doses was particularly studied.

Biomass in function of residual chlorine concentration

A set of stainless steel pipes was exposed for thirty days to flowing seawater continuously treated with different amounts of NaClO. At the end of exposure, the protein content on their internal walls was measured (Mollica et al, 1990).

The protein analyses show that a continuous dose of residual chlorine ≥ 0.1 ppm prevented the growth of a valuable biomass.

Free corrosion potential of SSs in passive state in function of the residual chlorine concentration

On a series of SS samples in passive state exposed in the same above mentioned conditions the free corrosion potential trend was followed (Mollica et al, 1990). At the end of exposure the minimum free corrosion potential was observed for a concentration of residue chlorine equal to 0.1 ppm, corresponding to that strictly sufficient to prevent the biofilm formation.

At higher concentrations, the free corrosion potential rises again rapidly, assuming, already for concentrations close to 0.2-0.3 ppm, values above those assumed by the same steels in untreated seawater.

Propagation of localized corrosion in function of residual chlorine concentration.

Galvanic couples between high quality pipes shielded AISI 316

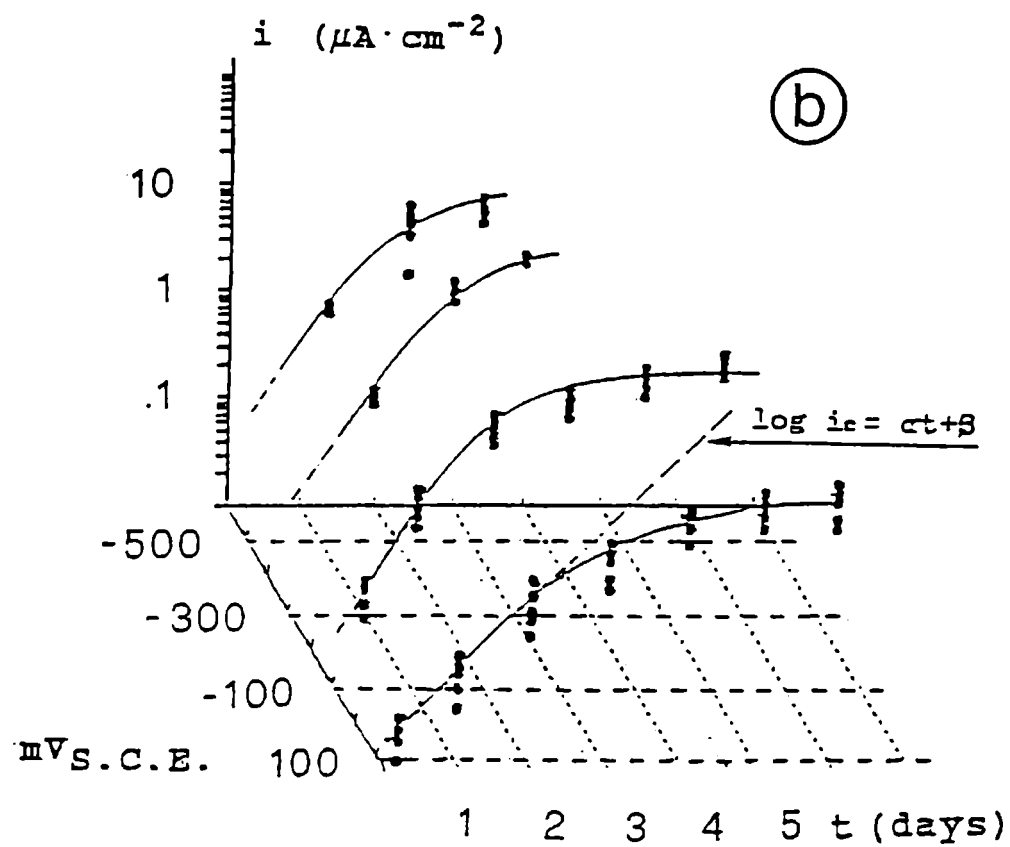


Fig. 5b

Oxygen reduction current as a function of the imposed cathodic potential and time on SS surfaces covered by biofilm.
(Mollica, Ventura, Traverso, 1990).

SS samples were exposed, for 75 days, to once through flowing seawater treated with different amounts of NaClO: crevice corrosion propagation rate on AISI 316 samples was followed by measuring the galvanic current (Ventura et al, 1988, 1989).

The minimum corrosion was observed in presence of a residual chlorine concentration (0.1 - 0.2 ppm) close to that strictly sufficient to hinder biofilm formation: the corrosion rate was about two order of magnitude less than that untreated seawater.

Even in presence of higher doses of residual chlorine (1 - 2 ppm), the propagation rate of the attack is, however, considerably lower than in untreated seawater.

Similar conclusions have been reported in the literature (Wallen, 1990).

About the use of continuous NaClO addition as only measure against MIC, we can, therefore, conclude that the use of NaClO in continuous, if on one hand reduces the propagation rate of the localized corrosion, on the other hand tends to facilitate their onset if the concentration of residual chlorine is over that strictly sufficient to prevent the biofilm formation.

3) Mixed biocide-cathodic protection system.

To examine the effect of a mixed protection system, stainless steel pipes were exposed to once through flowing natural seawater treated with different amounts of NaClO and, at the same time, cathodically protected by iron anodes put in a water box (Mollica, Traverso et al, 1990).

Galvanic currents between SS pipes and iron anodes and potential profiles inside the pipes were followed during a exposure that lasted 30 days.

According essentially to the results plotted in Fig. 6, the data confirm that the elimination of the biofilm though the continuous presence of a residual chlorine concentration close to 0.1 ppm reduces by one order of magnitude the anode consumption, increasing in the same time the protected pipe length, and, in addition, show that an excess of chlorine (in the range 0.1 - 0.8 ppm) does not provoke further increases of the galvanic currents.

The application of a mixed biocide-cathodic protection systems appears to be the optimum solution for tube nest combining low anodes consumption with high penetration of the protection inside the pipes and not requiring an exact control of the biocide dosage.

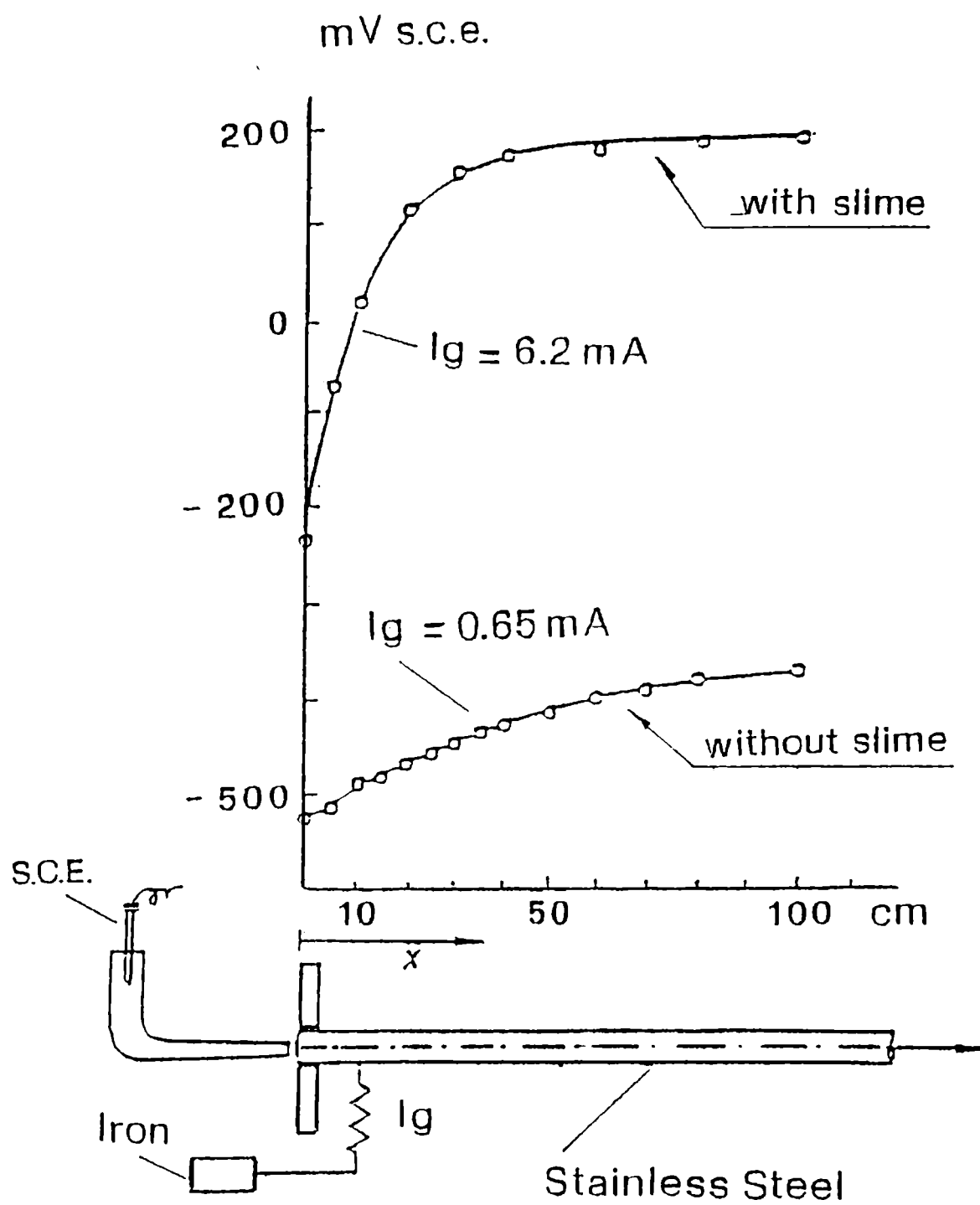


Fig. 6

Potential profiles inside a SS pipe cathodically protected by an iron anode in absence (1) and in presence (2) on biofilm on the SS surfaces.

(Elaboration from Mollica et al, 1984).

CONCLUSIONS

1. The biofilm growth provokes a depolarization of the oxygen reduction on the surface of a series of active-passive alloys, like stainless steels, Ti, Ni-Cr, Cu-Ni, Ni-Cu alloys, exposed to seawater.

2. The presence of biofilm on the surfaces, via oxygen reduction depolarization, causes in turn:

- a greater probability of localized corrosion onset,
- a faster propagation rate of localized corrosion in progress,
- an increase of the galvanic currents between the above mentioned alloys and other less noble ones coupled with them.

3. The hypothesis of a catalyst produced by non-thermophilic bacteria and whose efficiency increases by increasing the pH above 8 seems, at the moment, the most suitable argument to explain the phenomenon of the oxygen depolarization induced by biofilm growth.

4. If only continuous NaClO additions are used to prevent MIC on active-passive alloys in seawater, the residual chlorine concentration must be carefully controlled and maintained within a level very close to 0.1 ppm, to hinder biofilm formation.

5. For MIC prevention on pipes the best solution would be a mixed cathodic protection-biocide addition program. This program permits simultaneously a low consumption of the sacrificial anodes, a high penetration of the protection inside the pipes and a passive behaviour, in case of an eventual residual chlorine overdose.

REFERENCES

Desestret A.- Corrosion localisée des aciers inoxydables dans l'eau de mer. *Matériaux et Techniques* (1986), vol. 2, 317-324.

Dexter S.C., Gao G.Y.- Effect of seawater biofilms on corrosion potential and oxygen reduction of stainless steel. *Corrosion*, **44**, (1988), 717-723.

Dexter S.C., Lin S.H.- Mechanism of corrosion potential ennoblement by marine biofilm. *Proc. 7th Int. Congress on Marine Corrosion And Fouling*, Valencia, Spain (1988).

Dexter S.C., Zhang H.J.- Effects of biofilms on corrosion potential of stainless alloys in estuarine waters. 11th Int. Corrosion Congress, Florence, Italy, 4, (1990), 333-340.

Ford T., Mitchell R.- **Advances in microbial ecology**. Ed. Marshall K.C., Plenum Press, New York and London, (1990).

Gallagher P., Malpas R.E., Shone E.B.- Corrosion of stainless steels in natural, transported and artificial seawaters. *Br. Corros. J.*, 23, (1988), 229-233.

Holthe R., Bardal E., Gartland P.O.- The time dependence of cathodic properties of stainless steels, titanium, platinum and 90/10 CuNi in seawater. *Corrosion/88*, Paper 393, NACE, Houston, Texas (1988).

Holthe R., Gartland P.O., Bardal E.- Oxygen reduction on "passive" metals and alloys in seawater. Effect of biofilm. *Proc. 7th Int. Congress On Marine Corrosion And Fouling*, Valencia, Spain (1988).

Johnsen R., Bardal E.- Cathodic properties of different stainless steels in natural seawater. *Corrosion*, 41 (1985), 296-302.

Johnsen R., Bardal E.- The effect of a microbiological slime layer on stainless steel in natural sea water. *Corrosion/88*, Paper 227, NACE, Houston, Texas (1986).

Krougman J.M., Ijsseling F.P.- Crevice corrosion of stainless steels and nickel alloys in sea water. *Proc. 5th Int. Cong. Marine Corrosion And Fouling*, Barcelona, Spain (1980), 214-237.

La Que F.L., Cox G.L.- Some observations of the potentials of metals and alloys in seawater. *Proc. ASTM*, 40 (1940).

Lee T.S., Kain R.M., Oldfield J.W.- The effect on environmental variables on crevice corrosion of stainless steels in seawater. *Materials Performance*, 7 (1984), 9-15.

Little B., Wagner P., Duquette D.- Microbiologically induced cathodic depolarization. *Corrosion/87*, Paper 370, NACE, Houston, Texas (1987).

Mollica A.- Corrosion d'alliages à transition actif-passif en eau de mer. *Materiaux et Techniques*, 12 (1990), 17-24.

Mollica A., Traverso E., Ventura G.- Electrochemical monitoring of the biofilm growth on active passive alloy tubes of heat exchanger using seawater as cooling medium. *Proc. 11th Int. Corrosion Congress*, Florence, Italy, 4 (1990), 341-349.

Mollica A., Trevis E.- Correlation entre la formation de la pellicule primaire et la modification de la cathodique sur des aciers inoxydables expérimentés en eau de mer aux vitesses de 0.3 a 5.2 m/s. Proc. 4th Int. Congress on Marine Corrosion and Fouling, Antibes, France (1976), 351-365.

Mollica A., Trevis A., Traverso E., Ventura G., Scotto V., Alabiso G., Marcenaro G., Montini U., Decarolis G., Dellepiane R.- Interaction between biofouling and oxygen reduction rate on stainless steel in sea water. Proc. 6th Int. Congress on Marine Corrosion and Fouling, Athens, Greece (1984), 269-281.

Mollica A., Trevis A., Traverso E., Ventura G., Decarolis G., Dellepiane R.- Crevice corrosion resistance of stainless steels in natural seawater in the temperature range of 25 to 40°C. Corrosion, 44 (1988), 194-198.

Mollica A., Trevis A., Traverso E., Ventura G., Decarolis G., Dellepiane R.- Cathodic performance of stainless steels in natural seawater as a function of microorganism settlement and temperature. Corrosion, 45 (1989), 48-56.

Mollica A., Ventura G., Traverso E.- On the mechanism of corrosion induced by biofilm growth on the active-passive alloys in seawater. In Microbiologically Influenced Corrosion and Biodeterioration. Ed. N.J. Dowling, M.W. Mittelman and J.C. Danko. The University of Tennessee, Knoxville (1990), 2-25.

Mollica A., Ventura G., Traverso E., Scotto V.- Cathodic behaviour of nickel and titanium in natural seawater. International Biodeterioration, 24 (1988), 221-230.

Mor E.D., Scotto V., Mollica A.- Contribution to the discussion on localized corrosion of stainless steels in natural seawater. Werkstoffe und Korrosion, 31 (1980), 281-285.

Nivens D.E., Nichols P.D., Henson J.M., Geesey G.G., White D.C.- Reversible acceleration of the corrosion of AISI 304 stainless steels exposed to seawater induced by growth and secretions of the marine bacterium *Vibrio Natriegens*. Corrosion, 42 (1986), 204-210

Pope D.H., Duquette D.J., Johannes A.H., Weyner P.C.- Microbiologically influenced corrosion of industrial alloys. Materials Performance, 23 (1984), 14-18.

Schifffrin D.J., De Sánchez R.S.- The effect of pollutants and bacterial microfouling on the corrosion of copper base alloys in seawater. Corrosion, 41 (1985), 31-48.

Scotto V., Alabiso G., Beggiato M., Marcenaro G., Guezennec J.-

Possible chemical and microbiological factors influencing stainless steel microbiologically induced corrosion in natural seawater. Proc. 5th European Congress On Biotechnology, Copenhagen, Denmark (1990), 866-871.

Scotto V., Alabiso G., Marcenaro G.- An example of microbiologically influenced corrosion. Bioelectrochemistry and Bioenergetics, 18 (1986), 347-355.

Scotto V., Di Cintio R., Marcenaro G.- The influence of marine aerobic microbial film on stainless steel corrosion behaviour. Corrosion Science, 25 (1985), 185-194.

Ventura G., Traverso E., Mollica A.- Microfouling control procedures as anticorrosion methods of stainless steels in natural seawater. Microbial Corrosion-1, Ed. Sequeira C.A. and Tiller A.K., Elsevier Applied Science, London and New York (1988), 235-239.

Ventura G., Traverso E., Mollica A.- Effect of NaClO biocide additions in natural seawater on stainless steel corrosion resistance. Corrosion, 45 (1989), 319-325.

Wallen B.- Some factors affecting stainless steel corrosion in seawater. ACOM, 4 (1990).

ELECTROCHEMICAL ASPECTS OF BIOCORROSION AND BIOFOULING

HECTOR A. VIDELA

*Bioelectrochemistry Section, INIFTA, University of La Plata.
C.C. 16. Suc. 4 (1900) La Plata. ARGENTINA.*

ABSTRACT

The basic principles of electrochemical corrosion remain valid for interpreting the acceleration of the corrosion process by microorganisms, under aerobic or anaerobic conditions. However, microorganisms add to the corrosion process a wide variety of effects, derived from microbial interactions with the environment surrounding the metal surface. Among these effects, the main one is related to the modification of the metal/solution interface structure through biofouling accumulation. A reciprocal conditioning between both processes (biofouling and biocorrosion) can then be expected. The consequent behaviour of the metal substratum will vary according to the extent and intensity of this reciprocal interaction. Thus, several theoretical and practical concepts used for assessing inorganic corrosion, must be revised and eventually redefined, when applied to a case of biocorrosion.

A brief overview on the electrochemical principles of inorganic corrosion and their adaptation for interpreting the corrosion process at a biologically conditioned interface is also made.

INTRODUCTION

Many aspects of biological processes involve electrical potentials and currents, both of electrochemical nature (Bockris & Reddy, 1970).

The interface between a metal and a surrounding electrolyte is characterized by a certain distribution of electrical charges that can be depicted according to the electrical double layer model. Present knowledge about the structure of the electrical double layer is mainly based on data obtained with the dropping mercury electrode. The behaviour of the interface between mercury and several aqueous electrolyte solutions can be considered approximately equal to that of an ideally polarisable interface. However, this electrochemical behaviour is far distant from the one presented by the complex metal/solution interfaces associated with biocorrosion and biofouling.

General dimensions of microorganisms involved in biocorrosion, like bacteria, fungi or yeasts can be estimated on the average, in the order of the micrometer. This characteristic allows microorganisms to colonize very inaccessible areas like the interior of pits or crevices and to resist the shear stress of the fluid circulating over the metal surface. Moreover, small dimensions and weight facilitate the rapid and easy dispersion of microorganisms by environmental factors. The synergistic effect of several microbial properties like their growth rate, varied metabolic products (many of them of corrosive nature), and the high surface to volume ratio, allow the microorganisms to interact very actively with the medium (Videla, 1986). All these facts can explain why the metal/solution interface can be dramatically changed by the microbial activity. The microorganisms add to the corrosion process all the diverse effects derived from the microbial interactions with the environment surrounding the metal surface. As this interaction is very active, it can be expected that microbial participation in corrosion will markedly enhance the metal damage.

ELECTROCHEMICAL NATURE OF CORROSION

Metallic corrosion can be defined as the attack produced on a metal surface by reaction with an aggressive environment, with the consequent deterioration of the properties of the substratum.

Corrosion is an electrochemical process caused by a flow of electricity from one metal either to another metal, or to an-

other sort of electron sink. As a result of the interaction with the environment, metals lose their elemental state and come back to a combined form. Corrosion is then, a natural or spontaneous process because, with the exception of the noble metals, all other metallic substrata display a thermodynamic tendency to revert to the oxides from where they came.

An electrochemical reaction involves the transfer of electrons through coupled oxidation and reduction process. To occur, corrosion needs a solution able to conduct the electrical flow (the electrolyte). Consequently, seawater or many industrial waters, because of their saline content, are excellent electrolytes to allow the conduction of electricity from one negative area to another positive one. Inorganic corrosion is then accomplished in the presence of two elements: the metal and the electrolyte. By analogy with a reaction taking place in an electrochemical cell, corrosion is an anodic or oxidation process and its final result is the dissolution of the metal surface, that enters the solution as metallic anions. A cathodic area, necessary to return the current to the metal, can be supplied by the same metal, if the electrolyte composition is varied. The cathodic reaction is then, an electron-consuming or reduction reaction.

The simplest scheme to illustrate the corrosion process could be that of a droplet of water over a metal surface. Near its boundary with air, oxygen concentration is higher, and this part will provide the cathodic reaction of oxygen reduction (Figure 1). In the region under the droplet, oxygen concentration is lower, and the anodic oxidation of iron takes place. Electrons will be transferred through the metal, according to the scheme depicted in the figure. As the final result of the whole corrosion process, an electrochemical cell is formed on the metal/solution interface where the water droplet is located.

For corrosion to occur, ions must be formed and electrons released at an anodic surface where the oxidation or dissolution of the metal surface occurs. Besides, there must be a simultaneous acceptance at the cathode, of the electrons produced by the anodic reaction. Both anodic and cathodic reactions must proceed simultaneously and at equivalent rates. Metal dissolution will only occur at anodic areas (e.g. the area under the droplet in Figure 1).

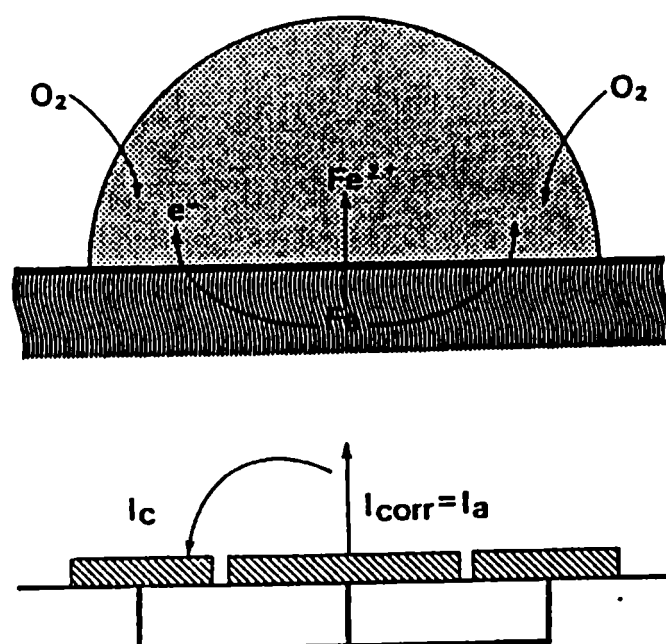


Figure 1: Simple version of the corrosion process on an iron surface under a droplet of water. The process is modelled underneath, as a shortcircuited electrochemical cell (adapted from P.W. Atkins, *Physical Chemistry*, 3rd. edition, p. 805, 1986; with permission of Oxford University Press, Oxford, UK).

In most technological circumstances, the accumulation of electrons at the cathode is prevented through one of these two main cathodic reactions: i) oxygen reduction (aerated conditions at nearly neutral pH); ii) hydrogen ion reduction and consequent hydrogen production (deaerated conditions at acidic pH values). In both aerated and acidic solutions, protons will be more readily available than oxygen, and hydrogen reduction will be the main electron-consuming route.

Microorganisms can provide cathodic reactants through their metabolic activity as in the case of SRB. Thus, the

production of cathodic reactants like H_2S or HS^- mixtures can lead to alternative cathodic reactions like the reduction of H_2S to produce HS^- ions and hydrogen. Costello (1974) suggested an indirect action of SRB in the corrosion of iron through the previous mechanism.

METAL DISSOLUTION AND PASSIVATION

The current flow induces a change (polarization) at the metal/solution interface that conditions the rate of the overall electrochemical process. In this way, corrosion reactions tend to slow down as the corrosion products form at the interface. Conversely, any accelerating effect on the corrosion reaction is called depolarization. Corrosion products formed at the metal/solution interface can alter its structure leading to a loss of reactivity called passivity. In spite of a copious corrosion literature referring to its study, the nature of passivity is still under discussion. However, it is generally agreed that this phenomenon is caused by the formation of a surface film (passive film) at the metal surface, acting as a barrier to further corrosion. The extent to which this film is able to adhere firmly to the metal surface, resist removal by turbulence effects, or be restored if broken, finally determines the capability of the alloy to remain in a passive condition. In many cases, the interaction between microbial biofilms and inorganic passive films condition the metal behavior and its resistance to corrosion attack (Videla, 1991).

A thermodynamic approach of corrosion reactions is important to determine which reactions are theoretically possible under given practical conditions. Thus, it can be said that a metal tends to corrode whenever it is in contact with a solution where a cathodic reaction is possible at an equilibrium potential higher than that of the metal dissolution reaction in that solution. However, it is not only sufficient to know whether a certain metal can corrode under given conditions. It is essential to know the rate of a possible reaction. Even if a reaction is thermodynamically possible, it can proceed at a so low rate, that for all practical purposes it can be said to occur not at all. There are several examples of metal surfaces (e.g.

aluminium) which are unstable under equilibrium calculations, but which frequently corrode much more slowly than a relatively more stable metal, like iron.

The rate of the corrosion reaction can be measured by the anodic current, i.e., by the current due to metal ions leaving the metal (see Figure 1). Corrosion effects of current flow on polarization phenomena are related not only to the total amount of current flow, but also to the current density (current flow per unit area). It can be easily understood that the effect of a certain amount of current localized on a small area of metal surface will be greater than when the same amount of current is dispersed over a much larger area.

TYPES OF CORROSION ATTACK MORE FREQUENTLY INVOLVED WITH BIOCORROSION AND BIOFOULING

Corrosion manifests itself in several characteristic forms. The two main forms are uniform attack and localised attack. The former occurs evenly over the whole metal surface, whereas localised attack may be present under different types: pitting and crevice corrosion, selective dissolution, stress corrosion cracking (SCC), fatigue corrosion, impingement and fretting corrosion.

Uniform attack as a rule is not a great problem from the technological point of view if its rate can be determined with a reasonable accuracy. Prediction of the expected lifetime is usually not difficult and if necessary some corrosion preventing measure can be taken. Well more insidious and unpredictable are the different types of localised corrosion. These forms of attack cause unexpected, local failures some of which are not of a purely electrochemical nature, but partially caused by mechanical or metallurgical factors. In all cases of localised corrosion, the total metal loss leading to failure, is much greater than for uniform corrosion, that usually corresponds with a much longer life of the metal surface.

The small dimensions of the microorganisms as well as their wide ubiquity allow them to form small ecosystems in restricted areas of the metal surface. Thus, biocorrosion occurs under some type of localised attack (mainly pitting and crevice

corrosion) and consequently these forms of attack will be referred with some detail.

