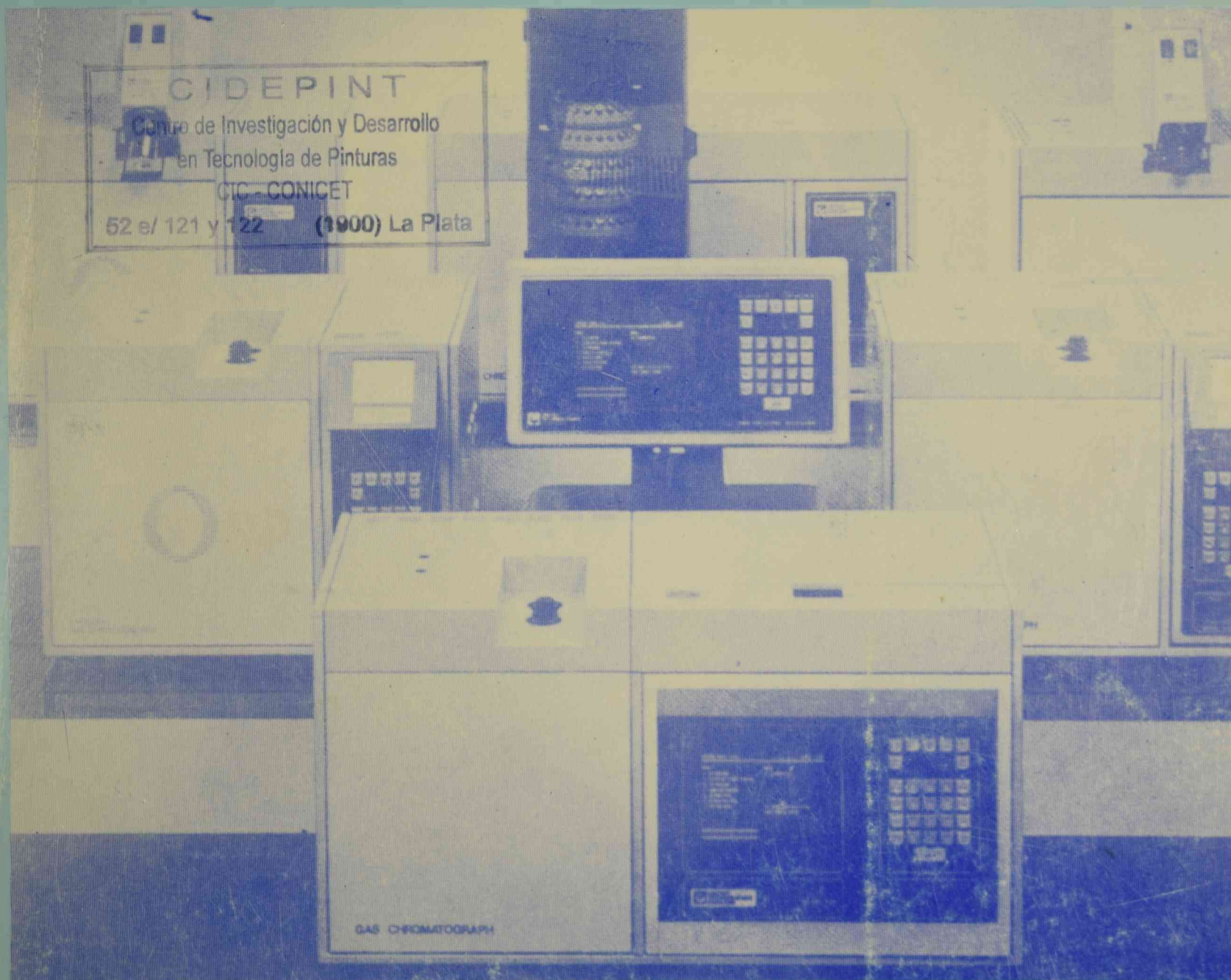


cidepint

ISSN - 0325 - 4186



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

ANALES 1987

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

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