Pitting is a form of localised corrosion in which the metal is removed preferentially from vulnerable areas of the surface (Szklańska-Smiałowska, 1986). Therefore, pitting corrosion is a local dissolution process leading to the formation of cavities in passivated metals when exposed to aqueous, nearly neutral solutions containing aggressive anions like chlorides. There are internal and external factors influencing pitting. Among the formers: the effects derived from alloying elements, the thickness and electronic properties of oxide passive films, cold work, heat treatment and weld effects. The main environmental factors affecting pitting are: electrolyte composition, pH and temperature. A detailed description of these effects or the different theories to explain pit initiation is out of the scope of this paper and the reader can be referred to several specialised publications (Staehle et al., 1974; Galvele, 1979; Szklańska-Smiałowska, 1986). Corrosion of stainless steels in chloride containing media like seawater, or the corrosive attack of carbon steel by mixtures of SRB metabolites and chlorides, are only two of the many biocorrosion practical cases where pitting corrosion is involved.

Local differences in the composition of a solution can be the cause of potential differences on an immersed metal and thus, accelerate corrosion. One important case is referred to differences in oxygen concentration, commonly denominated as differential aeration. In practice, this effect occurs mainly in narrow crevices or under deposits. The bacterial biofilms on metal surfaces, generally lead to this type of localised corrosion which can be considered as one of the more frequent forms of attack found in biocorrosion. In the particular case of passive metals (i.e. stainless steel), crevice corrosion can be severe. In addition, it was recently reported that the bacterial mechanism for oxygen depletion in the crevice water can be as fast as the purely electrochemical mechanism (Dexter et al., 1986). On passivated stainless steel surfaces, oxygen depletion by bacteria becomes dominant and may accelerate the initiation of crevice corrosion. When the concentration of oxygen is higher at one part of the metal surface and lower at another, the part exposed to the lower concentration will act as the anode of a corrosion cell and will suffer an increased localised attack. A

large anode to cathode relationship will favour the localised attack within the crevice. Cathodic reduction of oxygen will lead to an alkaline pH outside the crevice, whereas the hydrolysis of metal ions will enhance the pH decrease inside the crevice, leading to the formation of a differential aeration cell (Figure 2).

A simplified scheme to illustrate this type of differential aeration effect under a microbial colony, is shown in Figure 2. In such an aeration cell, active growth of the microorganisms keeps oxygen concentration at a low level under the colony, acting as an anodic area, whereas the surrounding zone, of higher oxygen concentrations, acts as a cathodic area. Once the electrochemical cell is established, even the death of microorganisms in the interior does not extinguish the cell, since a substantial barrier to the intake of oxygen was established.

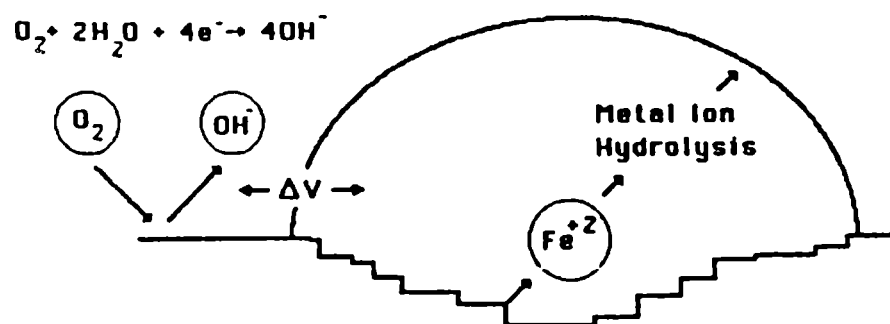


Figure 2: Schematic diagram of the differential aeration effects under a microbial colony formed on an iron surface.

Another common form of localised attack is referred as selective dissolution of the least noble component of an alloy. A case of brass dezincification has been published (Alanis et al., 1986). A similar kind of selective attack is produced when only the narrow boundaries between crystalline regions (crystallites or grains) are preferentially damaged (intercrystalline

corrosion). Although the total weight loss is generally small, the grains lose their adhesion and the material desintegrates. Some biocorrosion cases involving intercrystalline corrosion and pitting corrosion of austenitic stainless steel has been recently reported (Borenstein, 1991; Stein, 1991; Videla et al., 1991).

SCC and corrosion fatigue are two forms of localised attack characterised by the combined action of tensile stress and corrosion. In the first case, the cracks can be either transcrystalline or intercrystalline although in both cases the direction of the cracks are approximately perpendicular to the tensile stress. Some examples of alloys sensitive to SCC are copper alloys in humid atmospheres containing ammonia or sulphur dioxide, austenitic stainless steel in chloride contaminated steam, aluminium alloys in seawater, etc.

Corrosion fatigue is a special case of SCC where the simultaneous action of cyclic stress and corrosion leads to failure. It occurs in a wider range of environments than stress corrosion cracking and it is almost always transcrystalline. Microorganisms also participate in these two types of localised corrosion. A typical case, is the fatigue corrosion of steel in marine environments containing microbiologically generated hydrogen sulfide (Thomas et al., 1988; Edyvean, 1990).

MICROBIAL PARTICIPATION IN THE CORROSION REACTION

The microorganisms influence corrosion by changing the electrochemical conditions at the metal/solution interface. These changes may have different effects, ranging from the induction of localised corrosion to a change in the rate of general corrosion, to corrosion inhibition. Any biological influences which either encourage (or restrict) one of the components (anodic or cathodic) of the corrosion reaction, or permanently separate (localize) anodic and cathodic sites, will increase corrosion. Thus, stimulation of the anodic reaction (e.g. by acidic metabolites), or the cathodic reaction (e.g. by microbial production of a cathodic reactant like H_2S), disruption of a passivating film or increasing the conductivity of the electrolyte, will increase corrosion.

The participation of microorganisms in the process introduces several unique features. Among these features it should be emphasized that the main one, is related to the modification of the metal-solution interface structure, through biofilm accumulation. Because of their relevant role in biocorrosion, all the changes at the interface associated with biofouling and microbial metabolic activities within the biofilm will be discussed with special detail, in the next section.

BIOFOULING OF METAL SURFACES. THE RELEVANT ROLE OF BIOFILMS IN CORROSION

One of the most important facts related to microbial participation in corrosion processes, is linked to the adhesion processes and extracellular polymeric substances (EPS) produced during biofilm formation. These adhesion processes and the subsequent EPS production, lead to an important modification of the metal/solution interface. Its partial or total coverage by strongly adherent biofilms form a barrier to the exchange of elements between the metal surface and the aqueous environment. Besides, reactions between metabolites produced by bacteria and the metal, take place within the biofilm thickness.

It is widely acknowledged in the literature, that biofouling formation starts immediately after the metal immersion in an aqueous medium. A thin film (approximately 20-80 nm thick), due to the deposition of inorganic ions and high molecular weight organic compounds, is formed in a first stage. This initial film is able to modify the electrostatic charge and wettability of the metal surface (Dexter, 1976) facilitating its further colonization by microorganisms. Hitherto, no visible biofilm is settled at the metal/solution interface. In a short time, microbial growth and EPS production results in the development of a biofilm consisting of bacterial cells, their EPS and occasionally, some entrapped particulated material. Thus, a biofilm is the result of a surface accumulation which is not necessarily uniform in time or space (Characklis and Marshall, 1990).

An entire dynamical system is formed at the biofouled interface, and it will be governed by different transport processes taking place through the biofilm (Characklis, 1981). This

is a consequence of the biofilm structure, characterized by a high degree of hydration, where water percentage covers nearly 90% of biofilm composition (Geesey, 1982).

In this way, microbial colonization of metals drastically modifies the classic concept of electrical interface, commonly used in electrochemical studies. Important changes in the type and concentration of ions, pH, and redox conditions, are induced by the biofilm, altering the passive behavior of the metal substratum and its corrosion products, as well as the electrochemical parameters used to assess corrosion rate (Videla, 1989a).

Simultaneously with the biological changes that lead to biofouling formation, another sequence of inorganic changes take place at the metal surface, after its immersion in an aggressive aqueous medium (e.g. seawater). This sequence is related to the process of metal dissolution (corrosion) and corrosion products formation (passivation). Thus, corrosion and biofouling of metal surfaces occur within the same time scale, beginning immediately after the immersion of the metal specimen in the aqueous environment. However, each of these processes follow opposite directions at the metal/solution interface. Whereas corrosion and corrosion products accumulation, is directed from the metal surface towards the solution, biofouling is due to the settlement of planktonic cells which become sessile organisms remaining adsorbed to the metal surface (Figure 3). Thus, the inorganic changes are due to a dissolution process (corrosion) followed by an accumulation process (passivation). The biological changes occur as a consequence of a settlement process followed by the growth of the biofilm. A very active interaction between the passive layer arrangement and biofilm development at the interface can then be expected. The consequent corrosion behaviour of the metal substratum will vary according to the degree of this reciprocal interaction.

An assessment of the relationship between corrosion and biofouling was recently made for several metals in seawater, by using scanning electron microscopy (SEM) complemented with energy dispersive X ray analysis (EDXA) of the deposits, and electrochemical corrosion techniques to evaluate the corrosion behaviour of the substratum (Videla et al., 1987).

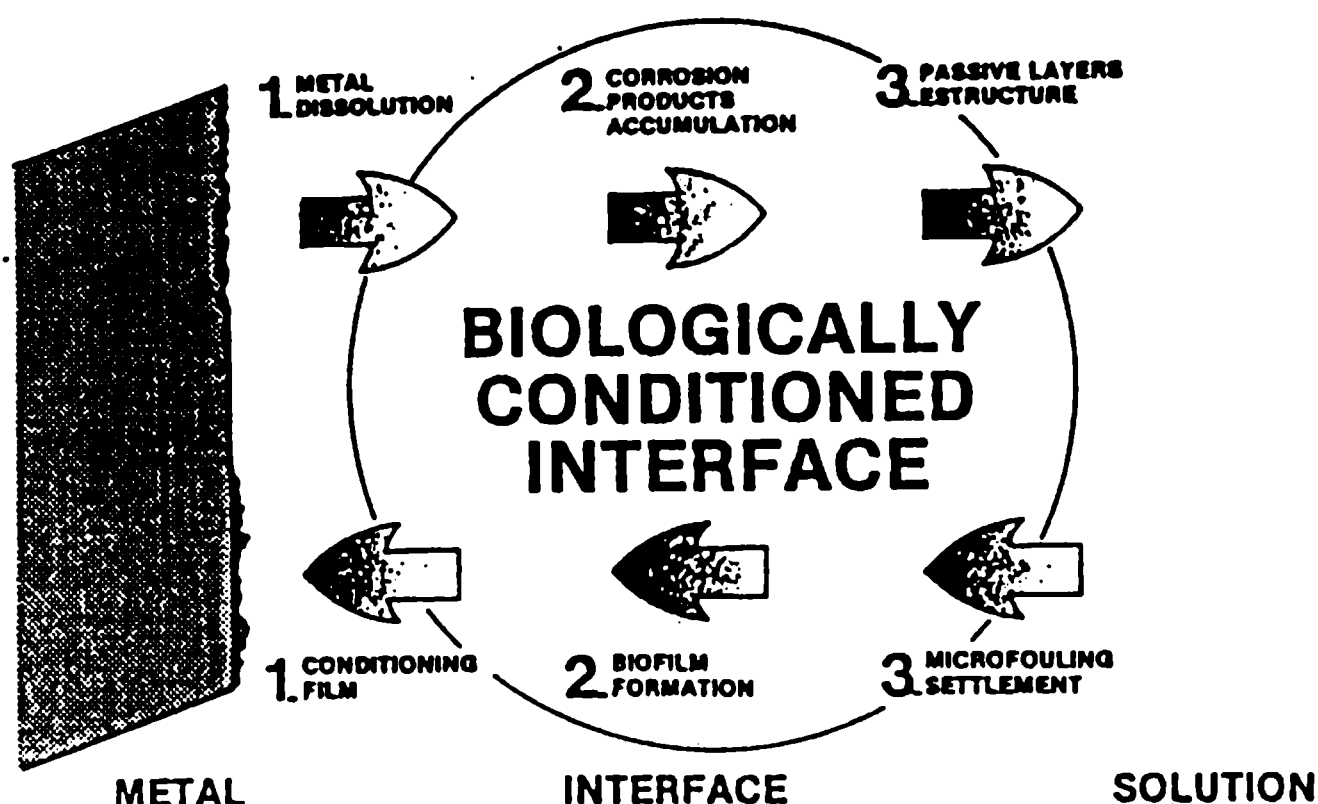


Figure 3: Simplified scheme of biological and inorganic processes at a biologically conditioned metal/solution interface.

Results show that biofouling at the metal surfaces tested, increased according to the following sequence: copper < 70/30 copper-nickel alloy < brass < aluminium < stainless steel < titanium. At an active (easily corroding) metal surface like aluminium, biofilms are formed on an unstable and continuously growing layer of inorganic products, and the detachment of parts of the corrosion products deposits are accompanied by the biofilm. Conversely, stainless steel or titanium, because of the lack of corrosion products, allow a rapid and easy colonization by microorganisms on an even and stable metal surface. Besides,

biofilm formation and its structure is more easily observed by SEM, on these substrata.

DIFFERENT KINDS OF BIOFILMS/PASSIVE LAYERS INTERACTIONS

Three different metal surfaces are chosen to illustrate the varied types of biofilms/passive layers interactions, and its relevant role in biocorrosion mechanisms.

A corrosion resistant metal or alloy (e.g titanium or several kinds of stainless steel) can be severely affected by biofouling effects. Because of its technological and economic importance, several publications have been focused on biofouling and corrosion of stainless steel in marine environments (Dexter & Gao, 1987; Johnsen & Bardal, 1986; Scotto et al., 1985). It is assumed that biofilms can stimulate localised corrosion mainly in two ways: i) by initiating corrosion through the formation of different aeration cells and ii) by increasing the rate of the cathodic reaction. Electrochemical reactions are markedly influenced by biofilm formation and by the chemical microenvironment created at the metal/biofilm interface (Little et al., 1990). An alteration of the electrode capacitance can be produced by different adsorption processes occurring on the metal surface (Mansfeld et al., 1990).

Briefly, biofilm/metal interactions in a corrosion-resistant alloy can lead to corrosion, that would not occur in the absence of biofouling. These conditions will favour the onset of localised attack, mainly by: i) differential aeration as a result of a patchy distribution of the biofilm; ii) an alteration of oxygen gradients within the biofilm. Furthermore, the growth of microorganisms of different species within adherent biofilms, facilitates the development of structured consortia that enhance the effects of single microbial species on metal corrosion (Costerton et al., 1988).

As an example of the opposite behavior (an easily corrodi-ble surface), mild steel in saline media is markedly influenced by abundant deposits of corrosion products of varied chemical composition. In marine environments, a complex fouling layer consisting of bacteria and microalgae embedded in EPS generally consolidates corrosion products passive layers. Such a cohesive

effect of microbial EPS depends on several environmental and biological factors, and will finally determine the extent of passive layers/biofouling interaction (Videla, 1989b).

It was also reported (Gaylarde & Videla, 1987), that microbial dissolution of ferric oxides and hydroxides by the reducing capacity of Fe^{+3} species, present in certain types of marine bacteria, can eventually expose the metal surface to the direct action of aggressive anions (e.g. sulfides, chlorides) existing in the medium. Besides, microbial consortia can markedly enhance the localized attack.

Cupronickels (90/10 and 70/30 copper-nickel alloys) exhibit an intermediate behavior between corrosion resistant and easily corrodible metal surfaces. In spite of their well-documented antifouling properties, copper-nickel alloys are colonized by marine bacteria after exposure periods of several months (Blunn, 1986). Microorganisms are generally entrapped between corrosion product layers and EPS, leading to a sandwiched structure. In this way, biofilm detachment due to water flow or marine currents, will influence the removal of inorganic passive layers, resulting in a patchy distribution of the biofilm itself, which accounts for an increase of the corrosion rate through a differential aeration effect. The effect of biogenic sulfide, altering the cuprous oxide passive layer structure, in copper-nickel alloys exposed to saline media can also act as an alternative biocorrosion mechanism (Videla, 1989b).

According to previous examples, biofouling/passive layers interactions can affect passivity by: i) hindering the transport of chemical species to the metal surface; ii) facilitating the removal of passive layers as biofilm detachment occurs; iii) leading to differential aeration as a result of a patchy distribution of the biofilm; iv) altering redox conditions through the direct use of oxygen in bacterial respiration; v) facilitating the dissolution and removal of inorganic passive layers on the metal surface.

AN ELECTROCHEMICAL CLASSIFICATION OF BIOCORROSION PROCESSES

From an electrochemical point of view, it can be distinguished two types of mechanisms: i) those involving a

modification of the anodic corrosion rate, or ii) those that modify the cathodic one.

Biocorrosion mechanisms related to anodic effects can be:

- a) Production of corrosive metabolites (e.g. sulphuric acid by sulphur oxidizing bacteria);
- b) Production of metabolites that enhance the corrosive action of other chemical species already present in the medium (e.g. biogenic sulfides in chloride containing media like seawater);
- c) uptake or degradation of corrosion inhibitors (e.g. nitrate consumption by *Hormoconis resinae* (*H. resinae*) in the biocorrosion of aluminium alloys).

The mechanisms related to cathodic effects can be:

- a) Production of cathodic reactants (e.g. protons derived from acidic metabolites).
- b) Uptake or degradation of cathodic reactants (e.g. oxygen consumption by microbial respiration leading to differential aeration).
- c) Indirect acceleration of the cathodic reaction (e.g. cathodic effects owing to Fe₂S in the anaerobic corrosion of iron).

Several of these mechanisms can operate simultaneously or consecutively, but no single cause can account for all of the microbial effects on corrosion. Only the synergistic effects resulting from varied and complex interactions between microorganisms, metal surfaces and each environment, can explain the biocorrosion process through a multiple effect mechanism (Videla, 1986). It should be emphasized that one of the main biological effects to induce corrosion, is due to the modification of the metal/solution interface through biofouling accumulation (Videla & Characklis, 1991).

ELECTROCHEMICAL METHODS TO EVALUATE BIOCORROSION

In every case biocorrosion is electrochemical, and electrochemical techniques can be useful, when carefully applied, to investigate the microbial effects on metal behaviour. Biocorrosion is rarely linked to a single mechanism or to single species of microorganisms. Thus, it is necessary to be cautious in the interpretation of data supplied by electrochemical methods when these techniques are applied to systems where the effects

effect of microbial EPS depends on several environmental and biological factors, and will finally determine the extent of passive layers/biofouling interaction (Videla, 1989b).

It was also reported (Gaylarde & Videla, 1987), that microbial dissolution of ferric oxides and hydroxides by the reducing capacity of Fe^{+3} species, present in certain types of marine bacteria, can eventually expose the metal surface to the direct action of aggressive anions (e.g. sulfides, chlorides) existing in the medium. Besides, microbial consortia can markedly enhance the localized attack.

Cupronickels (90/10 and 70/30 copper-nickel alloys) exhibit an intermediate behavior between corrosion resistant and easily corrodible metal surfaces. In spite of their well-documented antifouling properties, copper-nickel alloys are colonized by marine bacteria after exposure periods of several months (Blunn, 1986). Microorganisms are generally entrapped between corrosion product layers and EPS, leading to a sandwiched structure. In this way, biofilm detachment due to water flow or marine currents, will influence the removal of inorganic passive layers, resulting in a patchy distribution of the biofilm itself, which accounts for an increase of the corrosion rate through a differential aeration effect. The effect of biogenic sulfide, altering the cuprous oxide passive layer structure, in copper-nickel alloys exposed to saline media can also act as an alternative biocorrosion mechanism (Videla, 1989b).

According to previous examples, biofouling/passive layers interactions can affect passivity by: i) hindering the transport of chemical species to the metal surface; ii) facilitating the removal of passive layers as biofilm detachment occurs; iii) leading to differential aeration as a result of a patchy distribution of the biofilm; iv) altering redox conditions through the direct use of oxygen in bacterial respiration; v) facilitating the dissolution and removal of inorganic passive layers on the metal surface.

AN ELECTROCHEMICAL CLASSIFICATION OF BIOCORROSION PROCESSES

From an electrochemical point of view, it can be distinguished two types of mechanisms: i) those involving a

modification of the anodic corrosion rate, or ii) those that modify the cathodic one.

Biocorrosion mechanisms related to anodic effects can be:

- a) Production of corrosive metabolites (e.g. sulphuric acid by sulphur oxidizing bacteria);
- b) Production of metabolites that enhance the corrosive action of other chemical species already present in the medium (e.g. biogenic sulfides in chloride containing media like seawater);
- c) uptake or degradation of corrosion inhibitors (e.g. nitrate consumption by *Hormoconis resinae* (*H. resinae*) in the biocorrosion of aluminium alloys).

The mechanisms related to cathodic effects can be:

- a) Production of cathodic reactants (e.g. protons derived from acidic metabolites).
- b) Uptake or degradation of cathodic reactants (e.g. oxygen consumption by microbial respiration leading to differential aeration).
- c) Indirect acceleration of the cathodic reaction (e.g. cathodic effects owing to Fe₂S in the anaerobic corrosion of iron).

Several of these mechanisms can operate simultaneously or consecutively, but no single cause can account for all of the microbial effects on corrosion. Only the synergistic effects resulting from varied and complex interactions between microorganisms, metal surfaces and each environment, can explain the biocorrosion process through a multiple effect mechanism (Videla, 1986). It should be emphasized that one of the main biological effects to induce corrosion, is due to the modification of the metal/solution interface through biofouling accumulation (Videla & Characklis, 1991).

ELECTROCHEMICAL METHODS TO EVALUATE BIOCORROSION

In every case biocorrosion is electrochemical, and electrochemical techniques can be useful, when carefully applied, to investigate the microbial effects on metal behaviour. Biocorrosion is rarely linked to a single mechanism or to single species of microorganisms. Thus, it is necessary to be cautious in the interpretation of data supplied by electrochemical methods when these techniques are applied to systems where the effects

derived from the activity of microorganisms and biofilms are seldomly well understood.

Electrochemical techniques have been frequently used in complex media where the characteristics and properties of passive films are not well known. The presence of complex deposits of corrosion products and EPS may dramatically reduce the usefulness of some electrochemical techniques. Notwithstanding this, the use of appropriate electrochemical methods, coupled with a careful characterization of the microbial species present in the system, as well as the specific characteristics of the metal/solution interface, can lead to a better understanding of biocorrosion mechanisms.

A detailed description of electrochemical methods is out of the scope of this chapter. A wide variety of electrochemical techniques such as corrosion and critical pitting potential measurements, Tafel and potentiodynamic polarization, linear polarization resistance, split-cell current measurements, and several modern electrochemical techniques have been recently reviewed by several authors (Dexter et al., 1989; Mansfeld & Little, 1990; Pope, 1991) and the reader will be referred to any of these excellent articles. Two different examples will be used to illustrate the application of electrochemical techniques to evaluate biocorrosion.

BIOCORROSION OF COPPER-NICKEL ALLOYS

Copper-nickel alloys are generally characterized by a complex corrosion behaviour. In addition to complex biofilm/passive layers interactions, copper-nickel alloys present an additional variable related to the toxic properties of cupric (+2) species on different types of bacteria. It has been reported (Blunn, 1986) that after exposure periods of several months to seawater, bacteria can be found entrapped between corrosion product layers and EPS. Thus, a characteristic sandwiched passive layer structure can be usually found. Biofilm detachment could influence the removal of inorganic layers, resulting in a patchy distribution of the biofilm which accounts for an increase of the corrosion rate through differential aeration (Videla, 1989b).

A laboratory assessment of the early stages of microfouling and corrosion of 70/30 copper-nickel alloy in the presence of two marine bacteria has been recently published (Gomez de Saravia et al., 1989). The corrosion behaviour of the alloy was studied through corrosion potential vs. time measurements made in sterile and contaminated seawater. A different behaviour for the corrosion potential of copper-nickel was found when the metal surfaces were immersed either in bacterial cultures made in artificial seawater or in sterile artificial seawater. Corrosion potential measurements made on copper-nickel samples incubated separately over seven days in bacterial cultures, showed a wide range of scatter when compared with the same alloy samples immersed in identical sterile medium. The scattering in the corrosion potential values could be induced by the formation of microbial deposits (colonies) on the metal surface, as it was also verified by SEM. Microbial metabolic activity leads to passive film dissolution beneath these colonies. Corrosion potential values obtained in the culture media as well as "*in situ*" measurements showed similar tendencies to those reported in the literature for stainless steel in seawater (Dexter & Gao, 1987). The decrease in the corrosion potential measurement is due to polarising currents supplied by the pits. Therefore, these effects are not observed in sterile media.

A study to interpret the relationship between biofilms and inorganic passive layers in the corrosion of 70/30 copper-nickel alloys in chloride environments, was recently made by using different electrochemical techniques like corrosion potential vs. time measurements and potentiodynamic sweep techniques (Videla et al., 1987). The potentiodynamic sweep techniques are most useful in characterising, and sometimes predicting the corrosion behaviour for metal/electrolyte systems in which the metal passivates by the formation of a protective film (Dexter et al., 1989). The basic techniques to run these tests can be found in the ASTM Standards G3, Recommended Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing (1981), and G5, Polarization Practice for Standard Reference Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Polarization Measurements (1982). One of the main experimental variables that can be manipulated is the sweep rate. The scan rate, which can affect the concentration of oxygen and hydrogen, as well as

the formation of films at the metal surface, is very important when applying potentiodynamic techniques to biocorrosion.

A synergistic effect of chloride and sulfide anions on copper-nickel dissolution was found, by using potentiodynamic techniques and corrosion potential vs. time measurements (Videla et al., 1988). A modification of the structural characteristics of the corrosion products layers by metabolic products of bacteria and biofilms can dramatically increase localized attack of 70/30 and 90/10 copper-nickel alloys in seawater or other chloride containing media. These effects can be clearly seen through the modification of the anodic current peaks, corresponding to different corrosion products of copper-nickel, in potentiodynamic measurements (Gomez de Saravia et al., 1990).

BIOCORROSION OF STAINLESS STEEL

Some recent attempts to interpret the effect of biofilms on corrosion, have been made on several stainless steels exposed to seawater, by using corrosion potential vs. time measurements (Mollica et al., 1984; Johnsen & Bardal, 1987). The corrosion potential of an AISI type 316 stainless steel and the rate of oxygen reduction, as measured by the cathodic polarization curve, have been determined with and without the presence of a natural marine bacterial film on the metal surface (Dexter & Gao, 1987).

It is assumed that microbial biofilms on stainless steel can stimulate localized corrosion in natural seawater, mainly in two ways: i) by initiating corrosion through the formation of oxygen concentration cells, and ii) by increasing the rate of the cathodic reduction reaction. These two effects combine to make corrosion potential of the stainless steel highly irreproducible within a week of exposure to natural seawater. When localized corrosion is in progress, the potential becomes active, but on electrodes that remain passive, biofilm causes the potential to be shifted in the noble direction. This effect can be ascribed to a probable change in the kinetics of oxygen reaction. If the E_p of the metal is more active than the reversible oxygen potential under exposure conditions, the corrosion potential may shift noble enough to initiate pitting corrosion. Even

if E_p values were not noble enough to avoid pitting of stainless steel in the presence of a biofilm, the increasingly nobler corrosion potential would make the initiation of crevice corrosion under the film, more likely. Thus, microbial participation in corrosion, in this case through the effects derived from biofilm formation and detachment at the metal surface, could change the environmental conditions in the vicinity of the metal surface, allowing or enhancing localised attack. This attack proceeds according to a typical form of electrochemical corrosion due to differential aeration.

REFERENCES

- Alanis, I.; Berardo, L.; de Cristofaro, N.; Moina, C. and Valentini, C. 1986. A case of localized corrosion in underground brass pipes. In: *Biologically Induced Corrosion*, ed. S.C. Dexter, pp. 102-108. Houston: NACE.
- Blunn, G. 1986. Biological fouling of copper and copper alloys. In: *Biodeterioration 6* Ed. S. Barry, D.R. Houghton, G.C. Llewellyn and C.E. O'Rear, pp. 567-75. London: CAB International.
- Bockris, J.O'M. and Reddy, A.K.N. 1970. The current across biological membranes. In: *Modern Electrochemistry*, pp. 937-947. London: Macdonald.
- Borenstein, S.W. 1991. Why does microbiologically influenced corrosion occur at or adjacent to austenitic stainless steel weldments? In: *Corrosion '91*, paper No. 286. Houston: NACE.
- Characklis, W.G. 1981. Fouling biofilm development: A process analysis. *Biotech. Bioeng.* 23: 1923-1960.
- Characklis, W.G. and Marshall, K.C. 1990. Biofilms: A basis for an interdisciplinary approach. In: *Biofilms*, Eds. W.G. Characklis and K.C. Marshall, pp. 3-15. New York: Wiley Interscience.
- Costello, J.A. 1974. Cathodic depolarization by sulphate-reducing bacteria. *S. Afr. J. Sci.* 70: 202-204.

Costerton, J.W., Geesey, G.G. and Jones, P.A. 1988. Bacterial biofilms in relation to internal corrosion monitoring and biocide strategies. *Materials Performance*, 27: 49-53.

Dexter, S.C. 1976. Influence of substrate wettability on the formation of bacterial slime films on solid surfaces immersed in natural seawater. In: *Proc. 4th International Congress on Marine Corrosion and Fouling*, pp. 137-153. Juan les Pins, Antibes, France.

Dexter, S.C.; Lucas, K.E. and Gao, G.Y. 1986. The role of marine bacteria in crevice corrosion initiation. In: *Biologically Induced Corrosion*, ed. S.C. Dexter, pp. 144-153. Houston: NACE.

Dexter, S.C. and Gao, G.Y. 1987. Effect of seawater biofilms on corrosion potential and oxygen reduction of stainless steel. In: *Corrosion'87*, paper No. 377. Houston: NACE.

Dexter, S.C., Duquette, D.J., Siebert, O.W. and Videla, H.A. 1989. Use and limitations of electrochemical techniques for investigating microbiological corrosion. In: *Corrosion'89*, paper No. 616. Houston: NACE.

Edyvean, R.G.J. 1990. The effects of microbiologically generated hydrogen sulfide in marine corrosion. *MTS Journal* 24: 5-9.

Galvele, J.R. 1979. Present state of understanding of the breakdown of passivity and repassivation. In: *Proc. 4th Int. Symp. on Passivity*, pp. 285-327, Airlie, Virginia.

Gaylarde, C.C. and Videla, H.A. 1987. Localized corrosion induced by a marine *Vibrio*. *International Biodeterioration*, 23:91-104.

Geesey, G.G. 1982. Microbial exopolymers: Ecological and economic considerations. *Am. Soc. Microbiol. News* 48: 9-14.

Gomez de Saravia, S.G.; Mele, M.F.L. de, and Videla, H.A. 1989. An assessment of the early stages of microfouling and corrosion of 70:30 copper-nickel alloy in the presence of two marine bacteria. *Biofouling* 1: 213-222.

Gomez de Saravia, S.G.; Mele, M.F.L. de, and Videla, H.A. 1990. Interactions of biofilms and inorganic passive layers in the corrosion of Cu/Ni alloy in chloride environments. *Corrosion* 46: 302-306.

Johnsen, E. and Bardal, E. 1986. The effect of a microbiological slime layer on stainless steel in natural seawater. In: *Corrosion'86*, paper No. 227. Houston: NACE.

Little, B.J., Ray, R., Wagner, P., Lewandowski, Z., Lee, W.C., Characklis, W.G. and Mansfeld, F. 1990. Electrochemical behaviour of stainless steel in natural seawater. In: Corrosion'90, paper No. 150. Houston: NACE.

Mansfeld, F. and Little, B. 1990. The application of electrochemical techniques for the study of MIC. A critical review. In: Corrosion'90, paper No. 108. Houston: NACE.

Mansfeld, F., Shih, H. and Tsai, R. 1990. Results of exposure of stainless steel and titanium to natural seawater. In Corrosion'90, paper No. 109. Houston: NACE.

Mollica, A., Trevis, A., Traverso, E., Ventura, G., Scotto, V., Alabiso, G., Marcenaro, G., Montini, U., de Carolis, G. and Dellepiane, R. 1984. Interaction between biofouling and oxygen reduction rate on stainless steel in seawater. In: Proc. 6th International Congress on Marine Corrosion and Fouling, pp. 269-281, Athens.

Pope, D.H. 1991. Biological, chemical, metallurgical, and electrochemical methods for investigating microbiologically influenced corrosion. In: Corrosion'91, paper No. 87. Houston: NACE.

Scotto, V., Di Cintio, R. and Marcenaro, G. 1985. The influence of marine microbial film on stainless steel corrosion behaviour. Corrosion Science 25:184-94.

Staehle, R.W.; Brown, B.F.; Kruger, J. and Agrawal, A. (eds.). 1974. Localized Corrosion. Houston: NACE.

Stein, A. 1991. Metallurgical factors in stainless steels affecting microbiologically influenced corrosion. In: Corrosion'91, paper No.107. Houston: NACE.

Szklarska-Smialowska, Z. 1986. Pitting corrosion of metals. Houston: NACE.

Thomas, C.J.; Edyvean, R.G.J. and Brook, R. 1988. Biologically enhanced corrosion fatigue. Biofouling 1: 65-77.

Videla, H.A. 1986. Mechanisms of MIC. In: Proc. Argentine-USA Workshop on Biodeterioration (CONICET-NSF) ed. H.A. Videla. pp. 43-63. Sao Paulo: Aquatec Quimica S.A.

Videla, H.A., de Mele, M.F.L. and Brankevich, G. 1987. Microfouling of several metal surfaces in polluted seawater and its relation with corrosion. In: Corrosion'87, paper No. 365. Houston: NACE.

Videla, H.A., de Mele, M.F.L. and Brankevich, G. 1988. Assessment of corrosion and microfouling of several metals in polluted seawater. *Corrosion* 44:423-426.

Videla, H.A. 1989a. Metal dissolution/redox in biofilms. In: *Structure and function of biofilms*, eds. W.G. Characklis and P.A. Wilderer, pp. 301-320. Chichester: Wiley Interscience.

Videla, H.A. 1989b. Biological corrosion and biofilms effects on metal biodeterioration. In: *Biodeterioration Research 2*, eds. C.E.O'Rear and G.C. Llewellyn, pp. 39-50. New York: Plenum Press.

Videla, H.A. 1991. Biofilms and inorganic passive layers interactions in MIC. In: *Corrosion'91, Corrosion Research in Progress Symposium. Extended Abstracts*. pp. 7-8. Houston: NACE.

Videla, H.A., Mele, M.F.L. de, Moreno, D.A., Ibars, J. and Raninger, C. 1991. Influence on microstructure on the corrosion behavior of different stainless steels. In: *Corrosion'91*, paper No. 104, Houston: NACE.

Videla, H.A. and Characklis, W.G. 1991. Biofouling and Microbiologically influenced corrosion (Submitted to *International Biodeterioration* for publication).

BIOCORROSION AND BIOFOULING OF 70/30 COPPER-NICKEL ALLOY IN SEAWATER

Mónica F.L. de Mele
Bioelectrochemistry Section, INIFTA,
Faculty of Pure Sciences (UNLP)

ABSTRACT

Biofouling and corrosion products of 70/30 cupronickel exposed to polluted seawater were studied by SEM complemented with EDXA analysis. Different layers of corrosion products containing dissimilar levels of sulphide, iron, copper and nickel were detected. An outer porous layer covered by a biofilm was present in all samples. Only few genera of diatoms and protozoa could be found in the biofilm. The microorganisms attachment on cupronickel was delayed with respect to other more inert materials. The electrochemical measurements showed that sulphide ions affects cupronickel passivity interfering in the formation of the outer passive layers.

Key Words (Palabras clave): copper-nickel alloys (aleaciones cobre-níquel), polluted seawater (agua de mar contaminada), biofouling (contaminación biológica), chloride media (medio clorado).

INTRODUCTION

The excellent thermal conductivity, the good corrosion resistance and the antifouling properties of copper-nickel alloys have led to their wide acceptance as heat exchanger constructional material. However, corrosion failures occur in service conditions.

The main corrosion hazard for cupronickels in sterile seawater can be related to the presence of chloride and to the removal of the scarcely adherent passive films. Moreover, in polluted media two new different factors must be taken into account: the presence of organisms (capable of attaching and fouling the surface) and sulphide anions (closely related to the degree of pollution of the water). It has been reported that sulphate-reducing bacteria (SRB) are able to produce important concentrations of sulphides in highly restricted areas of both 90/10 (Chamberlain et al., 1988) and 70/30 (Videla et al., 1989) cupronickel alloys.

A complex electrochemical behaviour was found in polluted saline media where the corrosion resistance of cupronickels can be altered by the simultaneous presence of chlorides, sulphides, and by biofilm formation and detachment (Schiffrin & Sanchez, 1985; Mele et al., 1988).

The aim of this work is to assess biofilm effects on 70/30 cupronickel at different exposure periods of up to 60 days in polluted seawater.

Biofilm and corrosion products layers interaction were studied by SEM complemented with energy dispersive X-ray analysis (EDXA). Electrochemical measurements were also made in order to observe the modifications of the corrosion behaviour produced in the presence of biological species and sulphide.

EXPERIMENTAL

Biological films were formed by exposing 70/30 cupronickel

disks of 15 mm diameter embedded in an epoxy resin. The composition of the alloy was Cu 67 %, Ni 31.9 %, Fe 1.10 %.

Previous to exposure, the metal surface was prepared by polishing it with 320 and 600 emery papers. Exposure times varied between 7 and 60 days. Samples were located on acrylic panels. The panels were exposed to flowing seawater (0.2-0.3 m/s) at the intake channel of a thermal power plant located in the vicinity of Mar del Plata harbour (38° 08' 17" S, 57° 31' 18" W), Argentina.

Fouling and corrosion products observations were made using a SEM, (Jeol JSM-T 100) and an optical microscope (Olympus Vanox).

SEM observations were made on specimens prepared from samples exposed "in situ" to flowing seawater. After exposure, and in order to preserve biological material for SEM observations, specimens were successively fixed with 2% glutaraldehyde solution in phosphate buffer, washed with distilled water, dried through an acetone series to 100%, and finally critical point dried. Corrosion layers composition was studied by EDXA.

A conventional Pyrex glass electrochemical cell was employed for electrochemical experiments. Working electrodes were 7 mm diameter disks embedded in an epoxy resin. A saturated electrode (SCE) was used as reference and a platinum sheet as counter electrode. Working temperature was 28°C.

The electrochemical behaviour of 70/30 cupronickel was followed through potentiodynamic cyclic polarization measurements made at different sweep rates from -1.0 V to different anodic limits between -0.5 and +0.4 V.

Artificial seawater of the following composition: NaCl 23,4 g/l; $MgCl_2$ 4.9 g/l; Na_2SO_4 3.9 g/l; $CaCl_2$ 1.1 g/l; KCl 0.06 g/l; 3% $FeCl_3$ solution 0.1 ml in distilled water up to 1 l; NaCl

solutions (0.023 to 0.51 M concentration range) and Postgate C culture medium were used as electrolytes. Occasionally, they were added with Na_2S (10^{-3} M).

RESULTS

Characteristics of biofouling formed at different exposure times.

The amount of biomass deposited on the metal surface was affected by seasonal changes. For instance, exposures made in February (corresponds to summer in the southern hemisphere) showed a higher deposition of biological material while those made in August (winter) showed minimal amounts of deposits. These findings were in good agreement with previous studies on seasonal biomass distribution (Brankevich, 1984).

Biofouling characteristics at different exposure times during summer can be summarized as follows:

- a) One week: Few isolated bacteria and filamentous material of biological origin were found.
- b) Two weeks: The amount of bacteria and filamentous material increased. Some colonial protozoan (*Zoothamnium* sp) were found.
- c) Four weeks: The number of *Zoothamnium* attached increased. Muscilagines and other biological deposits covered a great part of the metal surface. Detachment of the corrosion products patches occurred in randomly distributed areas.
- d) Six and eight weeks: Colonies of *Zoothamnium* sp mixed with detritus material as well as few isolated diatoms (*Navicula* sp, *Skeletonema* sp, *Coscinodiscus* sp, etc) could be seen.

The abundance of species found on 70/30 copper-nickel alloy was only 10 to 20 % of that observed in stainless steel specimens (used for comparison) for similar periods of exposure. Besides, microorganism attachment in cupronickel samples is delayed with

respect to those of stainless steel.

The interaction between bacterial colonization and corrosion products layers on 70/30 cupronickel, was investigated in laboratory experiments using bacterial cultures in artificial seawater. The bacteria used were isolated from biofilms formed on cupronickel tubes exposed in situ to seawater. These bacteria produced abundant mucilage, where the cells were entrapped. The formation of round bacterial colonies was observed. In addition bacteria covered by corrosion products were also detected by SEM. This supports the hypothesis that a dissolution-precipitation mechanism is involved in the formation of corrosion products.

When a detachment of a bacteria or a colony occurs, it is accompanied by the removal of a patch of the outer corrosion layer. It is also observed in the case of *Zoothamnium* sp detachment. This microorganism is firmly adhered to the outer corrosion layer through extracellular polymeric substances exuded at the base of its stalk.

Experiments with 70/30 cupronickel coupons immersed in a mixed culture of *Vibrio alginolyticus* and a sulfate reducing bacteria (SRB) culture were also made. High localized concentration of S and Cu under bacteria colonies were found by EDXA (Table I).

Corrosion layers structure in polluted and unpolluted seawater

When 70/30 copper-nickel coupons are exposed to artificial seawater two layers of corrosion products are formed. The uppermost is porous and poorly adherent. A more compact and adherent layer is found beneath them. EDXA analysis showed the presence of Cl in addition to Cu and Ni.

A marked change in colour was observed on 70/30 cupronickel samples after the exposure to seawater. Before the immersion the samples showed a shiny silvery colour, but after two weeks of

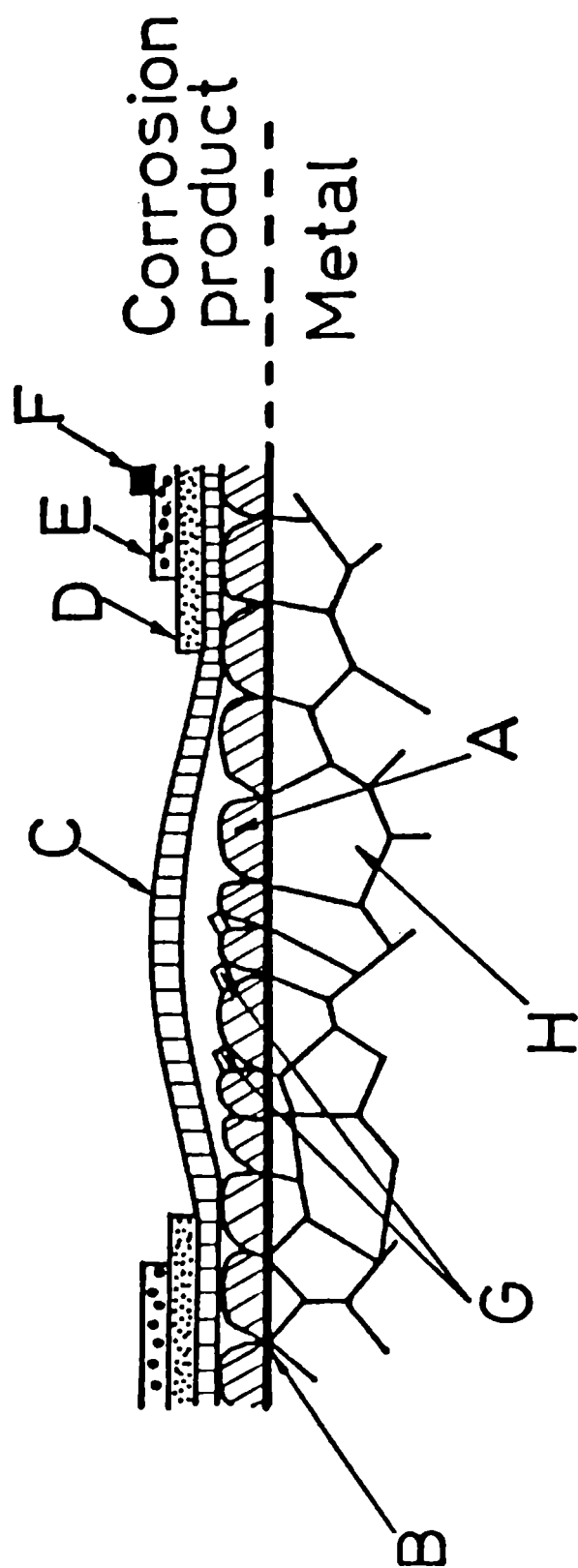


Fig. 1.
Schematic diagram of corrosion products of 70/30 Cu-Ni alloy resulting from the exposure to sulfide-polluted seawater. The elemental composition of the regions A, B, C, D, E, F, G, and H is given in Table II.

TABLE I

EDXA analysis of 70/30 Cu-Ni alloy immersed in a mixed culture with SRB. Elements %

Elements/ regions	Si	S	Mn	Fe	Ni	Cu
under SRB colony	0.09	5.48	---	1.28	1.29	91.86
around SRB colony	---	0.86	0.43	1.42	28.76	68.53

TABLE II

EDXA analysis of 70/30 Cu-Ni alloy immersed in natural seawater. Elements %

Elements/ regions	Al	Si	S	Ca	Fe	Ni	Cu	P	Cl
A	0.12	0.06	0.19	0.05	3.34	35.69	60.54	----	----
B	----	0.15	----	----	1.94	66.78	30.89	----	0.23
C	----	0.05	----	----	2.02	49.15	44.32	----	3.46
D	----	0.43	2.71	----	6.14	47.44	43.27	----	----
E	----	0.42	7.33	----	3.98	35.92	52.34	----	----
F	3.96	7.29	4.29	0.21	64.30	7.72	8.90	3.32	----
G	----	----	----	----	0.83	7.00	92.03	----	0.13
H	----	0.15	----	----	1.47	32.29	66.09	----	----

Regions A, B, C, D, E, F, G, and H are identified in Fig. 1

exposure it turned into golden brown. After a month of exposure a green corrosion product was detected through a stereomicroscopic examination. SEM observations of metal samples revealed cracked areas following grain boundaries with occasional detachment of some fragments of the outer surface layer.

When the 70/30 cupronickel alloy was immersed in sulfide polluted natural seawater gray to black corrosion products deposits, loose in nature and widely spread, appeared on the metal surface. Three layers of dissimilar porosity can be distinguished wherever the outer layers were detached after a month of exposure.

EDXA analysis of the film formed during different exposure times revealed a notorious difference in its composition. Higher concentrations of Fe and S were found for 14 days than for 7 days of exposure. In addition, Mg, Ca and Si that were practically absent on 7 day films, were detected after two weeks. The Cu/Ni relation in the outer layers decreased as the exposure time increased while an increasing mixture of biological material and particulated corrosion products was detected.

A detailed scheme of the corrosion layers formed on 70/30 cupronickel alloy is shown in Fig. 1. There, H represents the base metal, A is the inner adherent layer which presents intergranular attack in sites such as B. Results of the EDXA analysis of the different regions are shown in Table II. C, D and E are corrosion layers of dissimilar porosity which are contaminated by sulfide. G are crystals where copper percent is very high. They are probably Cu_2O or pure copper crystals which precipitate in the zones where the diffusion is restricted.

Electrochemical measurements

Cyclic voltametry at a high sweep rate (0.1 V/s) was used in the laboratory to study the effect of sulphide additions on 70/30 cupronickel behaviour.

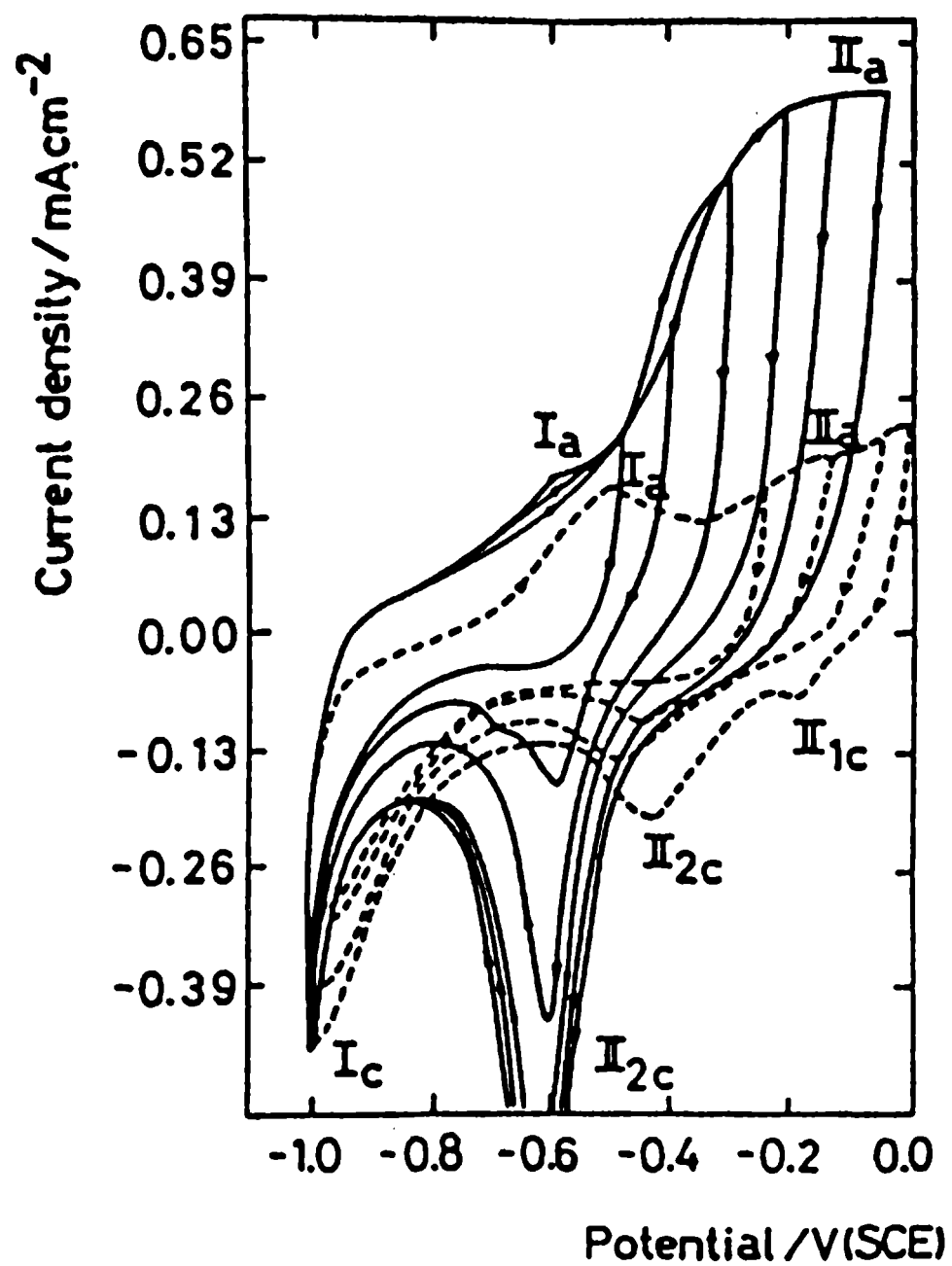


Fig. 2.
Potentiodynamic triangular potential sweep made at 0.1 Vs^{-1} up to different anodic limits in: (-----) artificial seawater; (—) artificial seawater + $10^{-3} \text{ M Na}_2\text{S}$.

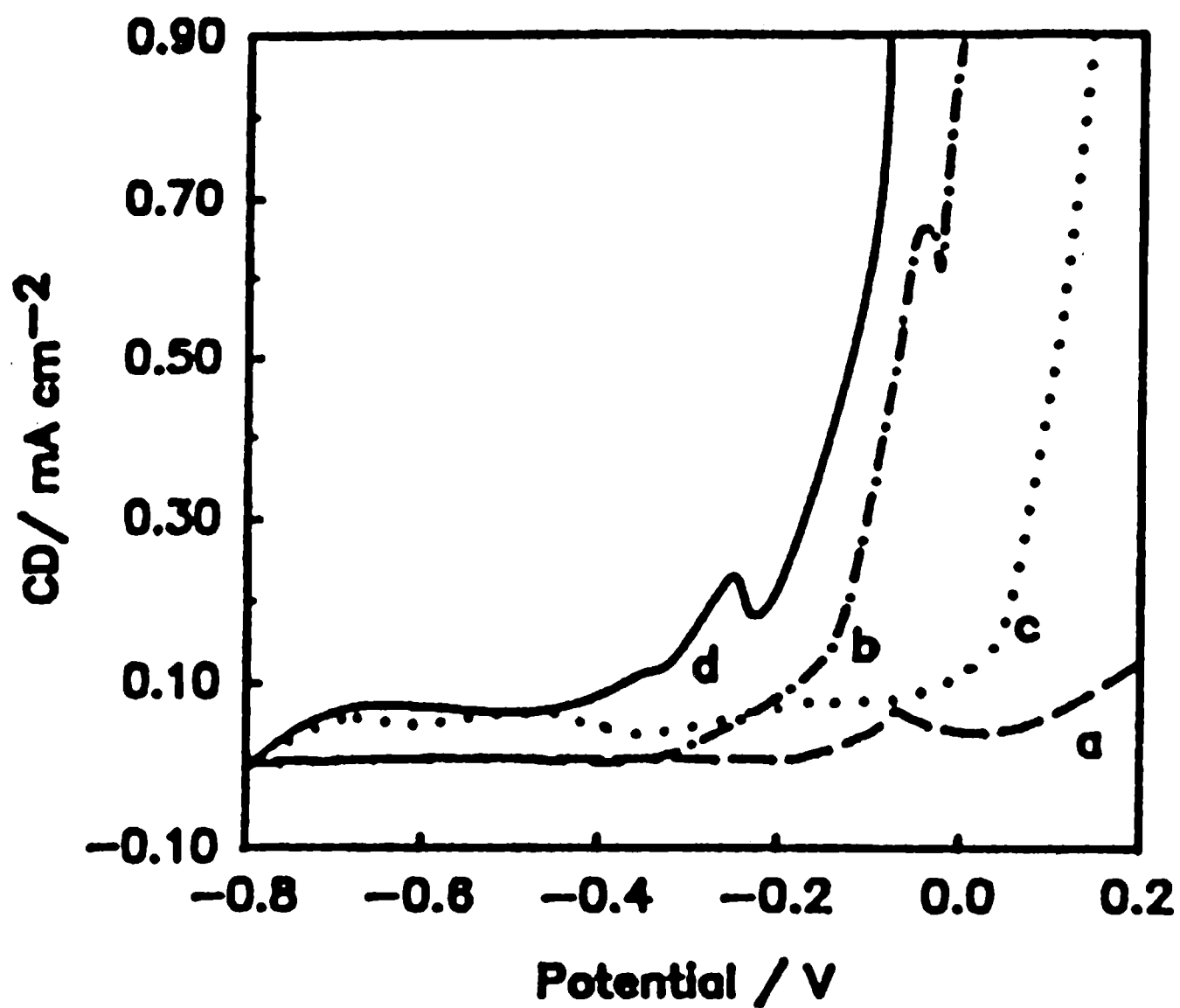


Fig. 3.
 Potential vs current density (CD) plot of 70/30
 Cu-Ni alloy at 0.001 Vs^{-1} in: a) Postgate C
 medium; b) Postgate C medium + 0.51 M NaCl; c)
 Postgate medium + 10^{-3} M Na_2S . (With permission of
 NACE, according to ref. Videla et al, 1989).

The voltamograms obtained previously to sulphide addition in deareated artificial seawater are shown in Fig. 2. Two different regions can be distinguished: Region Ia (a:anodic), related to nickel dissolution and associated to peak Ic (c:cathodic) of the cathodic scan. Region IIa corresponds to copper dissolution (mainly as Cu^+) and is related to peak II_{2c} . There is also some Cu^{2+} formation in region IIa which is associated to peak II_{1c} , in agreement with previous results (Chialvo et al, 1985, Videla et al, 1989). After Na_2S (10^{-3} M) addition, a high current increase was observed during the anodic scan. Peak II_{1c} was displaced through more negative potentials and peaks Ia and Ic related to nickel decreased. A thin film showing light interference colours was formed on the surface of these samples.

Potentiodynamic measurements made in Postgate C medium with Na_2S (but without chloride addition) showed a marked increase in the current density at 0.0 V (Fig. 3, curve c). Pits were clearly visible when the scan was stopped at this potential. Moreover, a current contribution in the range of potentials between -0,7 V and 0.0 V was noticed. This current contribution was not observed in the absence of Na_2S .

In the presence of NaCl and Na_2S , the marked increase of the current density occurred at lower potentials than those measured when NaCl or Na_2S were added separately (Fig. 3, curve d).

When chloride solutions are used (without Na_2S addition) and the anodic potential limit was shifted to 0.4 V, it could be seen that the marked increase in current observed at 0.0 V stopped at 0.1 V to form a maximum and decrease. This current peak moved in the cathodic direction and its size decreased when the pH increased (Fig. 4a). The height of this current peak was also dependent on chloride concentration (Fig. 4b) and on sweep

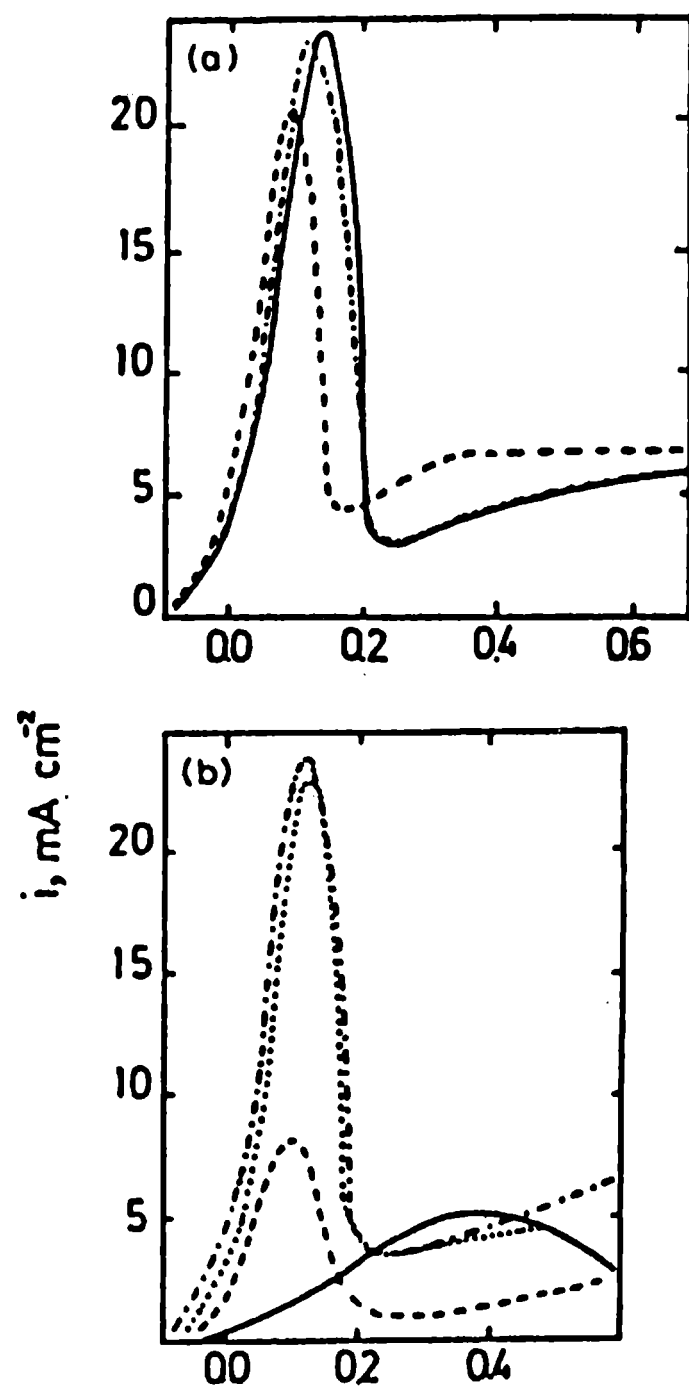


Fig. 4.
Effect of pH and chloride concentration on anodic polarization curves for 70/30 Cu-Ni alloy: a) 0.5 M NaCl solution; pH=8.0; (---) pH=8.8; (----) pH=10.5; b) NaCl solutions; (---) 0.5 M; (....) 0.4 M; (----) 0.17 M; (—) 0.023 M. (With permission of the Institute of Metals, according to ref. Mele et al, 1989)

rate.

Open circuit potential values obtained in artificial chloride solutions are ranged between -0.1 and -0.2 V (SCE). In sulphide containing solutions potential values were markedly active (c.a -0.600 V). Similar values were reached during sample exposition in natural sulphide polluted seawater (Fig. 5).

When the potential was stepped at -0.6 V in artificial seawater contaminated with sulphide and then the metal surface was observed by SEM it could be seen that there were non uniform layers similar to those found in natural polluted seawater.

DISCUSSION

Corrosion layers composition

Chemical and ESCA analyses of 90/10 cupronickel alloy made with samples stepped in the vicinity of the corrosion potential value in artificial chloride solutions showed a complex passive film composed of two different layers: a thin inner adherent layer of Cu_2S and a porous outer layer formed by precipitated $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ (Blundy & Pryor, 1972; Kato & Pickering, 1984). In polluted seawater several layers are formed. $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Cu_2O and Cu_2S particles doped with Ni, Fe, S, $((\text{Ni},\text{Fe})_3\text{S}_4)$ and Cl were detected (Mukhopadhyay and Baskaran, 1986). The outer layers are porous, thick, and scarcely adherent whereas the inner layer was thinner, showing ditches at the grain boundaries (Syrett, 1981; Eiselstein et al., 1983; Kato et al., 1984).

The corrosion products layers formed in natural seawater were less uniform and compact than in artificial seawater. This was mainly due to organics adsorption, biological materials adherence, copper salts precipitation on this biological materials, and sulphur compounds formation. Each of the coupons showed different regions presenting varied degrees of attack. Detachment of the protective layers was produced in definite

areas. Marked differences on copper, iron, sulfur and nickel content in different regions of the alloy surface were found. A preferential dissolution of copper (probably precipitated as Cu_2O) was observed in those areas where anion diffusion was restricted such as under the external layer or between ditches.

Outer layers presented higher nickel and iron percentages than the base metal (regions C,D and E, Table II) and certain areas showed high sulphur contents.

Corrosion behavior of 70/30 copper-nickel alloy

Voltammograms made in artificial seawater show different contributions related to nickel and copper dissolution to form Ni^{++} , Cu^+ and Cu^{++} species according to previous results in other chloride media (Chialvo et al., 1985; Mele et al., 1989; Gassa et al., 1983).

The hypothesis of $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ precipitation is supported by electrochemical results, specifically the decrease in height and the cathodic displacement of the most anodic peak with increasing pH (Fig. 4). At high pH values, precipitation can occur easily and peak Ia was lower. Conversely, at high chloride concentrations, higher dissolution of copper (formation of soluble cuprous and cupric chlorides is favoured) would produce an increase in the height of the peak.

Sulphide promotes the modification of the oxide layer structure lowering its corrosion resistance. It is supported by the high current values during the anodic scan, the presence of micropits (Videla et al., 1989), and the characteristics of the film formed in the presence of sulphide. When chloride and sulfide are both present this effect is enhanced and accelerated.

Attachment of microorganisms to 70/30 cupronickel surface

Marked differences were found in the biofouling of stainless steel and 70/30 cupronickel in relation to bacterial

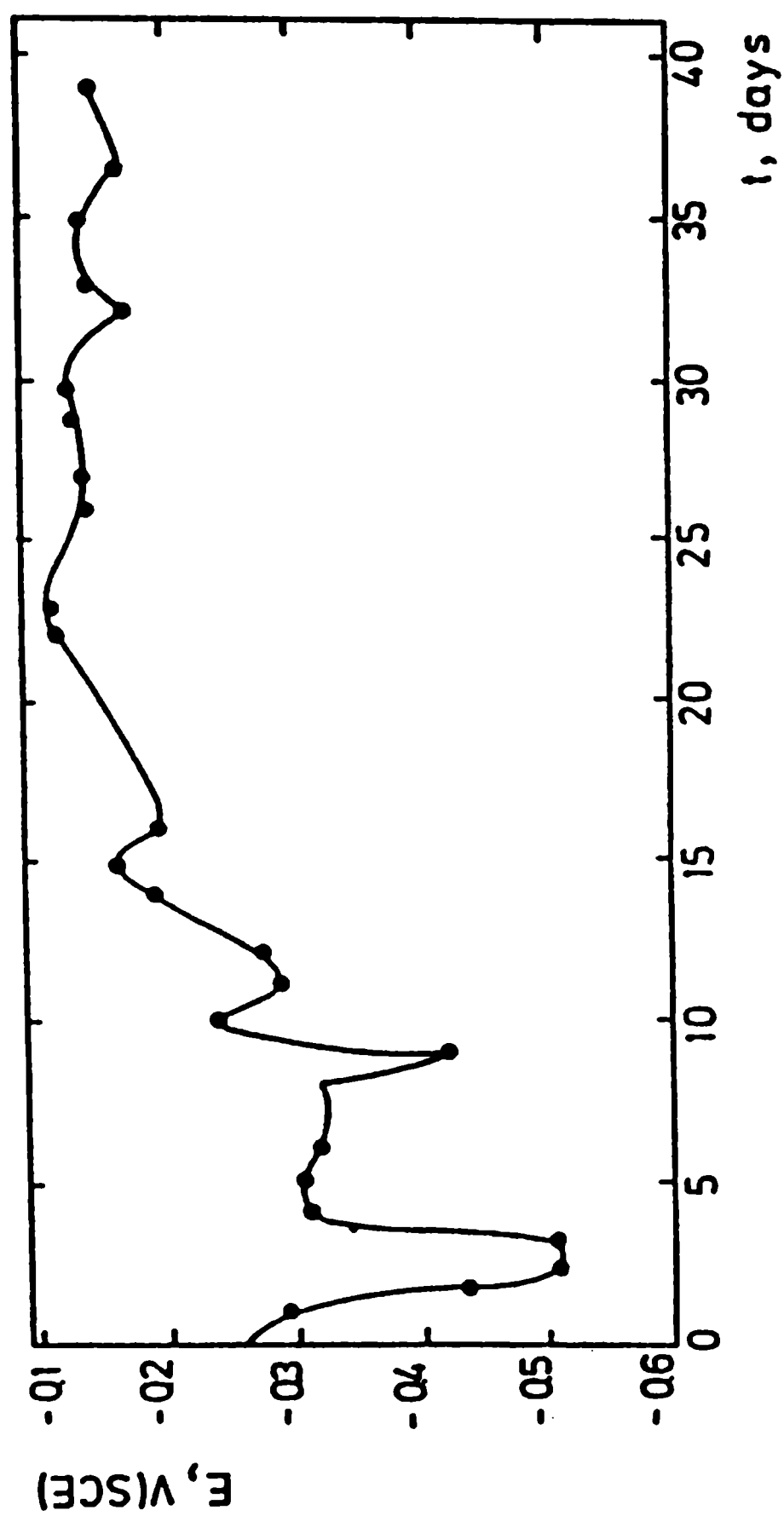


Fig. 5.
Open circuit potential-time plot for 70/30 Cu-Ni alloy exposed to natural seawater in situ. (With permission of the Institute of Metals according to ref. Mele et al, 1989).

attachment and colonization. Whereas stainless steel was quickly and easily colonized by microorganisms, 70/30 cupronickel surface showed a delayed and reduced microfouling settlement. Besides, the biological species able to colonize cupronickel are less varied than for stainless steel, because few of these species are able to tolerate high copper concentrations.

Organic adsorption may occur in 70/30 cupronickel facilitating the attachment of biological species. Mucilage masses can be seen on the alloy surface. With respect to this, severe restrictions for the diffusion of Cu^{2+} ions through the organic layers of antifouling paints causing the loss of antifouling efficiency (Linder, 1988) were reported. There may be a relation between this fact and the facilitated attachment of bacterial cell after organic substances adsorption. It can be assumed that diffusion of Cu^{2+} ions through the organic films could be hindered, thus minimizing the toxic effects of copper on bacteria.

Effect of seawater pollution

Pollution of harbour seawater where coupons were immersed caused important alterations in the biofouling structure and passive layers distribution. The stalked ciliates attached to cupronickel samples in our experiments are typical foulers of polluted seawater. Protozoa of the genus *Zoothamnium* sp. are related to large amounts of organic matter suspended in the water, because these ciliates feed mainly on bacteria (Eston, 1985). They attached to substrata and colonize surfaces exposed to unfavorable environmental conditions (Brown et al. 1982, 1986). However individuals abundance in 70/30 cupronickel is reduced with respect to stainless steel due to the toxic characteristics of the substrata (Videla et al, 1988).

These microorganisms attached firmly to the outer corrosion layer through the extracellular polymeric substances exuded at the base of their stalks (Videla et al., 1989). On the other

hand, their somas were sunk in the turbulent flux, causing the detachment of microorganisms accompanied by the poorly adherent outer corrosion layer. In this way, these microorganisms could favour the partial removal of passive layers adhered to the base of their stalks, inducing differential aeration effects. The high sulphur content found by EDXA analysis at the 70/30 cupronickel outer porous layer can be either biogenic or abiotic. Fishery wastes and metabolic activity of SRB can account for biogenic sulphur. The uneven distribution of sulphur within different corrosion layers of cupronickels leads to an additional unhomogeneity of the metal surface. It has been recently reported that SRB are able to survive on cupronickel surfaces in spite of considerable percentages of oxygen at the metal/solution interface (Cypionka et al., 1985). Corrosion hazard is high in these conditions, because of the relevant concentrations of sulphide that can be locally produced under microbial consortia of sulfate reducing bacteria and other aerobic bacteria.

CONCLUSIONS

a) High levels of organic materials in polluted seawater facilitate bacterial adherence even in toxic surfaces such as 70/30 cupronickels.

Bacteria adhesion alters the corrosion processes:

i) Through the generation of diffusional barriers (oxygen and ions concentration cells).

ii) By changing the structural characteristics of the corrosion products beneath bacterial colonies.

iii) Through the production of aggressive metabolites (such as $S=$), which reduce the protective characteristics of the oxide layers.

iv) Through the removal of corrosion products accompanying the partial detachment of the biofilm.

b) Some stalked microorganisms strongly attached to cupronickel surface are able to cause the partial detachment of the outer layers of corrosion products.

c) Sulphide anions can enhance chloride anions effects on cupronickel dissolution modifying passive layers structure and facilitating the initiation of localized attack. This situation can be found in the vicinity of SBR colonies, under microbial consortia as well as through fishery wastes.

d) Surface inhomogeneity can enhance the partial detachment of passive films leading to differential aereation effects.

ACKNOWLEDGEMENTS

This research project was financially supported by the Universidad Nacional de La Plata, the Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas and the Comisión the Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires. The author is grateful to S.G. Gomez de Saravia for her technical assistance.

REFERENCES

- Blundy R.G., Pryor M.J. (1972) The potential dependence of reaction product composition on copper-nickel alloys. *Corrosion Science* 12: 65-75.
- Brankevich G. (1984) Estudio ecológicos sobre las comunidades incrustantes en la Central Termoeléctrica "9 de Julio" Mar del Plata (Argentina). I. Análisis de la correlación entre la biomasa del fouling con los distintos parámetros ambientales. *Informe interno DEBA*.
- Brown I., Gareth Jones E.B., and Moss S.T. (1986). The settlement, attachment and growth of a sessile, fouling peritrich protozoan, *Carchesium polypinum*, under laboratory conditions. *Biodeterioration* 6, (S. Barry, P.R. Houghton, G.C. Llewellyn, C.E. O'Rear, eds.) CAB International, Slough, 1986, p. 576.
- Brown I. and Gareth Jones E.B. (1982). *Int.Biodeter.Bull.*, Vol. 18, N° 3, p. 67.

- Chamberlain A.H.L., Garner B.J. (1988). The influence of iron content on the biofouling resistance of 90/10 copper-nickel alloys. *Biofouling* 1: 79-96.
- Chamberlain A.H.L., Simmonds S.E., Garner B.J. (1988) Marine "copper tolerant" sulphate reducing bacterial and their effects on 90/10 copper-nickel (CA 706). *International Biodeterioration* 24: 213-219.
- Chialvo M.R.G., Salvarezza R.C., Vasquez Moll D., Arvia A.J. (1985) Kinetics of passivation and pitting corrosion of polycrystalline copper in borate buffer solutions containing sodium chloride. *Electrochimica Acta* 30: 1501-1511.
- Cyplonka H., Widdel F., Pfennig N. (1985) Survival of sulfate-reducing bacteria after oxygen stress and growth in sulfate-free oxygen-sulfide gradients. *FEMS. Microbiology Ecology* 31: 39-45.
- Eiselenstein L.E., Syrett B.C., Wing S.S., Caligiuri R.D. (1983) The accelerated corrosion of Cu-Ni alloys in sulphide-polluted seawater: Mechanism No. 2 *Corrosion Science* 23: 223-239.
- Eston V.R. de (1985) Sessile ciliates on artificial substrata submerged in a polluted estuary (Santos, sp, Brazil). *Bolm.Inst.Oceanogr.*; S. Paulo 33: 79-91.
- Gassa L.M., Vilche J.R., Arvia A.J. (1983) A potentiodynamic study of anodic film formation on nickel in borate solutions. *J.Applied Electrochem.* 13: 135-145.
- Kato C., Pickering H.W. (1984) A rotation disk study of the corrosion behaviour of Cu-9.4 Ni-1.7 Fe alloy in air saturated aqueous NaCl solution. *J.Electrochem.Soc.* 131: 1219-1224.
- Kato C., Pickering H.W., Castle J.E. (1984) Effect of sulfide on the corrosion of Cu-9.4 Ni-1.7 alloy in aqueous NaCl solution. *J.Electrochem.Soc.* 131: 1225-1229.
- Lindner E. (1988) Failure mechanism of copper antifouling coating. *International Biodeterioration* 24: 247-253.
- Mele M.F.L. de, Brankevich G., Videla H.A. (1988) A comparative study of the CuNi 30 Fe electrochemical behaviour in seawater and different chloride saline solutions to assess the effect of microfouling settlement. In: *Proc. 7th Int. Congr. Mar. Corr. and Fouling*, Valencia, Spain.
- Mele M.F.L. de, Brankevich G., Videla H.A. (1989). Corrosion of CuNi30Fe in artificial solutions and natural seawater: influence of biofouling. *Br.Corrosion J.*, 24: No. 3, 211-218.

- Mukhopadhyay N., Baskaran S. (1984). Characterization of Corrosion Products on Cupronickel 70:30 Alloy in Sulfide-polluted Seawater. *Corrosion*: 42:113-117.
- Schiffrin D.J., Sanchez S.R. (1985) Effect of pollutants and bacterial microfouling on the corrosion of copper base alloys in seawater. *Corrosion* 41: 31-38.
- Syrett B.C. (1981) The mechanism of accelerated corrosion of copper-nickel alloys in sulphide-polluted seawater. *Corrosion Science* 21: 187-209.
- Videla H.A., Mele M.F.L. de, Brankevich G. (1988) Assessment of corrosion and microfouling of several metals in polluted seawater. *Corrosion* 44: 423-426.
- Videla H.A., Gomez de Saravia S.G., Mele M.F.L. de (1989) Relationship between biofilms and inorganic passive layers in the corrosion of copper-nickel alloys in chloride environments. Paper No 185 *Corrosion 89*, National Association of Corrosion Engineers, New Orleans, Louisiana.

LA PROBLEMÁTICA DEL BIOFOULING EN LOS SISTEMAS DE REFRIGERACIÓN DE CENTRALES ELÉCTRICAS COSTERAS DE LA PROVINCIA DE BUENOS AIRES (ARGENTINA)

Gustavo J. Brankevich
Regional Mar del Plata, ESEBA S.A.

Ricardo Bastida
Investigador del CONICET

INTRODUCCION

Durante los últimos años, la industria energética mundial ha acentuado las medidas tendientes a aumentar la confiabilidad y el rendimiento de las centrales eléctricas. Las mismas han respondido a cuatro factores principales: a) el alto costo de las nuevas instalaciones; b) el aumento en el tamaño y la complejidad de los sistemas; c) la creciente vulnerabilidad de la sociedad a las interrupciones del suministro; y d) el alto costo de los combustibles y la energía eléctrica de reemplazo.

Uno de los principales factores que afecta directa e indirectamente la confiabilidad de una central eléctrica, es un pobre rendimiento de su sistema de refrigeración y principalmente de sus condensadores. El mismo se produce principalmente por un incremento de la resistencia a la transferencia de calor y resistencia friccional, así como un deterioro de su estructura por problemas de corrosión. El biofouling desarrollado dentro de los sistemas de refrigeración de las centrales eléctricas es uno de los principales causantes de los problemas citados.

Este trabajo tiene como principio resumir el conocimiento general que se posee en la actualidad sobre distintos aspectos de esta problemática y en particular sobre los circuitos de refrigeración de las centrales eléctricas costeras de E.S.E.B.A. S.A. Para ello, la misma será dividida en cinco puntos principales que serán abordados en el siguiente orden: a) efectos del biofouling; b) metodologías antifouling; c) metodologías de monitoreo; d) antecedentes históricos sobre estudios del biofouling en las centrales eléctricas de la E.S.E.B.A. S.A.; y situación actual de la problemática en las centrales eléctricas de la E.S.E.B.A. S.A.

EFFECTOS DEL BIOFOULING

La principal función de todo sistema de refrigeración y más precisamente la de los condensadores de centrales eléctricas, es transferir calor (energía) de un medio a otro sin que ambos medios se mezclen. Esto se logra ya que los mismos proveen una barrera entre el vapor que fue utilizado en la turbina y el agua impura que es utilizada para su condensación. Este proceso de condensación se debe realizar bajo estrictas condiciones de temperatura y presión según el tipo de central eléctrica, para obtener el mayor rendimiento del sistema.

El sistema de refrigeración de una central eléctrica se puede dividir según la velocidad de flujo imperante en a) **áreas o sectores de velocidades de flujo bajas**, como son la toma de agua con sus estructuras respectivas (rejillas, rastrillos y filtros), diversas estructuras de las bombas de circulación en contacto con el agua, canales y/o tuberías de acceso, entrada de hombre al sistema, caja de agua de los condensadores, y plancha de soporte de los tubos del condensador; b) **áreas o sectores de velocidades de flujo altas**, compuestas únicamente por los tubos del condensador.

El biofouling desarrollado dentro del sistema de refrigeración, es una de las causas principales que afecta negativamente su funcionamiento tanto en forma directa como indirecta. El tipo de biofouling desarrollado dentro de las áreas o sectores con altas velocidades de flujo se conoce como **biopelícula o microfouling**, no llegando a superar los 500 μm de espesor. A su vez, en las áreas o sectores con bajas velocidades de flujo, el biofouling alcanza un desarrollo muy superior llegando a conformar lo que se denomina **macrofouling**. Ambos tipos de biofouling producen efectos negativos al sistema que se detallan a continuación.

Efectos del microfouling

El desarrollo de la biopelícula o microfouling sobre las superficies internas de los tubos de los condensadores produce tres efectos principales.

1) **Un aumento en la resistencia friccional** por la reducción de la sección disponible para el flujo, mayor rugosidad en las paredes de los tubos, resistencia al avance del líquido por sus propiedades viscoelásticas. Cuando se produce el desarrollo del microfouling en conductos que transportan líquidos bajo determinadas velocidades de flujo, el sistema puede responder de dos maneras: a una velocidad de flujo constante se corresponderá un aumento en la presión de bombeo utilizada para lograrla, o a una presión de bombeo constante se corresponderá una paulatina disminución en la velocidad del flujo. Dado que en los sistemas

de refrigeración se deben mantener velocidades de flujo constantes, la presión de bombeo deberá ir aumentando paulatinamente y por lo tanto se incrementan los costos de bombeo.

2) **Un aumento en la resistencia a la transferencia térmica.** El proceso de transferencia térmica se produce en dos mecanismos: por **transferencia térmica conductiva** y por **transferencia térmica convectiva**. La **transferencia térmica conductiva** se produce a través de la pared del tubo y la eficiencia de la misma depende del espesor de esa pared así como de la conductividad térmica del metal o la aleación. El desarrollo del microfouling sobre la superficie interna de los tubos se convierte en un sistema de aislación para esa transferencia, al que algunos autores le atribuyen un 33% de la resistencia térmica global del sistema. La **transferencia térmica convectiva** depende de la turbulencia imperante dentro del tubo, que se relaciona con la rugosidad de la superficie y con la velocidad del flujo. Es la manera en que el calor es transportado desde la pared interna del tubo hacia la masa del líquido por el movimiento del mismo. El microfouling incrementa la rugosidad del tubo y por ende la transferencia térmica convectiva también aumenta, pudiéndose considerar a este efecto como beneficioso o positivo, pero el mismo es despreciable cuando lo comparamos con la interferencia que el microfouling le provoca a la transferencia térmica conductiva.

La interferencia producida por el microfouling en la transferencia térmica se traduce en un aumento de la temperatura de condensación y por ende de la presión absoluta del condensador. Debido a ello, se reduce el rango óptimo de funcionamiento de la turbina, con la consiguiente disminución en la capacidad de generación o con un aumento en el consumo de combustible.

Estudios recientes llevados a cabo por el Electric Power Research Institute (EPRI) de los Estados Unidos, donde se presentan los resultados de un relevamiento sobre el tema en 54 centrales eléctricas de ese país, indican que las pérdidas promedio en la capacidad de generación adjudicables al fouling en los condensadores está en el orden del 0,54% para las centrales refrigeradas con agua dulce, y hasta un 3,5% en aquellas que utilizan agua de mar como refrigerante. En términos generales, la industria energética americana pierde entre mil a dos mil millones de dólares anuales adjudicables íntegramente al problema del fouling en sus condensadores. A estos costos calculados sobre las pérdidas en la capacidad de generación, se deben agregar aquellos asociados con la limpieza del condensador que una central carbonera de 600 MW insume U\$S 3.200 únicamente en mano de obra.

3) **Una aceleración en los procesos de corrosión localizada por picado**, debido principalmente a la formación de celdas de aireación diferencial y a la presencia de productos metabólicos agresivos producidos por los propios microorganismos componentes del microfouling. Estos procesos corrosivos intervienen directamente en la pérdida de integridad del condensador, reduciendo su

capacidad de barrera entre los dos medios.

Efectos del macrofouling

El desarrollo del macrofouling sobre las superficies internas del sistema de refrigeración en áreas anteriores a las de condensación produce los efectos que se indican a continuación.

1) Una **reducción en el flujo del agua de refrigeración** que en algunos casos puede llegar al 100% como valor máximo, siendo común una media del 20% de la capacidad original. La capacidad de bombeo es afectada por el macrofouling, por el aumento en la resistencia estática y dinámica del sistema y por las adversas condiciones de succión de las bombas.

El macrofouling desarrollado antes de las bombas de circulación afecta su funcionamiento principalmente por incrementar la resistencia estática del sistema, siendo los inconvenientes más comunes el bloqueo o taponamiento de las rejillas y filtros, el desarrollo excesivo en la toma de agua, y en canales de acceso con la consiguiente obstrucción de los mismos. El macrofouling desarrollado después de las bombas de circulación afecta su funcionamiento principalmente por incrementar la resistencia dinámica del sistema producida por el aumento en el coeficiente de rugosidad de los conductos, la disminución de su sección transversal o el taponamiento de algunos de los tubos del condensador.

2) El **taponamiento de los tubos del condensador**, anulando su funcionamiento y reduciendo significativamente, en algunos casos, la superficie efectiva para el intercambio térmico, con el consiguiente aumento de la temperatura de condensación y de la presión absoluta del condensador. Este taponamiento se puede producir directamente por el desarrollo de los macrocomponentes del biofouling en la plancha soporte de los tubos del condensador (menos común), o ϕ por el desprendimiento de estos organismos de su asiento original en otro sector del sistema. Este desprendimiento se produce cíclicamente cuando la comunidad ha alcanzado un desarrollo determinado o cuando se han producido cambios bruscos en las condiciones de funcionamiento del sistema de refrigeración.

3) Un **incremento en el desarrollo del microfouling** por fallas en el funcionamiento de los equipos mecánicos automáticos en base a esferas de circulación continua. Aparentemente restos de macrofouling dañan los sistemas de distribución y recuperación de estas esferas así como la integridad de las mismas. El macrofouling desarrollado en los canales de acceso, bajo determinadas circunstancias, se puede convertir en un filtro natural para el depósito de sólidos en suspensión en el agua y constituir una trampa reductora de compuestos químicos (oxidantes fuertes) utilizados en el control antifouling del sistema. La disminución de la velocidad en los tubos del condensador, producida por el

macrofouling al obstruir la entrada de los mismos, promueve el mayor desarrollo del microfouling al disminuir uno de sus factores limitantes.

4) Los **efectos indirectos** del macrofouling sobre algunos componentes auxiliares del sistema de refrigeración están vinculados con el aumento de la temperatura de condensación y la presión absoluta del condensador. Por ejemplo, el macrofouling puede reducir el flujo en el sistema de limpieza de los filtros rotativos, promoviendo la acumulación de basura en los mismos y el acarreo de sus restos hacia los condensadores. Además, el macrofouling puede producir fallas en el sistema de control del nivel de agua en los condensadores, dejando parte de los tubos sin sumergir con la consiguiente pérdida de eficiencia en el funcionamiento y el posible daño de los mismos.

5) El principal **efecto mecánico** ocasionado por el macrofouling es la excesiva acumulación del mismo en los filtros rotativos resultando en la prematura falla de sus componentes como las guías y rodamientos. Además de este efecto, si se produjera un excesivo desprendimiento de alguno de los componentes del macrofouling podrían dañar el funcionamiento de válvulas y bombas.

6) Procesos de **erosión/corrosión localizada** se producen en los tubos de los condensadores como resultado de la acumulación dentro de los mismos de algunos de los organismos constituyentes del macrofouling (ej. mejillones). Este tipo de corrosión es común en tubos construidos en base a aleaciones de cobre, que desarrollan una película de óxido que protege a la aleación contra metabolitos agresivos presentes en el agua y le confiere resistencia a la corrosión. La obstrucción parcial del tubo por parte del macrofouling en un determinado sector, produce un aumento localizado en la velocidad de flujo que erosiona la película protectora acelerando los procesos corrosivos en ese sector por la desaparición de la barrera que la misma formaba. Según algunos autores, este tipo de corrosión no se produce en tubos constituidos en base a aceros inoxidable y titanio.

7) Procesos de **corrosión fisurante o por picado** se producen cuando restos de macrofouling sufren procesos de descomposición dentro de los tubos del condensador produciendo compuestos altamente agresivos, para las aleaciones de cobre, por ejemplo amoniacaes.

Hasta el presente, no se ha profundizado lo suficiente el estudio de la directa influencia que podrían tener los organismos del macrofouling y semi-microfouling en la aceleración de los procesos corrosivos a diferencia de lo ocurrido con el microfouling. El conocimiento de la relación entre estas tres divisiones de una misma comunidad deberá ser profundizado en el futuro inmediato así como la real participación que le corresponde a cada una en los procesos de corrosión.

METODOLOGIAS ANTIFOULING

El control del biofouling y/o prevención de los daños que el mismo ocasiona en los circuitos de refrigeración de centrales eléctricas puede llevarse a cabo mediante metodologías diversas, dependiendo la elección de las características particulares de cada central eléctrica.

Una primera gran división entre estas metodologías se puede llevar a cabo considerando su principio básico de funcionamiento en **químicas y no químicas o físicas**. Las metodologías químicas incluyen los compuestos oxidantes, compuestos no oxidantes, materiales tóxicos, y pinturas antifouling. Las metodologías no químicas incluyen la energía calórica, energía no calórica, control hidráulico, control osmótico/anoxia, equipos mecánicos y limpieza manual.

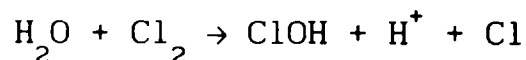
A continuación se hace una descripción de cada una de las metodologías, con mayor detalle en el caso de aquéllas que más se utilizan en la industria energética.

Metodologías antifouling químicas

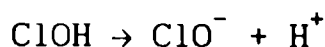
Compuestos oxidantes

Dentro de este grupo se incluyen, entre los más comunes, el cloro, bromo, ozono, iodo y peróxido de hidrógeno. Hasta el presente, el cloro ha sido el compuesto oxidante más utilizados en los sistemas de refrigeración de las centrales eléctricas por su efectividad y bajo precio.

Cuando se agrega cloro (Cl_2) al agua, el mismo se hidroliza según la siguiente reacción:

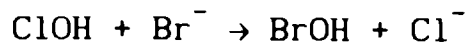


En agua dulce, y dependiendo del pH, el ácido hipocloroso (ClOH) se ioniza formando iones hipoclorito (ClO^-) e iones hidrógeno (H^+) según la siguiente reacción:

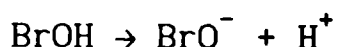


Esta reacción está influenciada directamente por el pH del medio, predominando el ácido hipocloroso a un pH entre 5 y 6 y el ion hipoclorito a pH 7.

En aguas que contengan iones bromo (Br^-), como es el caso del agua de mar, el ácido hipocloroso rápidamente reacciona con los mismos originando ácido hipobromoso (BrOH) según la siguiente reacción:



El ácido hipobromoso también sufre una ionización influenciada por el pH, predominando este ácido entre pH 8 y 9. La reacción de ionización es la siguiente:



A la mezcla del ácido hipocloroso (ClOH) y los iones hipoclorito (ClO^-), predominantes en el agua dulce, y el ácido hipobromoso (BrOH) más los iones hipobromito (BrO^-), predominantes en agua de mar, se la conoce como **oxidante residual libre** (ORL). Estos compuestos son los de mayor poder biocida siendo aconsejable llevar a cabo los análisis de los residuales sobre esta fracción de la reacción.

Los ORL a su vez reaccionan por una parte con compuestos amino libres (RNH_2) originando lo que se conoce como compuestos halogenados del nitrógeno (cloraminas en agua dulce, o bromaminas en agua de mar).

A las cloraminas predominantes en agua dulce, o las bromaminas predominantes en agua de mar, se las conoce como oxidante residual combinado (ORC) de menor poder biocida que la fracción anterior. La suma de los ORL más los ORC produce el oxidante residual total (ORT), que es la fracción que más comúnmente se analiza en los sistemas de refrigeración industriales.

Los ORL por otra parte reaccionan con compuestos orgánicos e inorgánicos los que serán oxidados por los ORL, reduciéndose los mismos y perdiendo su efectividad como biocidas. Esto se conoce como demanda de oxidante, la que deberá ser superada en la medida de lo necesario para obtener los residuales efectivos para el control antifouling.

El efecto antifouling de un compuesto oxidante como el cloro o sus derivados, ha sido estudiado por Characklis y sus colaboradores, principalmente sobre la fracción del microfouling. Estos investigadores han observado tres efectos principales producidos por el oxidante residual al ponerse en contacto con la biopelícula: oxidación/disolución, desprendimiento, e inactivación celular/desinfección.

El desprendimiento de las biopelículas producto de la oxidación de los filamentos de anclaje de los microorganismos, es un efecto que sólo se puede lograr con este tipo de compuestos, no observándose el mismo al utilizarse compuestos no oxidantes. Otro detalle de interés sobre los efectos de los compuestos oxidantes para la industria energética, es que bajo dosificaciones continuas a bajos niveles de ORL (0,1 ppm o menos) se obtiene únicamente una prevención en la formación del microfouling pero no su desprendimiento una vez que se ha constituido sobre las superficies. Para ello necesariamente se deben aplicar concentraciones más elevadas de ORL del orden 0,5 ppm o más, y no necesari-

riamente en forma continua.

En el caso del macrofouling, los estudios sobre la mecánica de acción de los compuestos oxidantes sobre el mismo aún no están claros. Se supone que más que producir la muerte de las larvas de los macroorganismos, estos compuestos crean un ambiente adverso para su asentamiento y metamorfosis.

Las fuentes de cloro más usadas en centrales eléctricas son bajo forma de gas cloro, hipoclorito de calcio, hipoclorito de sodio o generación de hipoclorito en base a la electrólisis del agua de mar. El gas cloro es usado frecuentemente por su relativo bajo costo pero su manipulación y almacenamiento encierra riesgos, debiéndose agudizar al máximo las medidas de seguridad. La utilización de hipoclorito de sodio es más segura que el empleo de gas cloro pero su costo es más elevado. Por último, la generación de hipoclorito, suprime los costos de compra a terceros y de transporte, pero necesita una mayor inversión inicial y energía adicional para llevarse a cabo.

En la actualidad no existe un acuerdo generalizado entre los operadores de las plantas sobre la concentración y la duración de los tratamientos en base a cloro para el control del biofouling, especialmente el macrofouling. Sin embargo los mismos se pueden agrupar en tres grandes divisiones:

a) Continuos: bajos niveles de ORL (entre 0,1 - 0,5 ppm) medidos en la entrada al condensador son mantenidos en el sistema por 24 hs. al día.

b) Discontinuos: períodos de dosificación se alternan con períodos sin dosificar, utilizando residuales similares al anterior.

c) Intermitentes o en "shock": altos niveles de ORL son mantenidos en el sistema por cortos períodos de tiempo, seguidos de largos períodos sin dosificación.

La elección de un tratamiento determinado deberá llevarse a cabo en cada central eléctrica en particular, teniendo en cuenta principalmente el tipo de biofouling presente, los parámetros fisicoquímicos de agua de refrigeración, los materiales presentes en el sistema de refrigeración, costos de capital y operación, factores de seguridad, los requerimientos de espacio y almacenamiento, y las legislaciones vigentes.

Compuestos no oxidantes

Son generalmente formulaciones basadas en compuestos orgánicos y fueron utilizados primariamente en torres de enfriamiento. Entre estos agentes podemos citar compuestos organometálicos, clorofenoles, sales de plata, aldeídos, arsenitos y arseniatos, etc.

La mayoría de estos compuestos son extremadamente tóxicos para la biota marina y poseen persistencia en el ambiente. Por

estos motivos, además de su alto costo, su aplicación ha sido discontinuada y en algunos países se ha prohibido la descarga de los mismos en ambientes naturales.

Materiales tóxicos

Metales con propiedades antifouling fueron utilizados desde tiempos remotos para el control del biofouling principalmente en el ambiente marino. Entre los primeros metales utilizados se encontraban el cobre y el plomo, que en forma de láminas recubrían los cascos de madera de las embarcaciones de entonces.

En la actualidad, diversos estudios han demostrado la ineffectividad del cobre en el control antifouling desarrollado en los canales de acceso de las centrales eléctricas. El desarrollo de aleaciones de cobre y níquel, creó nuevas expectativas para lograr el control antifouling buscado, por las propiedades tóxicas que esta aleación posee para evitar el asentamiento de los organismos. Esta aleación se usa en la actualidad para la fabricación de tubos, para condensadores de centrales eléctricas y otros componentes utilizados en ambientes marinos. Al igual que lo comprobado con el cobre, la aleación de cobre/níquel tampoco demostró ser una metodología antifouling adecuada para la prevención del macrofouling desarrollado en sectores anteriores al condensador. La principal razón de la pérdida de efectividad de esta aleación, es el bloqueo que se produce sobre la película de óxido cuproso (que permite la difusión de iones cobre tóxicos al medio) por otra parte de hidroxiclорuro cúprico (que inhibe tal difusión). Otro inconveniente de esta aleación es la posibilidad de que la misma forme una pila galvánica con metales menos nobles, inhibiendo de esta forma la formación de la película de óxido cuproso.

Pinturas antifouling

La utilización de pinturas antifouling en sistemas de refrigeración de centrales eléctricas, principalmente en los sectores anteriores al condensador, no resultaría económicamente redituable por el tipo de funcionamiento de las mismas. El mismo obligaría a tratar periódicamente las superficies para obtener una adecuada protección del sistema.

Metodologías antifouling no químicas

Energía calórica

El control térmico del biofouling y en especial del macrofouling, requiere que la temperatura del agua de refrigeración supere la tolerancia por los organismos componentes del mismo. La efectividad de esta metodología depende de la elección correcta de la temperatura del agua, el tiempo de exposición de los organismos a esa temperatura y la frecuencia de aplicación del tratamiento térmico. Esta última, en el caso de

los mejillones, dependerá de la velocidad de crecimiento de los mismos, llevándose a cabo siempre antes que estos organismos superen en tamaño al diámetro de los tubos del condensador.

Energía no calórica

Las radiaciones de tipo gamma, así como la luz ultravioleta, fueron propuestas como posibles alternativas antifouling por su poder biocida sobre los microorganismos. En cuanto a la factibilidad de irradiar grandes volúmenes de agua con radiaciones gamma, ésta ha sido muy remota hasta el presente por problemas técnicos de ingeniería.

La utilización de luz ultravioleta como tratamiento antifouling en condiciones experimentales, retrasó el desarrollo de las biopelículas sobre tubos intercambiadores de sistemas OTEC. En forma práctica, la luz ultravioleta no ha demostrado una efectividad significativa en la desinfección de grandes volúmenes de agua, siendo uno de sus principales problemas la materia en suspensión que actúa como un escudo de protección contra el tratamiento.

Por último, la utilización de ultrasonido demostró alguna efectividad en intercambiadores de calor en sistemas OTEC y cascos de embarcaciones, pero los inconvenientes enumerados anteriormente también son válidos en este tipo de tratamiento. El mismo es cuestionado en el presente como control antifouling para centrales eléctricas.

Control hidráulico

El uso de velocidades de flujo para prevenir la fijación y desarrollo de los organismos del biofouling fue discutido durante años. Esta idea demostró ser efectiva únicamente bajo condiciones muy controladas y superficies muy lisas, debiéndose alcanzar como mínimo velocidades de $0,8 \text{ m} \cdot \text{seg}^{-1}$ a una distancia no mayor de 1 mm de la superficie problema para prevenir la fijación de la mayoría de las larvas de los componentes macroscópicos del biofouling. Desafortunadamente, la reproducción de estas condiciones en los circuitos de refrigeración es muy difícil o prácticamente imposible.

Control osmótico/anoxia

En ambas metodologías se necesita un cierre temporario del sistema de circulación en sectores anteriores al condensador. El shock osmótico se produce en base al agua dulce que actúa sobre los componentes marinos del biofouling; la anoxia se produce a su vez por el proceso natural de respiración de los organismos que consumen el oxígeno del sistema.

Para la aplicación de ambas metodologías, se necesita la duplicación de los canales o tuberías de acceso si se desea no

detener la generación de energía eléctrica.

Equipos mecánicos

Los equipos diseñados para el control del biofouling en base a métodos mecánicos pueden subdividirse en dos tipos según su función: a) los ubicados en distintos sectores del canal de acceso y que tienen como principal función retener los sólidos flotantes o en suspensión, entre los que adquieren singular importancia algunos de los organismos componentes del biofouling; y b) los ubicados en los condensadores y que tienen como función la remoción de los depósitos (orgánicos e inorgánicos) formados en las paredes internas de los tubos.

Dentro del grupo a), la primera línea de defensa del circuito de refrigeración la componen las rejas, rastrillos, y distintos tipos de filtros rotativos ubicados antes de las bombas de circulación. Estos dispositivos pueden retener organismos macroscópicos del biofouling formado exteriormente al sistema o en la primera sección del mismo pero no son suficientes para la retención de los estadios larvales plantónicos de los componentes del macrofouling, que ingresan libremente al sistema y se desarrollan en el mismo. Una solución para la protección del condensador de los desprendimientos de organismos del biofouling desarrollado en el canal de acceso posterior a los filtros rotativos, es la utilización de filtros ubicados inmediatamente antes de los tubos del condensador, dentro de la caja de agua o en la tubería de ingreso al mismo. En base a su funcionamiento estos filtros se dividen en filtro: a) por turbulencia, b) por retrolavado, c) por lavado externo y d) centrífugos autolimpiantes.

Dentro del grupo b), el sistema más conocido es el sistema de limpieza continuo en base a esferas de distintos materiales conocido comúnmente como sistema Taprogge. Si no es debidamente utilizado, este sistema, generalmente acelera los procesos de corrosión de los tubos, especialmente en aquellos fabricados en base a aleaciones de cobre.

Limpieza manual

En centrales eléctricas sin una protección antifouling adecuada, las pérdidas debidas al biofouling son altas y su confiabilidad se ve reducida. Estos problemas pueden superarse parcialmente llevando a cabo un programa que tienda a la optimización en la aplicación de la limpieza manual del sistema de refrigeración. La frecuencia con la cual se debe limpiar manualmente el circuito de refrigeración de una central sin protección dependerá de varios factores, pero generalmente esta limpieza es necesaria una vez al año en climas como el nuestro, llegando a aplicarse en dos y hasta tres oportunidades al año en climas más cálidos.

El programa de optimización de la limpieza manual del sistema se basa en distintas variables locales de la central eléctrica en particular, siendo su principal objetivo brindar la información necesaria para elegir el mejor plan de aplicación de la limpieza manual, con el consiguiente ahorro de costos.

METODOLOGIAS DE MONITOREO

Los circuitos de refrigeración de centrales eléctricas únicamente pueden ser inspeccionados cuando las máquinas salen de servicio y se produce el vaciado de los mismos. Por consiguiente, durante la mayor parte del año, se tiene un total desconocimiento del grado en que el biofouling se ha desarrollado en los sectores internos del sistema. Esta falta de información produce sorpresas desagradables en los condensadores e inhabilita evaluar el grado de efectividad de las metodologías antifouling. Debido a ello, los operadores de numerosas plantas en el mundo han tendido a sobredosificar los biocidas para asegurar la protección del sistema.

Numerosas reglamentaciones en contra del uso indiscriminado de tóxicos químicos crearon a los operadores de las plantas la necesidad de poder contar con métodos que les permitieran detectar la presencia y grado de desarrollo del biofouling, así como evaluar con certeza los programas de control antifouling en base a compuestos químicos.

En nuestro país y hasta el presente, no se tiene conocimiento de la existencia de reglamentaciones similares, pero no se descarta su promulgación en un futuro no muy lejano. La utilización de metodologías de monitoreo proporciona además la herramienta para reducir los costos de los tratamientos en base a compuestos oxidantes, ya que los mismos se aplicarían cuando realmente fuera necesario y en justa medida.

En la actualidad, hay un número variable de dispositivos para detectar y evaluar el biofouling dentro de los circuitos de refrigeración de centrales eléctricas. En general todos los dispositivos proporcionan una superficie para la fijación de los organismos que simula la porción del circuito que se desea monitorear. Una primera división puede llevarse a cabo en base al tipo de biofouling que permita monitorear, en monitores para el macrofouling y en monitores para el microfouling.

Monitores para el macrofouling

Estos dispositivos son en general simples y consisten principalmente en sustratos artificiales sumergidos, donde las larvas

de los macroorganismos se fijan y desarrollan.

El diseño más simple de este tipo consiste en una línea o un bastidor donde se sujetan una serie de paneles que actúan como sustratos testigo. El conjunto es sumergido en zonas del sistema de refrigeración donde sea posible el ingreso externo al mismo mientras se encuentre en funcionamiento.

Un segundo tipo que reúne más ventajas, es el diseñado por la Joint Laboratories and Consulting Service of the Dutch Electricity Supply Companies de Holanda. Este dispositivo posibilita el muestreo en zonas internas del sistema de refrigeración dado que su conexión al mismo requiere únicamente de una salida de 3/4".

Por último, la Direction d'Etudes et Recherches de Francia, ha diseñado otro tipo de monitor para el macrofouling que basa su funcionamiento en el principio de "bypass" similar al anterior, pero a diferencia de este último, expone los sustratos testigo a una renovación mayor del volumen del líquido.

En base a los monitores para el macrofouling, se puede determinar la abundancia, distribución, desarrollo, y períodos de fijación de los macroorganismos. Además los mismos permiten evaluar el grado de efectividad de los tratamientos antifouling aplicados.

Monitores para microfouling

Estos dispositivos tiene como principal objetivo evaluar los depósitos formados dentro de los tubos del condensador, basando su funcionamiento en dos principios: a) medida directa de la cantidad de depósito, y b) medida indirecta del mismo. Las medidas directas del microfouling incluyen el recuento de los microorganismos, la masa del depósito y el espesor del mismo. Los métodos indirectos incluyen el monitoreo de la influencia que el depósito ejerce en la transferencia de calor y en la resistencia friccional.

La medida directa de la cantidad de depósito se puede llevar a cabo mediante cualquier sistema que provea una superficie para la formación del mismo bajo condiciones similares a las imperantes en el condensador para su posterior análisis en laboratorio. Entre los sistemas diseñados para este tipo de evaluación podemos citar a los cupones de corrosión, el dispositivo de Robbins, el Rototorque 1125, etc. El principal inconveniente de esta metodología es que la misma no permite una recopilación constante de datos sobre la evolución del sistema, lo cual es un grave inconveniente para su aplicación en planta. Como contra parte, las metodologías directas son necesarias para calibrar a las metodologías indirectas.

En base a las necesidades cada vez más crecientes de la industria de poseer técnicas representativas, sensibles y rápidas de monitoreo de los depósitos en los tubos intercambiadores de

calor, se desarrollan equipos como el DATS de la Bridger Scientific Inc., que basan su funcionamiento en la medida de la resistencia en la transferencia térmica y friccional. En operación se usa una computadora para controlar el sistema y que lleva a cabo los cálculos básicos que incluyen la resistencia friccional, la resistencia a la transferencia térmica conductiva y convectiva y la resistencia térmica global. Las principales ventajas de este tipo de metodología con respecto a la directa residen en que indican rápidamente cuando los cambios en los tratamientos antifouling son positivos, negativos o nulos. Su geometría reproduce las condiciones de flujo y temperatura del condensador y recopilan los datos en forma continua.

ANTECEDENTES HISTORICOS SOBRE LOS ESTUDIOS DEL BIOFOULING EN LAS CENTRALES ELECTRICAS DE E.S.E.B.A. S.A.

Los estudios sobre el biofouling que afecta a los circuitos de refrigeración de centrales eléctricas costeras de la Provincia de Buenos Aires pertenecientes a E.S.E.B.A. S.A., comenzaron hacia fines de 1977. Durante los primeros años, los mismos se centraron principalmente en la evaluación de la comunidad desarrollada bajo las peculiares condiciones ambientales presentes en estos circuitos. La Central Eléctrica de Necochea fue la primera en que se comenzó a trabajar. Más tarde, los estudios de base se extendieron a otras Centrales Eléctricas como la Gral. San Martín (actualmente fuera de servicio en forma definitiva), 9 de julio, y hacia mediados de 1989 la Central Eléctrica Cte. Luis Piedrabuena.

La experiencia adquirida hasta el presente en el tema, ha posibilitado encarar en la actualidad proyectos destinados a la optimización de los sistemas de control antifouling sobre bases más sólidas. Los mismos pretenden ser la herramienta para el logro de los objetivos buscados con el menor costo económico y ambiental.

Central eléctrica Necochea

La central eléctrica necochea está situada en el puerto Quequén, estuario de río Quequén Grande, entre los 38°38'S y los 58°40'W. Su potencia es de 220 MW distribuida entre dos turbinas de 35 MW y dos de 75 MW. La toma de agua para el sistema de refrigeración de la central está ubicada en el margen sur del estuario a unos 1500 metros de su desembocadura en el océano Atlántico. La toma de agua está sujeta a una continua renovación de la masa de agua producto de la corriente propia del río y de las mareas no habiéndose observado hasta el presente problemas significativos de contaminación. Las velocidades de flujo

teóricas dentro de los canales de acceso varían entre 0,2 a 0,6 m.seg⁻¹, según la porción considerada. El volumen de agua utilizada por las cuatro máquinas es aproximadamente 24.000 m³.h⁻¹. La descarga del sistema de refrigeración se encuentra situada a 350 metros de la toma de agua, hacia la boca del estuario.

La Central Eléctrica Necochea fue la primera donde se llevaron a cabo estudios bioecológicos de base sobre el biofouling desarrollado dentro de su sistema de refrigeración, comenzando los mismos hacia fines de 1977.

El biofouling desarrollado dentro de los canales de acceso, presenta dos configuraciones diferentes según se considere el segmento entre la toma de agua y la sala de bombas o el segmento entre la sala de bombas y los condensadores.

El primer segmento, de aproximadamente 40 metros de largo está caracterizado por una velocidad de flujo entre 0,2/0,3 m.seg⁻¹, siendo *Ficopomatus enigmaticus* la especie dominante. Este poliqueto forma colonias compactas de tubos de carbonato de calcio, que en algunas ocasiones pueden alcanzar los 20 cm de espesor. Otras especies importantes del macrofouling son *Gonothyrea loveni*, *Tubularia crocea*, *Polidora ligni*, *Simplaria pseudomiliataris*, *Neodesiospira mannarensis*, *Brachydontes rodri-guezi*, *Mytilus platensis* y *Balanus amphitrite*.

El segundo segmento de aproximadamente 250 metros de largo se caracteriza por una mayor velocidad de flujo (0,5/0,6 m.seg⁻¹), siendo dominado por una asociación entre hidozoos y mitílidos que desplazan a los serpulidos como principales constituyentes de la comunidad.

Central eléctrica 9 de Julio

La central eléctrica 9 de Julio está situada en el Puerto de Mar del Plata entre los 38°08'S y los 57°31'W. La potencia vapor de esta central es de 60 MW distribuida en dos máquinas de 30 MW cada una. La toma de agua se ubica en la dársena C del Puerto de Mar del Plata y está sujeta a una pobre renovación de la masa de agua, observándose bajos valores de oxígeno disuelto, altos valores de sulfuro y en general niveles significativos de contaminación. La velocidad del flujo teórica en las tuberías de acceso es de 0,2/0,3 m.seg⁻¹. La misma se mantiene constante en casi la totalidad de la longitud de las tuberías, ya que las bombas se encuentran linderas a los condensadores. El volumen de agua utilizado por el sistema de refrigeración es de aproximadamente 10.000 m³.h⁻¹. La descarga del sistema de refrigeración está situada en la dársena B del citado puerto.

Debido a que las condiciones de flujo son similares en casi la totalidad de la longitud de las tuberías de acceso, la composición del biofouling no presenta grandes diferencias a lo largo

de las mismas. Las principales especies registradas son aquéllas naturalmente resistentes a la polución imperante dentro del sistema, entre las cuales podemos citar a **Polydora ligni**, **Cirratulus cirratus**, **Syllis sp.**, **Serpula sp.**, **Tubularia crocea**, **Balanus amphitrite**, **Campanuláridos indent.**, etc., además de un número importante de protozoos errantes y sésiles de los géneros **Zoothamnium**, **Exuviella**, **Lacrimaria**, **Prorocentrum**, **Euplotes**, **Nassula**, **Stentor**, **Acineta**, **Podophria**, etc. (Brankevich, 1984; Brankevich et al., 1986, 1990).

Estudios comparativos entre el biofouling desarrollado dentro del sistema de refrigeración de la central 9 de Julio con el desarrollado en otras áreas del puerto con una menor contaminación indicaron una clara reducción en la diversidad específica en la primera de las áreas con respecto a la segunda. Esta reducción está relacionada directamente con la desaparición de numerosas especies que no resisten los niveles de polución imperantes en el sistema de refrigeración así como el desarrollo significativo de aquellas especies resistentes a los mismos.

Central eléctrica Cte. Luis Piedrabuena

La central eléctrica Cte. Luis Piedrabuena está situada en el Puerto de Ingeniero White, ría de Bahía Blanca, entre los 38°47'S y los 62°14'W. Su potencia es de 620 MW distribuidos en dos turbinas de 310 MW cada una. La toma de agua se encuentra situada a 780 metros de la sala de bombas y lindera al canal principal de navegación de la ría en esa zona. La misma está sujeta a una buena renovación de la masa de agua por la acción de las corrientes de marea que en esa región geográfica alcanzan velocidades significativas, no registrándose hasta el presente procesos de contaminación de la importancia que tiene en otros puertos de nuestro litoral. Una característica sumamente significativa del agua utilizada por el sistema de refrigeración, es su alto contenido en sólidos en suspensión, que no sólo juega un importante papel en la conformación del biofouling local, sino también en el nivel de efectividad que podrán alcanzar las técnicas antifouling diseñadas para esta central.

Los datos que se poseen hasta el presente sobre el biofouling desarrollado en el sistema de refrigeración de esta central, están basados únicamente en inspecciones llevadas a cabo en el sector de tuberías de acceso entre la toma de agua y la sala de bombas (Brankevich, 1989, 1991). En base a las mismas se identificaron principalmente a los siguientes organismos: **Tubularia crocea**, **Hydroides sp.**, **Ostrea spreta**, **Bugula neritina**, **Bugula stolonifera**, **Conopeum reticulum**, **Balanus amphitrite**, **Campanuláridos indet.**, y **Tunicatos indet.**

Debido a la morfología de tipo filamentoso de los principales organismos componentes de esta comunidad, que hace que se entretejan formando un filtro natural, y el alto contenido de

sólidos en suspensión del agua de la zona, se produce un biofouling con abundante detrito depositado entre sus componentes. Esta particularidad se convierte en una trampa para el sistema antifouling en base a compuestos oxidantes como el hipoclorito de sodio que deberá superar los altos valores de demanda del sistema y propios del agua, para proveer los residuales necesarios.

SITUACION ACTUAL DE LA PROBLEMÁTICA EN LAS CENTRALES ELECTRICAS DE E.S.E.B.A. S.A.

La situación actual de la problemática del biofouling en las centrales eléctricas de ESEBA SA. se presentará a continuación en forma de síntesis final, centralizando el enfoque en la respuesta a cuatro preguntas que se plantean:

¿Qué se ha realizado hasta la fecha?

El inicio de las actividades en esta problemática no solo ha permitido ampliar el conocimiento bioecológico del biofouling en el ambiente marino, sino que marca el inicio de una nueva línea de estudios sobre el mismo que no hubiera sido posible sin el apoyo que ESEBA SA. recibió de instituciones como la Facultad de Ciencias Naturales y Museo de la Plata, CIDEPINT, INIFTA, y principalmente del INIDEP, tanto en forma material como de recursos humanos. ESEBA SA. cuenta también hoy en día con el apoyo, como organismo de consulta, del Center for Interfacial Microbial Process Engineering de la Montana State University de los EE.UU. En dicho centro se ha participado de un programa de perfeccionamiento profesional sobre temas afines a los que se tratan en este trabajo.

Desde el punto de vista eminentemente práctico, se han llevado a cabo los estudios bioecológicos de base respectivos en los distintos sistemas de refrigeración de las Centrales Eléctricas de Necochea, Gral San Martín y 9 de Julio, así como numerosas inspecciones "in situ" en dichas centrales y en la Central Eléctrica Cte. Luis Piedrabuena. Además de estos estudios bioecológicos y ecológicos, se concretaron experiencias sobre diversas aleaciones metálicas respecto de su comportamiento en ambientes contaminados e influenciados por el microfouling.

Además de la utilidad práctica de estas investigaciones para la empresa, las mismas han permitido la participación con trabajos propios en un total de 15 congresos nacionales e internacionales sobre la especialidad; publicación de 20 trabajos científico-técnicos editados por revistas especializadas del país y del exterior; e información sobre el tema en base a más de una

decena de informes técnicos internos solicitados por distintas áreas de la ESEBA SA.

¿Qué se sabe?

En la actualidad se cuenta con una importante información propia que permite caracterizar al biofouling presente dentro de los circuitos de refrigeración de las centrales eléctricas de la ESEBA SA., así como el desarrollado en las zonas aledañas al mismo. Esto incluye información sobre las especies que lo componen, sus ciclos de fijación anuales, las principales relaciones entre las especies de un circuito de refrigeración, la diversidad específica de la comunidad, la composición y dominancia específica de la comunidad a lo largo de un circuito de refrigeración, la diversidad específica de la comunidad, la composición y dominancia específica de la comunidad a lo largo de un circuito de refrigeración, las especies pioneras y las colonizadoras secundarias y los principales parámetros ambientales que han determinado las características del biofouling en las distintas centrales eléctricas.

Además de la experiencia directa adquirida durante los años de estudios llevados a cabo en las distintas centrales eléctricas de ESEBA SA., se ha capitalizado y aplicado la experiencia indirecta adquirida a través de una constante recopilación bibliográfica sobre el tema y el asesoramiento personal brindado por investigadores nacionales y extranjeros.

Por último se ha establecido que sin el conocimiento bioecológico de esta comunidad a nivel local difícilmente se logre un efectivo y racional control de la misma; además, el diseño y ejecución de una metodología de control necesita de la interacción conjunta de distintas disciplinas y una estrecha vinculación con el personal de la planta.

¿Cuáles son los objetivos actuales?

Los esfuerzos actuales están dirigidos a la optimización de las metodologías de control antifouling en planta, reduciendo al mínimo su impacto en el ambiente acuático aledaño. Para el alcance de esta meta, se han planteado los siguientes objetivos prioritarios: a) creación de un banco de datos sobre diversos parámetros fisicoquímicos de importancia en el agua de refrigeración; b) establecer un moderno y efectivo programa para el monitoreo del biofouling y los procesos de biodeterioro asociados en distintos sectores del sistema de refrigeración; c) evaluar en forma constante el efecto de las metodologías de control de antifouling aplicadas; y d) capacitar al personal de la planta afectado al problema sobre distintos aspectos relacionados al mismo.

¿Qué se está haciendo para lograrlos?

La concreción de los objetivos propuestos se pretende alcanzar en base a un plan de trabajo general, que se ajusta a los requerimientos y/o limitaciones de la central eléctrica donde se aplique: en la actualidad se está implementando en las centrales eléctricas de Necochea y Cte. Luis Piedrabuena.

Algunos detalles de dicho plan son los siguientes: a) caracterización detallada de los circuitos de refrigeración en base a los datos existentes sobre materiales presentes, biofouling registrado, biodeterioro observado, parámetros fisicoquímicos del agua de refrigeración, protección antifouling instalada, velocidades del flujo; b) análisis periódico sobre los principales parámetros fisicoquímicos del agua de refrigeración: temperatura, pH, oxígeno disuelto, salinidad, sólidos totales y volátiles, demanda de ORL y/o ORT; c) adquisición y/o fabricación de monitores de planta para el macrofouling y microfouling; d) calibración del funcionamiento de los monitores de planta; e) inicio del monitoreo sobre el macrofouling y microfouling; f) evaluación del grado de efectividad de los tratamientos antifouling; y g) organización de reuniones para la capacitación del personal de planta así como para el necesario intercambio de ideas y discusión de los resultados.

BIBLIOGRAFIA

Anson D., Corliss J., Vigon B., Hillman R. (1985).- Biofouling monitors for condenser tube applications. En: **EPRI CS-4339, RP 2300-2, Proceedings.**

Aschoff A.F., Chiesa R.J., Jacobs M.H., Lee Y.H., Mehta S.C., Meko A.C., Musil R.R., Sopocy D.M., Wilson J.A. (1984).- Dechlorination technology manual. **EPRI CS-3748, RP 2300-3, Final Report prepared by Sargent & Lundy.**

Aschoff A.F., Rosen M.D., Sopocy D.M. (1987).- Performance of mechanical systems for condenser cleaning. **EPRI CS-5032, RP 2300-11, Final Report prepared by Sargent & Lundy.**

Becker C.D., Thatcher T.O. (1973).- Toxicity of power plant chemicals to aquatic life. WASH-1249, U.S. Atomic Energy Commission.

Bell R.J., Diaz-Tous I.A. (1983).- Impact of macrofouling on the heat rejection system. En: **EPRI CS-3343, RP 1689-9, Proceedings.**

Bell R.J., Impagliazzo A.M., Mussalli Y.G. (1982).- Failure cause analysis condenser and associated systems. **EPRI CS-2378.**

Bell R.J., Lee R., Torbin R. (1985).- State-of-the-art mechanical

systems for scale and biofouling control. En: **EPRI CS-4339, RP 2300-2, Proceedings.**

Brankevich G. (1984).- Estudios ecológicos sobre las comunidades incrustantes en la C.E. "9 de Julio" Mar del Plata (Argentina). I. Análisis de la correlación entre la biomasa del fouling con los distintos parámetros ambientales. **Informe Técnico DEBA**, 22 pp. (inédito).

Brankevich G. (1985).- Análisis de las muestras obtenidas en la limpieza del canal de circulación de la C.E. "9 de Julio". **Informe Técnico DEBA**, 5 pp. (inédito).

Brankevich G. (1989).- Central L. Piedrabuena 2 x 310 Mw: aspectos generales del biofouling, sistemas de monitoreo e impacto de la central en el ambiente acuático. **Informe Técnico DEBA**, 31 pp. (inédito).

Brankevich G. (1991).- Inspección del canal "C" de la CTEPB y análisis del biofouling desarrollado en el mismo. **Informe Técnico ESEBA S.A.**, 9 pp (inédito).

Brankevich G., Bastida R., Lemmi C. (1988).- Comparative study of biofouling settlement in different sections of Necochea power station (Quequén Port, Argentina). **Biofouling**, 1 (2): 113-135.

Brankevich G., Bastida R., Martinez D. (1984).- Ecological aspects of marine fouling at Necochea power station (Quequén Port, Argentina). En: **Proc. 6th Int. Congress on Marine Corrosion and Fouling, Mar. Biol.**: 567-583.

Brankevich G., Bastida R., Martinez D. (1985).- Estudios ecológicos sobre las comunidades incrustantes en la central termoeléctrica Necochea (Puerto Quequén, Argentina). **CIDEPINT-Anales**: 175-239.

Brankevich G., Flaminio J.L., Bastida R. (1986).- Estudios ecológicos sobre las comunidades incrustantes de la toma de agua de la central eléctrica Necochea (Puerto Quequén, Argentina), periodo 1981/82, **CIDEPINT-Anales**: 2: 41-99.

Burton D.T. (1980).- Biofouling control procedures for power plant cooling water systems. En: **Proc. Condenser Biofouling Control Symposium**. Ann Arbor Sci. Publ. Inc., 251-266.

Bussey R.G., Denney D.G., Kosten G.J. (1985).- TransAlta Utilities Corporation experience with continuous batch tube cleaning system. En: **EPRI CS-4339, RP 2300-2, Proceedings.**

Characklis W.G. (1973).- **Water Res.**, 7: 1249-1258.

Characklis W.G. (1981).- Fouling biofilm development: a process analysis. **Biotech. Bioeng.**, 23: 1923-1960.

Characklis W.G., Cooksey K.E. (1983).- Biofilms and microbial fouling. **Advance in Applied Microbiology**, 29: 93-138.

Characklis W.G., Yeh A.I. (1985).- Microbial fouling and its control: a phenomenological approach. En: **EPRI CS-4339, RP 2300-2, Proceedings**.

Characklis W.G., Nimmonos M.J., Picologlou B.F. (1981).- **J. Heat Transfer Eng.**, 3: 23-37.

Characklis W.G., Trulear M.G., Bryers J.D., Zelter N. (1982).- Dynamics of biofilm processes: Methods. **Water Research**, 16: 1207-1216.

Fair G.M., Geyer J.C. (1954).- **Water Supply and Waste Water Disposal**. John Wiley, NY.

Gallo R.N. (1987).- Estudio ecológico del microfouling en el puerto de Mar del Plata y la central termoeléctrica "9 de Julio" a lo largo de un período anual. Seminario Licenciatura en Ciencias Biológicas, UNMDP, 75 pp.

Graham J.W., Moncreiff R.W., Benson P.H., Stock J.N. (1975).- Heat treatment for the control of marine fouling at coastal electric generating stations. En: **Proceedings of the IEEE Ocean'75**: 926-930.

Hall L.W. Jr., Helz G.R., Burton D.T. (1981).- Power plant chlorination. A biological and chemical assessment. **Ann Arbor Science Pub.**, 237 pp.

Hillman R.E., Anson D., Corliss J.M., Vigon b.W., Gray R.H., Bomelburg H.J. (1985).- Biofouling detection monitoring devices: status assessment. **EPRI CS-3914, RP 2300-1**, Final Report prepared by Battelle New England Marine Research Laboratory, 124 pp.

Holmes N. (1970).- Mussel fouling in chlorinated cooling systems. **Chemistry and Industry**, pp. 1244-1247.

Jenner H.A. (1980).- The biology of the mussel **Mytilus edulis** in relation to fouling problems in industrial cooling water systems. **Cebedeau**, 33 (434): 13-19.

Jenner H.A. (1983).- A microcosm monitoring mussel fouling. En: **EPRI CS-3342, RP 1689-9, Proceedings**.

Khalanski M., Aprosi g., Travade F. (1985).- Biofouling control in power station circuits; overview of Electricite de France's experiment. En: **EPRI CS-4339, RP 2300-2, Proceedings**.

Lewis B.G. (1964).- Water flow and marine fouling in culverts: a review of literature up to 1962. Central Electricity Research Lab. Memorandum No. RD/L/M60, 12 pp.

Mittelman M.W., Geesey G.G. (1987).- Biological fouling of industrial water systems: a problem solving approach. **Water Micro Associates**, San Diego, 357 pp.

Morris J.C. (1971).- Chlorination and disinfection: state-of-the-art. **J. of the America Water Works Association**, 63: 769-774.

Mussalli Y.G. (1984).- Condenser macrofouling control technologies. **EPRI CS-3550, RP 1689-9**, Topical Report prepared by Stone & Webster Engineering Corporation, 368 pp.

Mussalli Y.G., Hillman R.E. (1987).- Guidelines on macrofouling control technology. **EPRI CS-5271, RP 1689-9**, Final Report prepared by Stone & Webster Engineering Corporation, 227 pp.

Overman L.J. (1965).- Rapport betreffende het onderzoek naar methode voor de bestrijding van zeepokken in het koelwaterkanaal. **KEMA-Rapport 3106**, 14 pp.

Pandolfini P.P., Avery W.H., Hill F.K. (1979).- Experiment on ultrasonic cleaning of a shell-less folded-aluminum-tube OTEC heat exchanger. En: **Proc. 6th OTEC Conference**, 2: 12.8-1.6.

Picologlou B.F., Zilver N., Characklis W.G. (1980).- **J. Hydraul. Div. Am. Soc. Civ. Eng.**, 106: 733-746.

Pope D.H. (1986a).- Discussion of methods for the detection of microorganisms involved in microbiologically induce corrosion. En: Dexter S.C. (ed.) **Biologically Induced Corrosion**, NACE, Houston, Texas: 275-283.

Pope D.H. (1986b).- A study of microbiologically influenced corrosion in nuclear power plants and practical guide for countermeasures. **EPRI NP-4582, RP 1166-6**, Final Report prepared by Rensselaer Polytechnic Institute, 81 pp.

Pope D.H. (1987).- Microbial corrosion in fossil-fired power plants. A study of microbiologically influenced corrosion and practical guide for its treatment and prevention. **EPRI CS-5495, RP 2300-12**, Final Report prepared by Rensselaer Polytechnic Institute, 81 pp.

Smith F.G.W. (1946).- Effect of water currents upon the attachment and growth of barnacles. **Biological Bull.**, 90 (1): 51-70.

Takahashi P. (1986).- Study of the non-chemical methods of

biofouling control in OTEC heat exchangers. **Final Report to Solar Energy Research Institute**, prepared by Hawaii Natural Energy Institute, Univ. of Hawaii at Manoa, 178 pp.

Videla H.A. (1986).- Mechanisms of MIC. En: **Proceedings of the Argentina-USA Workshop on Biodeterioration** (H.A. Videla ed.), Aquatec Quimica S.A.: 43-64.

Waite T.D. (1984).- Biofilm control studies using ferrate and sulfur dioxide. **EPRI CS-3708, RP 1261-3**, Final Report prepared by Univ. of Miami, Department of Civil Engineering, 90 pp.

White G.C. (1972).- **Handbook of chlorination**. Van Nostrand Reinhold Co., New York, NY.

Wood E.J.F. (1955).- Effect of temperature and rate of flow on some marine fouling organisms. **Australian J. of Science**, 18: 34-37.

Yasui K., Kawabe A., Sakaguchi I., Aoki K., Fukuhara K. (1983).- Velocity vs settling success of macroinvertebrates. En: **EPRI CS-3343, RP 1689-9, Proceedings**.

SOME PROBLEMS OF LARVAL ECOLOGY OF THE MAIN FOULING ORGANISMS

Sebastiano Geraci

Consiglio Nazionale delle Ricerche
Istituto Sperimentale Talassografico "A. Cerruti"
Via Roma 3, 74100 Taranto (Italy)

The first papers on fouling dealt with taxonomy, settlement periods and abundances of organisms in the different seas of the world, building up the missing knowledge about the quality and the quantity of the organisms living on artificial substrata. Today these organisms are rather well known (see, for instance, the many Catalogues published by COIPM) and little information has been added by later work on the subject. The use of artificial substrata of different shape, dimension and composition showed its utility in obtaining the different organisms and in assessing their settlement periods and densities. The utilization of experimental panels proved extremely useful in defining the phases of development of benthic biocoenoses, and many general models generated from this approach (e.g. Huvè, 1970; Sutherland and Karlson, 1977; Osman, 1977).

Today we are aware that fouling is not only a problem for ships but it is also relevant for the management of factories and industries. The increasing energy demand leading to the construction of power plants along the coasts to make use of seawater for cooling purposes, and of off-shore platforms for oil and gas extraction from the sea bottom further stress the importance of fouling control.

Supply-side ecology (Levins, 1987) is a recent development of the approaches explaining the different causes that lead to the evolution of communities (Fig. 1). The main outcome of supply-

side ecology is rather intuitive and it is important just because it stresses things that everybody knows about but that nobody cares about. In few words, supply-side ecology identifies in the biology of the larvae (and not of the adults) the main cause of the shape and the persistence of a given community. The adults usually spawn in the water and their larvae are sometimes dispersed over long distances. The future of a given community does not derive from the reproductive success of its components, but from that of organisms that could live far away and that send their larvae to colonize other sites than the one in which the adults are living. This has a capital importance in the management and control of fouling problems.

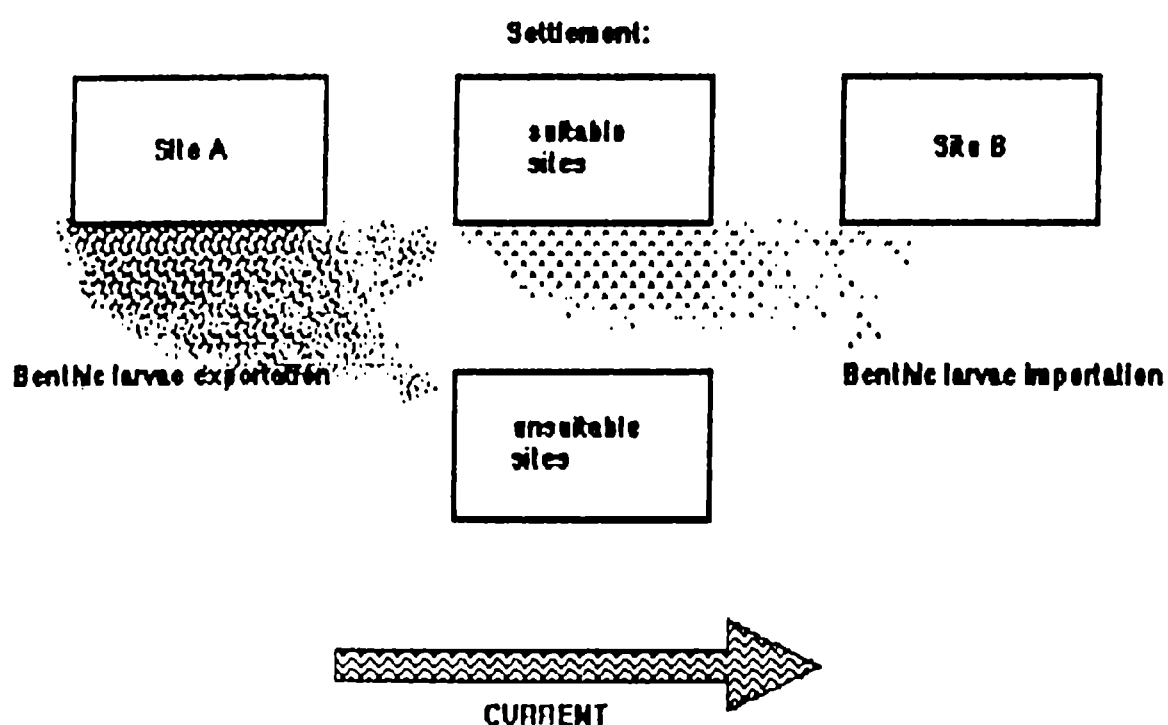


Fig. 1
Supply-side ecology schema.

Another aspect of the research on fouling regards anti-fouling products and their use. A lot of data are now

available on the dramatic effects of anti-fouling products, especially organo-tin compounds, for marine life other than fouling, and EEC recently gave an official recommendation to member Countries to enforce laws preventing pollution due to anti-fouling products. For this reason, research must now focus on non-toxic anti-fouling systems and on natural ways to avoid fouling settlement.

All this must make clear the importance of knowing not only the biology of the adult foulers, but also and especially their larval biology. Settlement mechanisms have been dealt with in recent years, but not on larval stages that, even though not directly involved, immediately precede and maybe in some way condition settlement.

A better knowledge of larval ecology (in the light of supply-side ecology) can help us to increase our understanding of some fouling problems and in some cases could even suggest possible solutions.

Many fouling organisms such as hydroids, bryozoans, crustaceans, molluscs, annelids, tunicates have complex life cycles with different larval forms. Barnacles, for instance, have nauplius and cypris stages; mussels have trocophora and veliger larvae; bryozoans cyphonauta and other kinds of larvae; hydroids, finally, are well known for the extreme complexity of life cycles. Each larval form has different feeding and dispersal strategies and for this reason it is possible to predict a strong influence of these features on the future history of a fouling community.

Barnacles larval stages in particular well explain the presence of these organisms worldwide. They emit nauplius, a planktotrophic larva that undergoes five ecdysis to each of which correspond a growing period. Towards the end of naupliar life we observe a change in energetic strategy: late sixth naupliar stage become rich in reserve oil drops that we observe also in the

successive cyprid stage, a lecithotrophic larva lacking alimentary structures and living in plankton thanks to the accumulated reserves. This settling larva is able to choose among different substrata and it can avoid settlement if a proper substratum is not available and, in favourable conditions of currents and temperature, it can spend months in plankton moving with water masses and potentially colonizing coastal substrata also very far from those where it was born.

Also mussel larvae are planktotrophic: the veliger stage that originates from the short lived trocophora stage, feeds in plankton and swims by means of velum till a foot is produced giving rise to the pediveliger stage that alternately swims in water and crawls on substratum. When this last larval stage loses the velum mussel becomes completely benthic. In Mediterranean waters the larval life is completed in few weeks, enough time for a large dispersion of this species. Bryozoans, on the other hand, have short lived planktonic larva (from minutes to hours) that should avoid a large dispersal of the organisms belonging to this phylum: Bryozoan larvae are very rare in planktonic hauls, by far less than the preceding ones. Also Serpulids trocophora have a fast larval development metamorphosing in a few days and beginning to produce their calcareous protective tubes.

The existence of these different dispersal models, reproductive strategies and life cycles brought us to consider fouling larval distribution in different environments to better understand the role that such strategies have in determining less or more fouling settlement.

Harbours are in this respect the more studied sites where piers, ships and other artificial structures represent a typical habitat because they have many hard substrata rich in foulers and are more or less segregated from neighbouring environments by means of dams, breakwaters, etc. Is this physical segregation from coastal and pelagic environment an insurmountable obstacle

for dispersal or are the reasons due to a different hydrodynamic and chemical and physical characteristics of the waters of these environments?

The study of distribution of main fouling organisms larvae in Genoa port (Geraci *et al.*, 1982) (Fig. 2) showed a density gradient from inner to outer parts with high values in the inner "Porto Vecchio" where, the absence of competition favours a few species very abundant in individuals. In this inner site high values of organic substances, nutrients, phytoplankton often blooming, pollutants allow life to the more tolerant species like barnacles and serpulids. Moreover the tides, not so important in this part of the Mediterranean sea, avoid larval dispersal so they can settle again into the port, contributing to maintain the characteristic biocoenosis. In this case it seems that supply side ecology is not very valid for these closed systems where hydrodynamic characteristics, organic substances and high concentration of pollutants and high turbidity allow life only to a very specialised and tolerant community. Moreover we observed that also the larvae of some less tolerant fouling species were present in such waters but they died before or during metamorphosis.

Laboratory rearing of barnacle larvae, in fact, enabled us to distinguish the naupliar stages of the different species recorded in Genoa harbour: *Balanus amphitrite*, *Balanus eburneus*, *Balanus perforatus* and *Balanus trigonus* and approximatively to date their presence in plankton (Geraci and Romairone, 1986).

By means of vertical planktonic hauls carried out every week we stated that among the four species of barnacles, *Balanus amphitrite* and *Balanus eburneus* are the best adapted to the harbour waters. In fact the mean percentage reduction from II to VI naupliar stage in these two species is less important than in the two others (Table I) whose nauplius succeed in ending their larval life also if with very few individuals.

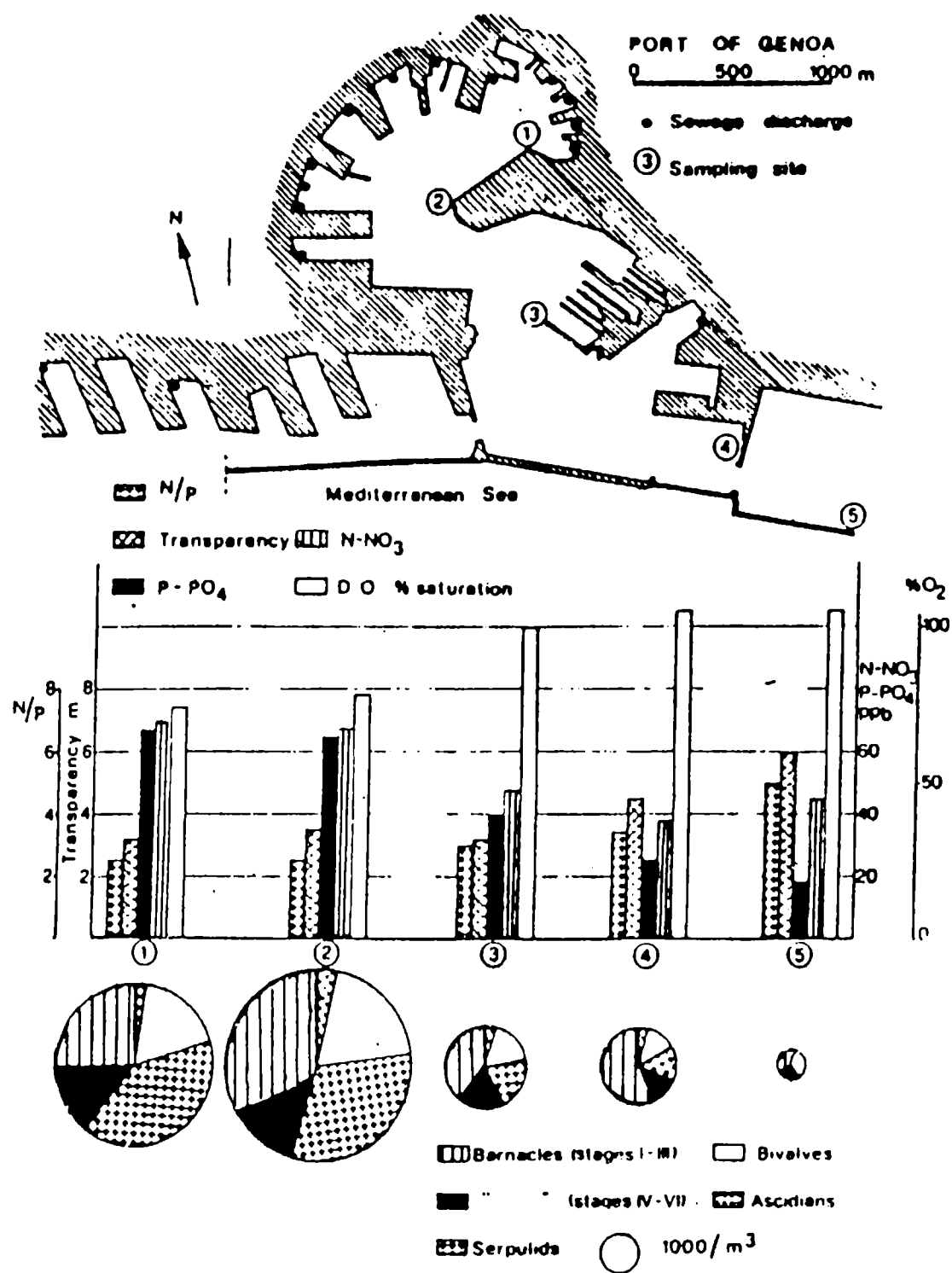


Fig. 2

Main fouling organisms larvae in Genoa harbour and chemico-physical characteristics of the 5 sampling sites

Table I
Monthly naupliar concentration of the four barnacle species
in Genoa harbour

	Balanus obunus					Balanus trigonus					Balanus amphitrite					Balanus perforatus				
	II	III	IV	V	VI	II	III	IV	V	VI	II	III	IV	V	VI	II	III	IV	V	VI
Maggio VI / II	12		4	6	4	180	25	12	6	2	638	108	78	98	22	95	8	10	4	
			33,3					1,1					3,4							
Giugno VI / II	20	37	52	56	33	1196	334	159	64	25	1092	867	885	912	697	829	192	102	41	17
			165,0					2,1					63,8					2,1		
Luglio VI / II	20	8	7	10	8	721	107	36	2		1226	257	308	283	192	717	105	39	21	
			40,0										15,7							
Agosto VI / II	20	4	6	5	5	62	4	3	2		1400	161	72	38	41	200	8	8	3	2
			25,0										2,9					1,0		
Settembre VI / II	24	13	24	11	2	143	17	2	1	1	1316	423	118	61	46	325	18	9	15	4
			8,3					0,7					3,5					1,2		
Ottobre VI / II	8	12	8	3		83					274	79	68	61	57	383	20	8	3	4
													20,8					1,0		

If we consider naupliar population assemblage in the different months we see that the ratio between second and sixth naupliar stage in *Balanus amphitrite* is 61.6 % in June, 15.6 % in July showing good conditions for larval life in these two months but also in October when this ratio is 20.4 %. In the other months the ratio is between 2.9 and 3.4 %. These observations agree with the existence of two settling periods: one during spring summer months, the other, less intense, during Autumn months. This second period in Barnacle settlement is sometimes obscured by the dense settlement of serpulids that compete for substratum (Geraci and Romairone, 1982). From the same data we can also see that *Balanus perforatus*, a larger species, with a relatively high number of eggs produced per individual, has a relatively high value of II stages nauplius but only in June a little number of them succeed in reaching VI stages. The same thing happens to *Balanus trigonus* that together with *Balanus perforatus* are usually found in less eutrophic waters and with

higher water movements and transparency.

Different naupliar stages identification moreover were useful to follow their dynamic into and out a lagoon that, like a harbour, is a segregated environment and where barnacle larvae often have an important role in the ecosystem being an important link in the trophic chain (Fig. 3).

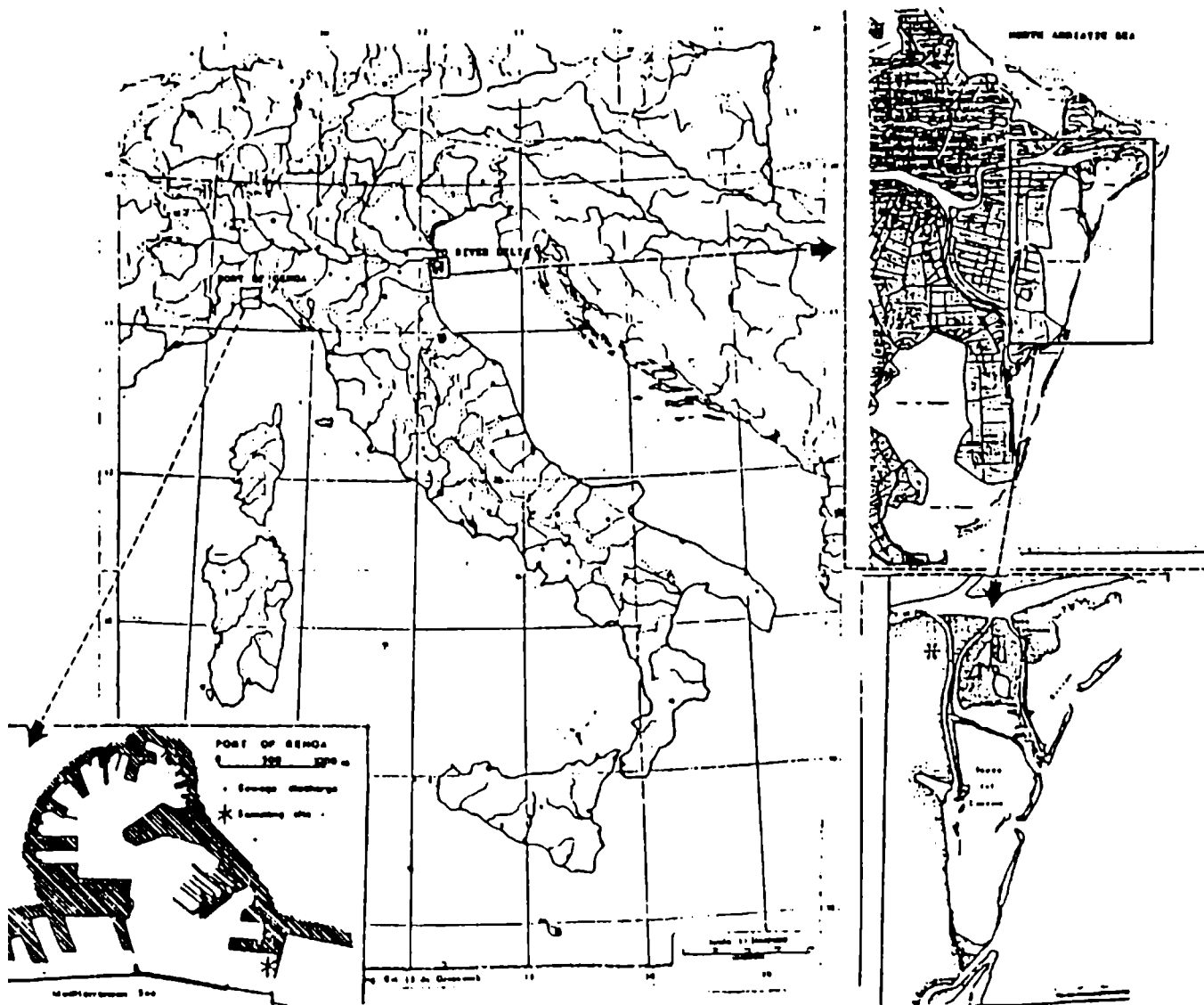


Fig. 3

The two sites studied for barnacle larvae ecology

In some coastal lagoons formed at the Po river delta, in the

north Adriatic sea, it has been observed that stomach contents of some fishes 0,8-2,0 cm long are very rich in barnacle larvae (Ferrari and Rossi, 1984) (Fig. 4). The important role of Cirripede larvae has previously been evidenced by Barnes and Barnes (1977) who elucidated the importance of Cirripedes naupliar emission and the presence at the same time of young herrings in northern Atlantic sea. The same author considered that proteic, glucidic and lipidic composition of Cirripede larvae is optimal for such juveniles stages of fishes.

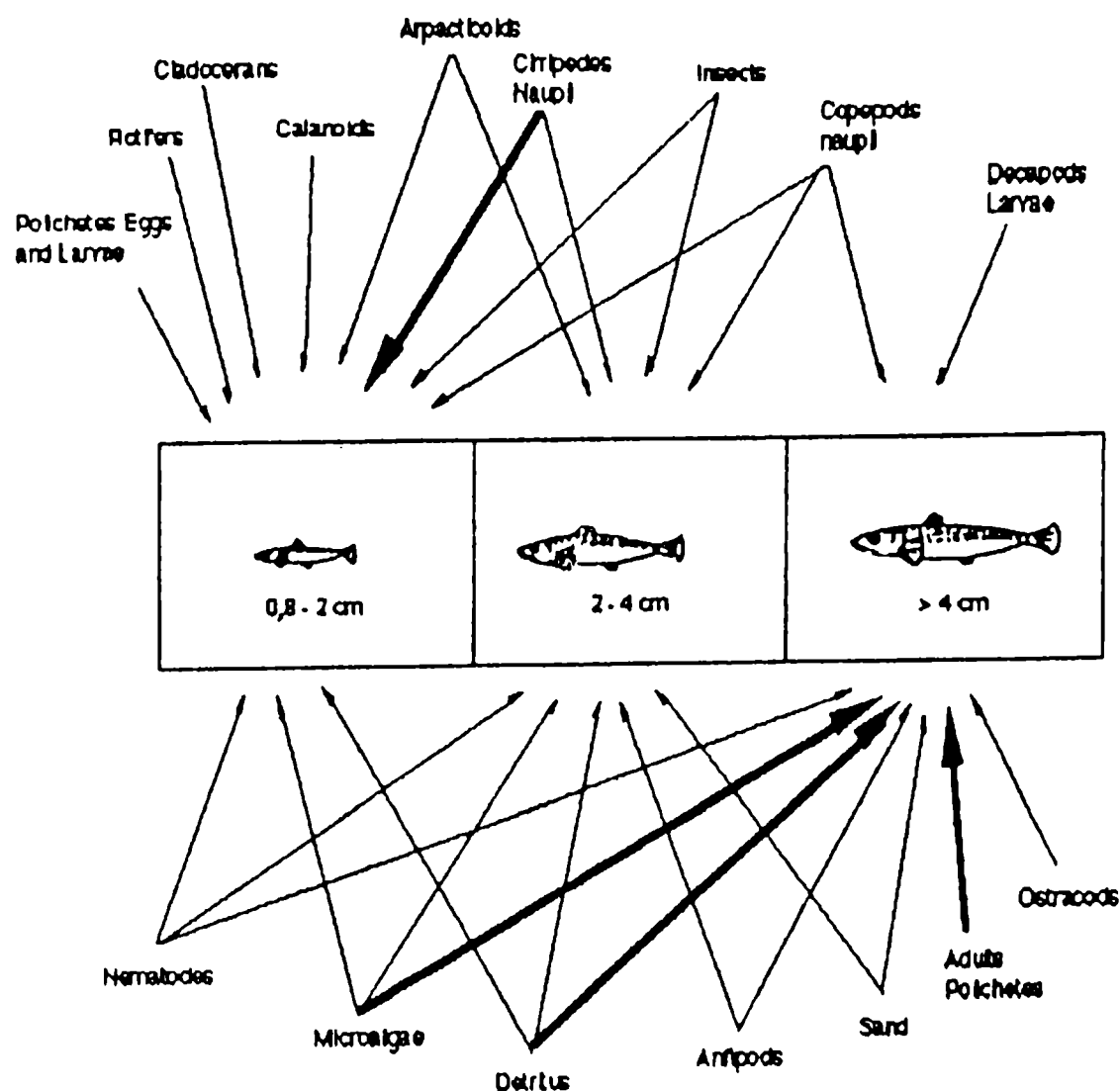


Fig. 4

Atherina boyeri diet elements (from Ferrari and Rossi, 1984)

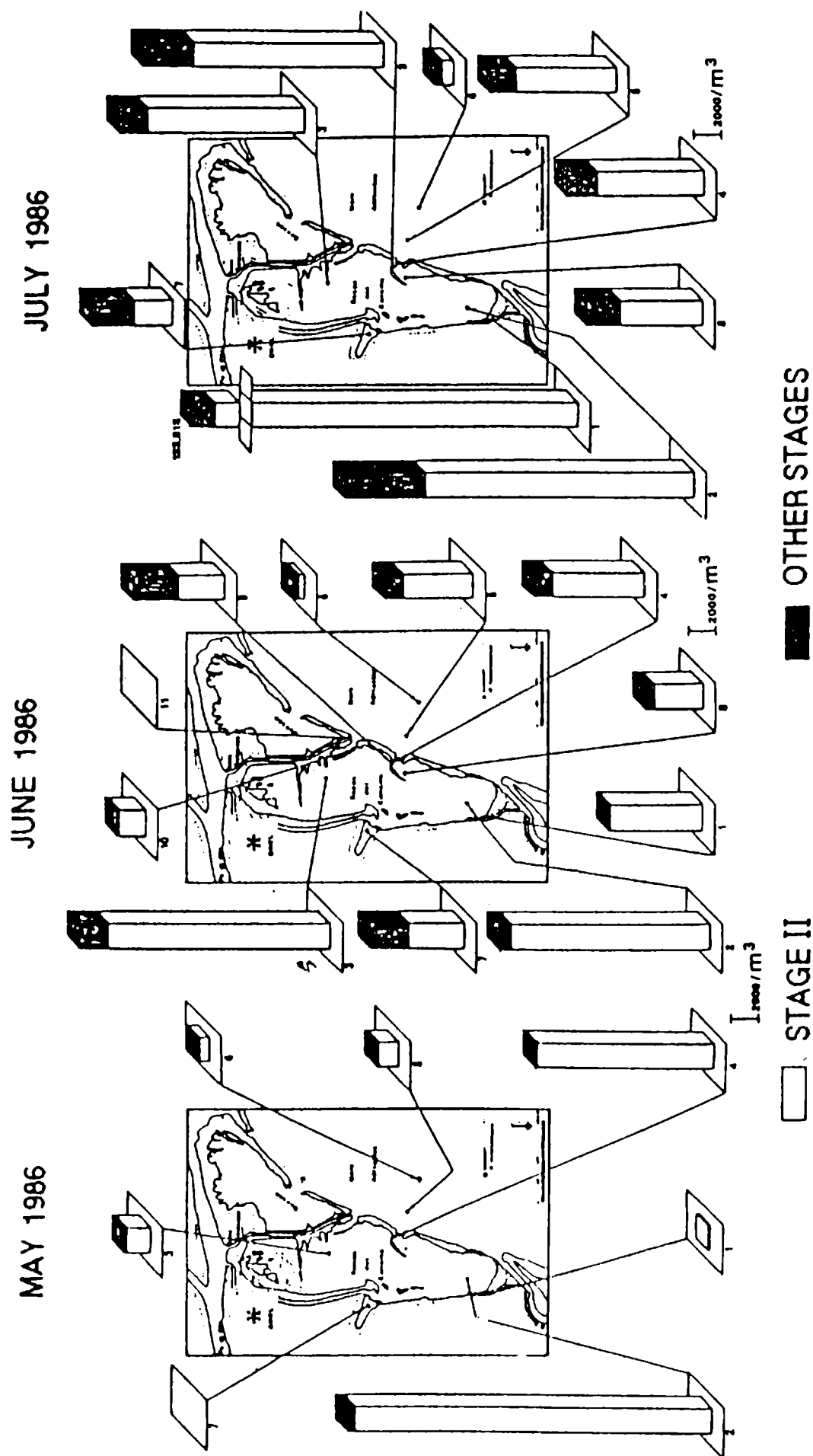


Fig. 5
Sampling sites and naupliar larvae concentration into the
"Sacca del Canarin", a Po river delta lagoon

Barnacle larvae have been studied in one of these lagoons, the "Sacca del Canarin". In this area, located at the boundary between the river and the sea, hard substrata are represented by thickets where barnacles settle abundantly. The only two species are *Balanus eburneus* and *Balanus improvisus*, the most tollerant to salinity reduction. The latter is present only in the Northern Adriatic sea buty in some years it reaches also southern parts where it is sometimes more or less frequent in the fouling of two apulian lagoons. The larvae of this species reared in laboratory show resistance to salinity very near to 0 %. *Balanus improvisus* in fact is the species that enters more deeply into the Po river.

The analysis of the distribution of naupliar stages (Fig. 5) allowed us to notice larval densities reaching in July values between tens and hundreds of thousands individual per cubic meter, by far higher than in Genoa harbour. Data in the figure show that high values of II naupliar stage recorded in stat 1 represent a production area in a reed thicket of a canal where *Balanus improvisus* individuals emitted together their larvae. Usually in this sampling site we find also a few cyprids, a returned to their origin sites or arrived from other sites to settle. Viceversa, it is difficult to find other naupliar stages. From the Fig. 5 we can also see that from May to July, later naupliar stages gradually increase in number and also larvae exportation from the lagoon as it is possible to see from larval amount into the sea facing the lagoon opening.

The most important tide (0.8-1.0 m) in this part of North Adriatic Sea, determines the outflow of large amount of water masses with larvae that flow with river waters outside the lagoon. In the meantime they metamorphosise to the successive stages and gradually sink towards the bottom where, those not dispersed by currents, come back to the lagoon with the next high tide. In this second phase the sea water masses counter flow under the outflowing river waters. This means that larvae coming

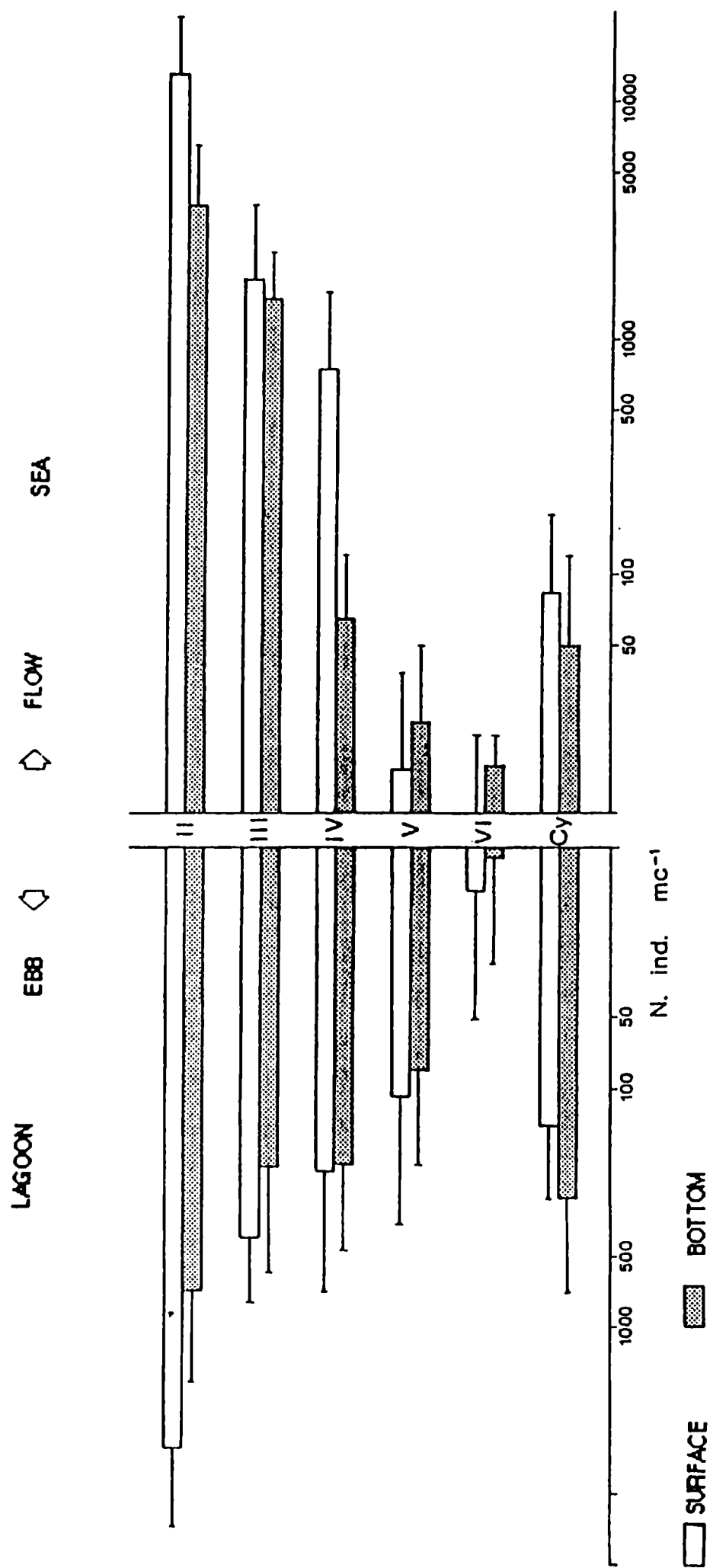


Fig. 6
Nauplius of the six stages and cypris concentrations
at the opening of the lagoon near the surface and
near the bottom during the tidal phases

back into the lagoon belong to the later stages. This is shown in Fig. 6, where we can see that at the opening of the lagoon later stages tend to come inside in a higher amount than they go outside. This determines the retention of larvae observed also in estuaries by Bonsfield (1955) and De Wolf (1973). In any case the ratio between II and VI naupliar stage in this environment is of different order of magnitude than in the port of Genoa and is shifted towards the exportation of larvae. Moreover the same observation repeated for different years demonstrated that the lagoon environment is less stable than a harbour because the river represents an important factor of instability: the different rates of waters depending on rainy or dry years; change in opening and shape of the lagoon, etc.

After this short review of experiences on barnacle larvae ecology in Italian waters, chiefly harbour and lagoon, we can conclude that larval availability is always rather high in the two environments but the succession in recruitment of sessile stages is different in different seasons and sites. In Genoa harbour, not subjected to high tides and apparently well confined, the autoctonous larvae dominate; at the Po river delta lagoons the importance of tides determines a high exportation of larvae outside. Genoa could be defined as a closed system, the Po lagoon as a more open system, although both are segregated. The generalization of these observations may be of relevant importance in choosing the sites more suitable for power plants using seawater for cooling purposes. Laboratory experiments tests on barnacles conditioning for spawning out of season should suggest the discharge of warm water outside a confined environment to avoid massive larvae production. Some ideas on biological control of fouling should be developed also considering that the solution to the antifouling problem is not as simple as only discharging of toxic substance, but must be studied considering the ecology of different fouling communities.

ACKNOWLEDGMENTS

I wish to thank D. Saracino and G. Fanelli for editing the present paper.

REFERENCES

- Barnes H., Barnes M. (1977).- The importance of being a littoral nauplius. *Biology of Benthic Organisms. 11th European Symposium on Marine Biology*, Galway, Oct. 1976. Eds. B.F. Keegan, P.O. Ceidigh and P.J.S. Boaden.
- Bousfield E.L. (1955).- Ecological control of the occurrence of barnacles in the Miramichi Estuary. *Nat. Mus. of Canada Bull.*, 137, Biol. Ser., 46: 1-69.
- De Wolf P. (1973).- Ecological observations on the mechanism of dispersal of barnacle larvae during planktonic life and settling. *Netherlands J. Sea Res.*, 6 (1-2): 1-129.
- Ferrari I., Rossi R. (1984).- Regime alimentare di *Atherina boyeri* Risso in una laguna del delta del Po. *Nova Thalassia*, 6 (suppl.): 275-280.
- Geraci S., Romairone V. (1982).- Barnacle larvae and their settlement in Genoa harbour (North Tyrrhenian Sea). *P.S.Z.N.I.: Marine Ecology*, 3 (3): 225-232.
- Geraci S., Romairone V. (1986).- Larval stages and *Balanus* (Cirripedia) settlement in a port environment with a key to naupliar stages of Tyrrhenian species. *P.S.Z.N.I.: Marine Ecology*, 7 (2): 151-164.
- Geraci S., Romairone V., Cacciavillani C. (1982).- Larve dei principali organismi del fouling delle acque del porto di Genova. *Boll. Mus. Ist. Biol. Univ. Genova*, 50, suppl., 213-217.
- Huvè P. (1970).- Recherches sur la genèse de quelques peuplements algaux marins de la roche littorale dans la région de Marseille. Thèse de doctorat d'état en Sciences naturelles, 1-400.
- Osman R.W. (1977).- The establishment and development of a marine epifaunal community. *Ecological Monograph*, 47, 37-63.
- Sutherland J.P., Karlson R.H. (1977).- Development and stability of the fouling community at Beaufort, North Carolina. *Ecological Monograph*, 47: 425-446.

Nota.- En la 1a. Reunión de Trabajo Argentino-Italiana realizada en Mar del Plata, se presentaron también dos trabajos del CIDEPINT que no se incluyen en este tomo por haber sido publicados en revistas científicas de difusión internacional:

Giúdice C.A., del Amo B. y Rascio V.- The use of calcium resinate in the formulation of soluble matrix antifouling paints based on cuprous oxide. **Progress in Organic Coatings**, **16**, 165-176 (1988).

Benítez J.C., Giúdice C.A. y Rascio V.- Self polishing antifouling paints; study of- binder composition variables. **European Coatings Journal**, (11), 403-408 (1990).

LA OPINION DE LA INDUSTRIA

TENDENCIAS EN EL MUNDO DE LAS PINTURAS

J. Rusconi y C. A. Azize

(Colorin Industria de Materiales Sintéticos S.A.)

Los trabajos de investigación y desarrollo en la industria han sido en general motivados por un eventual beneficio económico. Una empresa decide poner en marcha un plan tendiente a la obtención de un nuevo producto cuando ha evaluado que las ganancias que éste aportará son suficientemente atractivas como para justificar el esfuerzo económico y el riesgo comprometido. El nuevo producto es el arma moderna predilecta de la competencia comercial. En los viejos tiempos un fabricante de jabón competía con su colega en el ramo fabricando un jabón de igual calidad pero más barato, o bien superándolo en calidad pero sin aumentar tanto el precio como para que el público continuara fiel al tradicional proveedor. Aunque este tipo de competencia comercial subsiste en nuestros días y probablemente continuará existiendo siempre, la **competencia innovativa** es la característica de los últimos decenios, como con agudeza lo observó el economista Schumpeter. El fabricante de jabón puede perder mercado en manos de un colega mas eficiente, pero con seguridad que ha sido en mayor grado desplazado por el fabricante de detergentes sintéticos, un producto nuevo que reemplazó al viejo con ventaja en numerosas aplicaciones.

Por cierto que los ejemplos pueden darse al infinito. Hoy la "regla de cálculo" es una rareza, habiendo sido desplazada definitivamente por las calculadoras de bolsillo. El bolígrafo desplazó a las lapiceras de pluma que sólo conservaron una fracción pequeña del mercado.

La industria de la pintura por cierto no ha sido ajena a este tipo de evolución y sus integrantes desarrollan nuevos productos para mantener y aumentar la preferencia del público que les pertenece.

Sin embargo, en los últimos años, una nueva fuerza implusora de la investigación y desarrollo ha adquirido un peso decididamente preponderante en la industria de la pintura en particular, la **regulación estatal**, que tiene cuatro objetivos fundamentales: la protección del medio ambiente, la protección del trabajador de la industria, la protección del usuario y la del público en general.

En nuestro país la legislación todavía no ha tenido en esta materia la intensidad regulatoria que poseen las de los países europeos occidentales y de los Estados Unidos. En este último país, un abundante conjunto de normas cubre este campo, que comenzó hace un cuarto de siglo con la famosa regla 66 adoptada por el Estado de California con el propósito de limitar el contenido de disolventes fotoquímicamente activos en los revestimientos. Más tarde fue creado en Estados Unidos un organismo de carácter federal, la EPA o Agencia de Protección Ambiental, que constituye el órgano de aplicación para el control de las emisiones de disolventes según la Ley de Aire Limpio (Clean Air Act), del descarte de residuos contaminantes de aguas, de conformidad con la ley de Agua Limpia (Clean Water Act), del uso de sustancias tóxicas en la industria según la ley de Control de Sustancias Tóxicas (Toxic Substances Control Act) del depósito definitivo o liberación al ambiente de residuos peligrosos de acuerdo a la Ley de Conservación y Recuperación de Recursos Naturales (Resource Conservation and Recovery Act), etc.

El incumplimiento de alguna de estas normas se verifica por medio de auditorias llevadas a cabo por la EPA y sancionado con multas muy elevadas, haciendo insoportable el riesgo de no cumplir.

A continuación se mencionan algunos ejemplos.

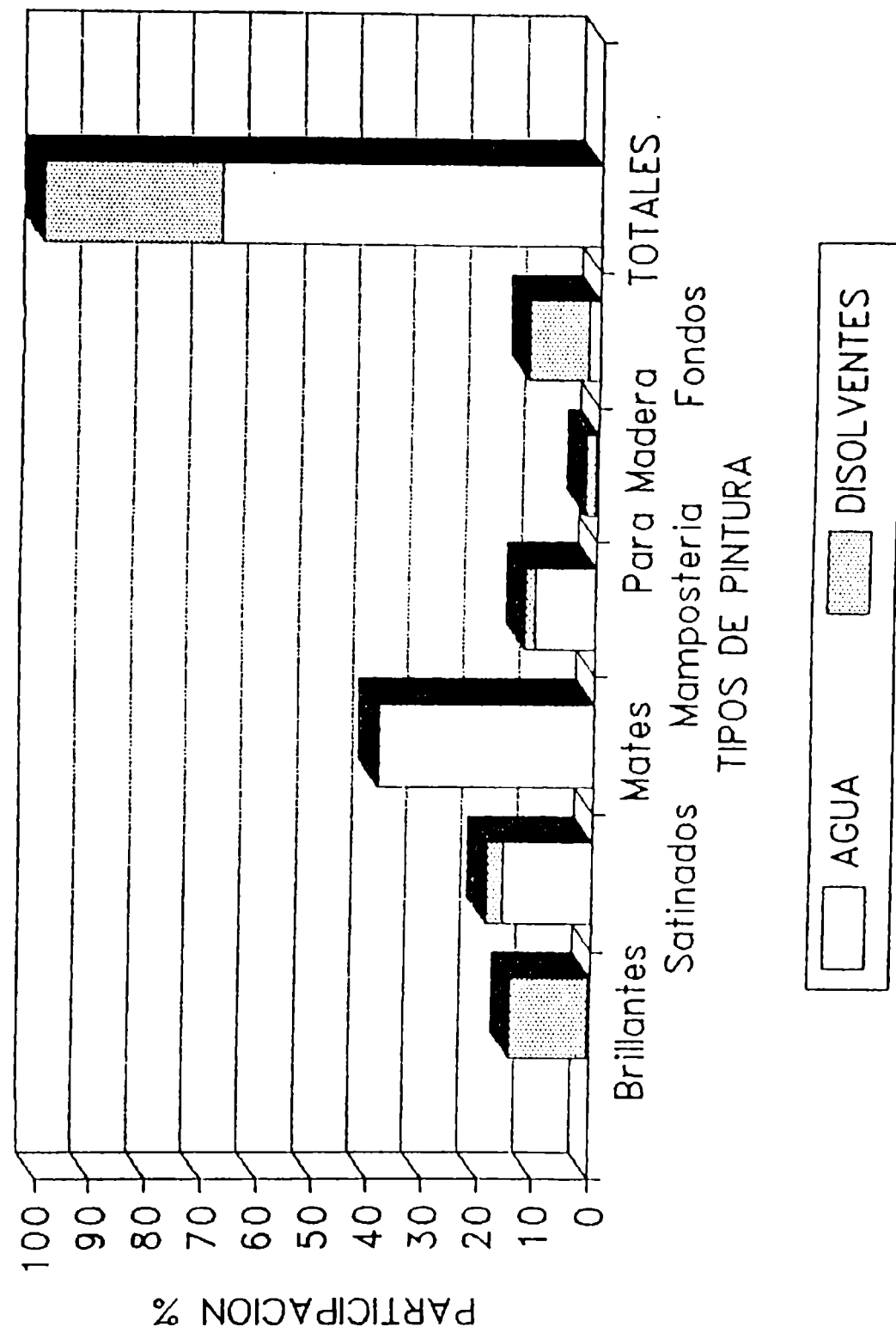
Después que la dirección de Higiene y Seguridad Laboral de EE.UU. puso en vigencia su Norma para Plomo (OSHA Lead Standard) que restringía el uso de compuestos de ese elemento en pinturas, nuevos pigmentos, exentos de plomo y de cromatos, hicieron su aparición en escena. Es decir, la presencia de una norma restrictiva para el uso de determinadas sustancias fue la fuerza impulsora y el estímulo que tuvieron los industriales para el desarrollo de los pigmentos anticorrosivos basados en fosfatos y molibdatos. Aclaremos que el nivel de exigencia sobre los revestimientos no bajó, sino por el contrario se incrementó, por lo que los productos substitutos de los tradicionales no sólo presentan la ventaja primariamente buscada -la eliminación del producto potencialmente contaminante- sino una mejora de la calidad funcional. Los fondos anticorrosivos modernos **son mas efectivos** sin ser contaminantes.

Quizás el ejemplo mas espectacular de reemplazo de un producto por razones de protección ambiental, que viene de la industria química general y no de la de la pintura, lo constituye el caso de los clorofluorocarbonos, en cuyo reemplazo DuPont calcula gastar en los próximos 10 años mil millones de dólares en gastos de investigación, desarrollo y puesta en el mercado de los substitutos.

Por estas razones los revestimientos epoxídicos y uretánicos de uso actual van a continuar declinando debido a la introducción de recubrimientos del mismo tipo con mayor contenido de sólidos o

MERCADO BRITANICO 1987

POR TIPOS DE PINTURA



de **muy altos sólidos** (cercaos al 100%). Para ello se han desarrollado nuevos tipos de resinas epoxídicas y de polioles de baja viscosidad, además de agentes de curado de nuevos tipos para **mejorar el comportamiento** de estos recubrimientos de altos sólidos. También se han desarrollado nuevos polímeros vinílicos que permiten formular pinturas de mayor contenido en sólidos.

Desde luego, a los **productos al agua** les está reservado un papel muy importante, como forma de cumplir con los requisitos legales de bajo contenido en compuestos orgánicos volátiles (VOC), ya que éstos evidentemente no están contenidos sino en cantidades muy pequeñas en los productos al agua. Hasta hoy, sobre todo en nuestro país, estamos acostumbrados a ver aplicar pinturas al agua sobre paredes casi exclusivamente, pero sin duda veremos crecer el uso de productos acrílicos al agua para revestir sustratos de hierro o acero. Y especificamos "acrílicos" porque este tipo de polímeros protege bien el metal, tienen una durabilidad notable y su retención de color es excelente.

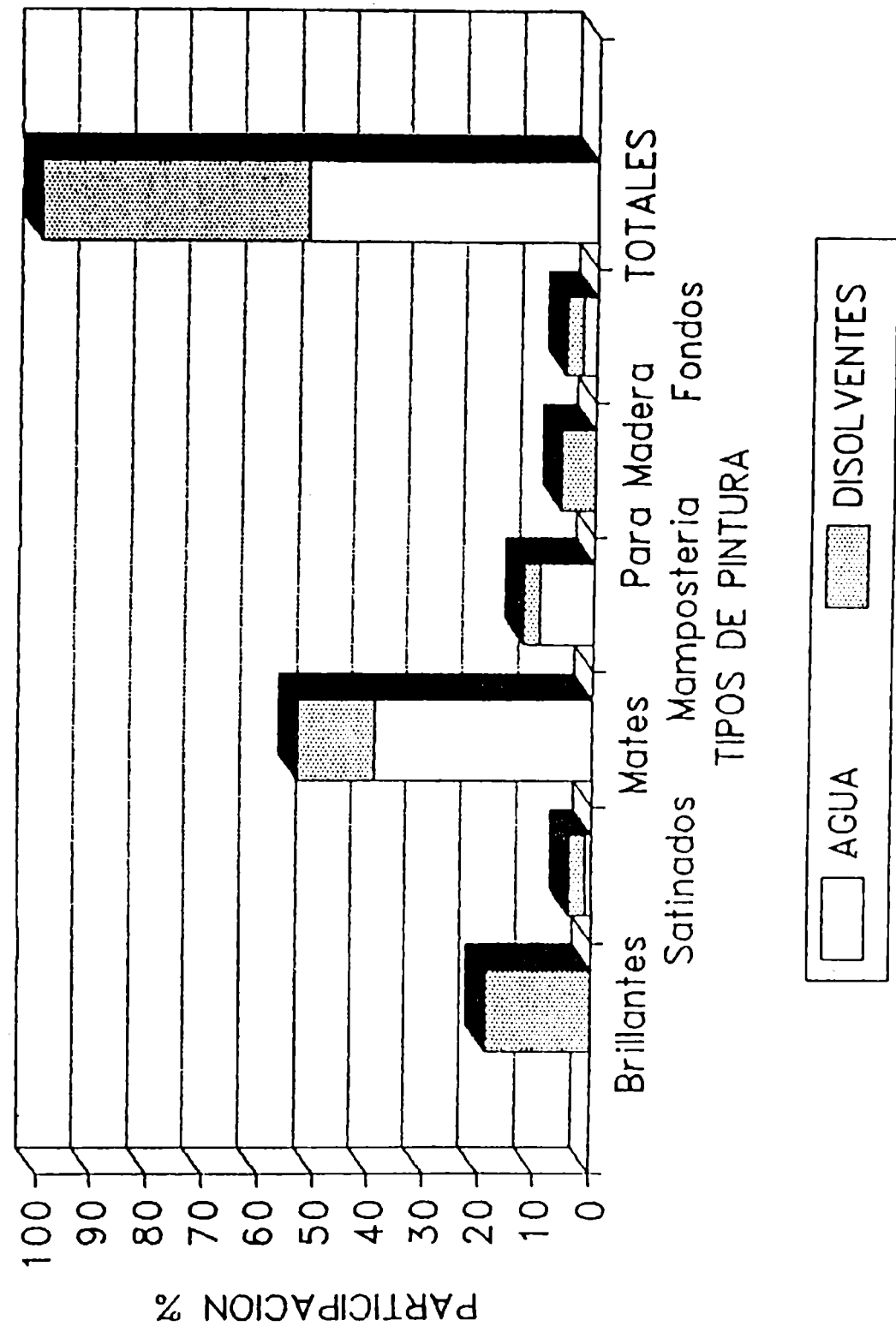
Incluso podemos prever que pronto en la Argentina se dispondrá de pinturas satinadas y brillantes al látex, campo que hasta ahora parecía reservado a los esmaltes sintéticos alquídicos. Las pinturas brillantes al látex igualan el brillo inicial de los esmaltes alquídicos, pero además lo superan largamente en durabilidad, resistencia a la intemperie, ausencia de amarilleo en interiores, facilidad y comodidad de aplicación, ausencia de olor al poco tiempo de aplicado y cumplimiento de las normas de protección ambiental.

Si se analiza la situación en porcentajes de total de mercado, de los acabados decorativos en Inglaterra en 1987 [JOCCA, 1991, (2), 46] puede imaginarse hacia donde vamos en nuestro país:

Producto	Al agua	A disolvente	Total
Brillantes	0,3	14,0	14,3
Satinados	15,9	3,1	19,0
Mates	38,8	0,3	38,9
Frontes mampostería	10,8	1,9	12,8
Para madera	0,3	1,9	2,2
Fondos, impresiones	1,8	10,9	12,8
TOTALES	67,9	32,1	100,0

MERCADO ARGENTINO PREVISTO 1991

POR TIPOS DE PINTURA



En la Argentina la estimación aproximada para 1991 sería:

Producto	Al agua	A disolvente	Total
Brillantes	---	18,9	18,9
Satinados	1,0	3,1	4,1
Mates	39,1	14,0	53,1
Frentes mampostería	9,8	3,0	12,8
Para madera	---	8,0	8,0
Fondos, impresiones	2,3	3,0	5,3
TOTALES	52,0	48,0	100,0

Y ya que se ha mencionado a las resinas alquídicas, debe resaltarse que éstas están lejos de desaparecer del mercado. Hasta hoy han sido el "caballito de batalla" de la industria y su consumo sigue creciendo. Lo que sí se prevé es que habrá una evolución hacia tipos de alquids de mayores sólidos, mas rápido secado y también diluibles con agua. Las pinturas alquídicas al agua pueden llegar a tener una mayor difusión que en la actualidad. Gracias a los nuevos alquids de 90 a 100% de no volátiles se está pudiendo cumplir la norma vigente en ciertas localidades de los EE.UU., que limita el VOC a 250, y por litro de pintura; esto implica que los esmaltes sintéticos deban tener más de 80% de no volátiles en peso, cifra muy superior al contenido de sólidos de las actuales pinturas sintéticas argentinas. Si bien a tan bajo contenido de VOC todavía no se han alcanzado las mismas propiedades de los productos alquídicos convencionales, se marcha camino a ello en forma acelerada.

Luego del pintado de inmuebles, las industrias automotriz y la del envase son las mayores consumidoras de pinturas. Pues bien, tanto los fabricantes de automóviles como los de envases de hojalata y aluminio se dirigen definitivamente hacia el uso cada vez mayor de revestimientos al agua. Desde los fondos anticorrosivos electrodepositados, introducidos hace ya muchos años, hasta las bases de color de terminación, y quizás pronto todo el esquema de pintado de los automóviles, estará constituido por productos al agua. En cuanto a la electrodeposición de pinturas debemos poner de relieve su constante perfeccionamiento; el advenimiento de la cataforesis marcó un hito en el progreso de esta técnica que ofrece ventajas funcionales y seguridad ambiental, pero desde allí nuevas generaciones de productos permitieron lograr mayores espesores de película aplicada (lo que en industria automotriz significa el ahorro de impresiones lijables previas al acabado), ciclos de curado de baja temperatura y menor contenido de disolventes orgánicos y de

productos de desdoblamiento que ingresan a la atmósfera durante el horneo.

También en la base de color del sistema bicapa para la industria automotriz (en el sistema llamado bicapa la terminación de la pieza se hace con dos productos, la base de color, que forma un film coloreado y cubriente, y el polímero transparente brillante que se aplica sobre el anterior) son interesantes como progresos técnicos el uso de dióxido de titanio supermicronizado y de gran variedad de pigmentos laminares no metálicos. El transparente de terminación ya se hace en altos sólidos. A propósito de los pigmentos, puede decirse que también se trabaja tratando siempre de obtener formas de partícula esferoides, que son las de menor absorción de ligante (por el contrario se trata de evitar las aciculares); así la carga de pigmento puede aumentarse, lo que redundaría en la disminución del contenido en compuestos volátiles.

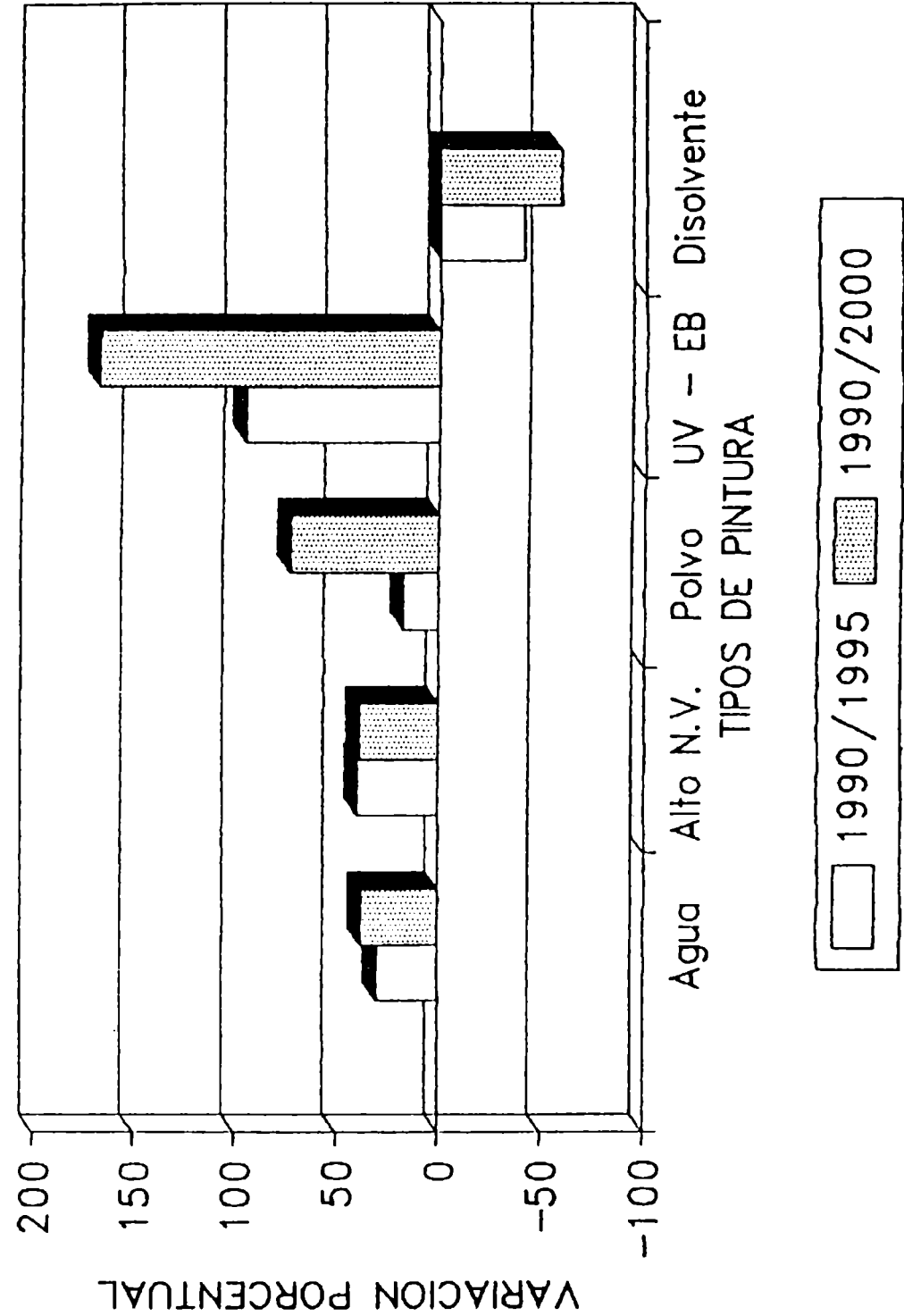
El formulador de pinturas siempre estará inclinado a hacer productos que no tengan en la fórmula otra cosa que lo que quedará aplicado como película sólida sobre el sustrato a cubrir. Si no hubiera ningún disolvente, sea orgánico, sea agua, tanto mejor: no sólo se cumplirían las exigencias ambientales sino que se aprovecharían mejor los envases, que ya no contendrían disolventes destinados a desaparecer y que ocupan buena y valiosa parte del volumen total, y los costos de transporte también se reducirían. Este ideal del formulador se cumple con buena aproximación en las pinturas en polvo y en las de curado por radiación, sea ultravioleta, sea por haz de electrones (no resulta en general práctico para esta finalidad el uso de radiaciones de otras regiones del espectro electromagnético, como las microondas y el infrarrojo).

En el caso de la pintura en polvo, ésta, aplicada sobre la pieza a cubrir, se funde sobre la misma por efecto del calor, formando una película continua. Luego puede sobrevenir o no, según el tipo de producto, una reacción química de entrecruzamiento entre los componentes filmógenos del polvo; al enfriarse, queda formada la película protectora y/o decorativa. Se observa que el costoso envase de hojalata que por lo general contiene a las pinturas puede en este caso ser reemplazado por económicas bolsas plásticas o por cajas de cartón.

En el caso del curado por radiación, el uso de polímeros de bajo peso molecular hace innecesario el empleo de disolventes. Irradiados por breves períodos esos polímeros se entrecruzan y forman la película deseada. La presión comercial para incrementar siempre la velocidad de curado, disminuir el olor, y obtener películas incoloras en los barnices provocó el desarrollo de numerosos fotoiniciadores. Estos se clasifican de acuerdo a su mecanismo de fotólisis en tres categorías:

- De fotodesdoblamiento

PREVISIONES DE CAMBIO EN EL MERCADO DE
PINTURAS SEGUN FABRICANTES DE EE.UU.



- De sustracción de hidrógeno
- De fotoionización

Además del ahorro de disolventes, en este caso se produce también en grado importante el de energía, al no tener que utilizarse los hornos de curado de las pinturas termoconvertibles. Se piensa que estos dos tipos de revestimiento, en polvo y de curado por radiación, son los que experimentarán el máximo crecimiento en esta última década del siglo, superando en mucho al crecimiento estimado para las pinturas de altos sólidos y desde luego al decrecimiento del 60% pronosticado para las pinturas convencionales con disolventes orgánicos.

Además de la regulación estatal, existen normas que voluntariamente adoptan las empresas de este ramo, en previsión de futuras restricciones que tarde o temprano van a hacerse oficiales. Los biocidas mercuriales dejaron de ser usados para pinturas de interiores en EE.UU. a partir de agosto de 1990, pero es cierto que en ese momento ya se contaba con sustitutos no mercuriales para la preservación de pinturas. Además la Agencia de Protección Ambiental (EPA) está reuniendo desde hace tiempo información para prohibir el uso de mercuriales en la mayor parte de los productos, de lo que la industria está siempre informada.

Los nuevos tipos de revestimientos han creado una demanda de técnicas de aplicación también novedosas como por ejemplo el soplete para varios componentes con calentamiento, el de alto volumen con baja presión, el curado por vapor, el uso de anhídrido carbónico en condición supercrítica, etc. Sorprendentemente se advierte en Estados Unidos que algunos trabajos se exigen a pincel o rodillo, ya que estos métodos tradicionales, al carecer de sobresopleteo, son más seguros en cuanto al cumplimiento de las normas sobre emisión de compuestos orgánicos volátiles.

Naturalmente que estas novedades exigen a las compañías situadas en países donde ya están en plena vigencia las nuevas normas de protección ambiental, un extraordinario esfuerzo de reformulación general de sus productos, esfuerzo que debe entenderse es ante todo económico, ya que implica desarrollar o comprar masivamente nuevas tecnologías. Es evidente que no todas las empresas están en condiciones de afrontar este desafío, por lo que otro fenómeno fácilmente observable en este sector es el de concentración industrial. Así en Estados Unidos existen hoy unos 820 fabricantes de pinturas, contra alrededor de 1100 presentes en 1985 y 1500 existentes hace 20 años. A esta tendencia tampoco escaparon empresas de nuestro país.

No obstante esta concentración industrial, pequeñas y medianas empresas independientes, ágiles e innovadoras, funcionan exitosamente en todos los continentes, aunque no necesariamente pueden competir en todos los campos, siendo con frecuencia líderes en sus propias especialidades.

**ESTE EJEMPLAR SE TERMINO
DE IMPRIMIR EL DIA 27
DE ENERO DE 1992**

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.

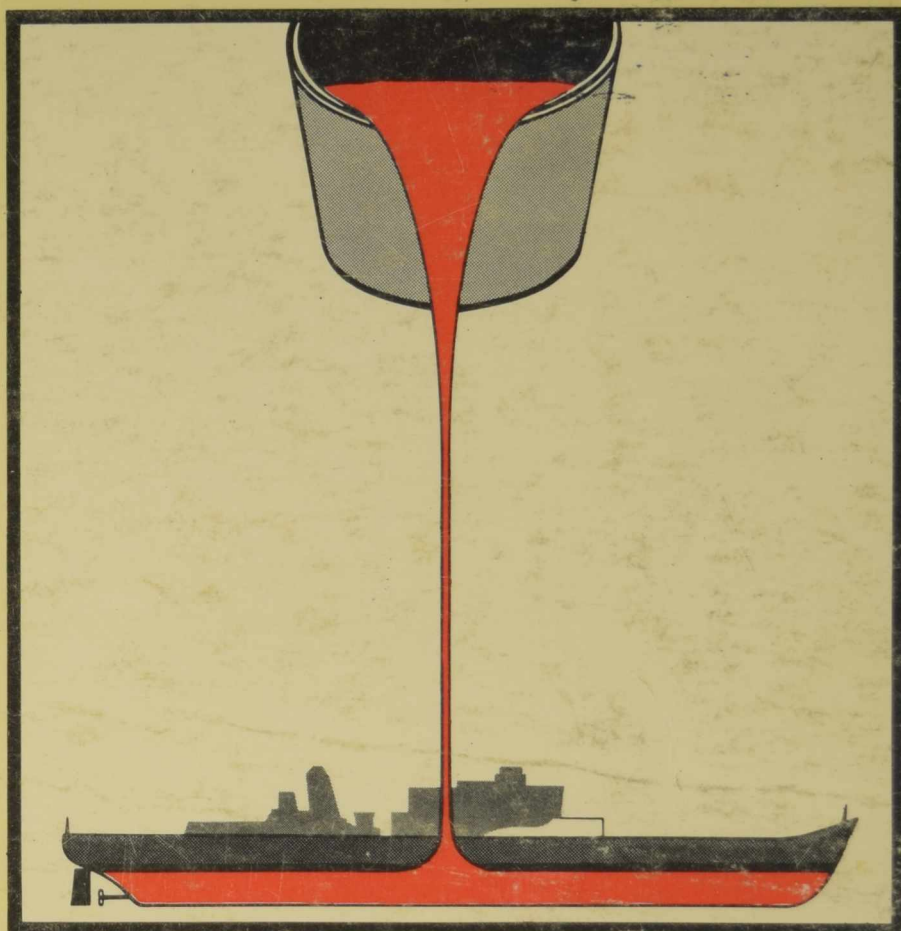
Suministro de documentación a través del servicio de reprografía del Centro.

Análisis de metales, cementos, cales y materiales para edificios, materiales refractarios y arcillas, minerales, etc.

ci de pint

**Centro de Investigación y
Desarrollo en Tecnología
de Pinturas (CIC-CONICET)**

52 entre 121 y 122
1900 La Plata (Argentina)
Teléfonos (021) 3-1141/44
(021) 21-6214
Télex: CESLA 31216 AR
FAX: 54-21-250471



Investigación y Desarrollo de pinturas anticorrosivas, antiincrustantes y productos especiales para protección industrial, en escala de laboratorio y planta piloto; estudios electroquímicos aplicados a problemas de corrosión de materiales y estructuras.

Control de calidad para la industria de pinturas y materiales afines, asesoramientos, peritajes, etc.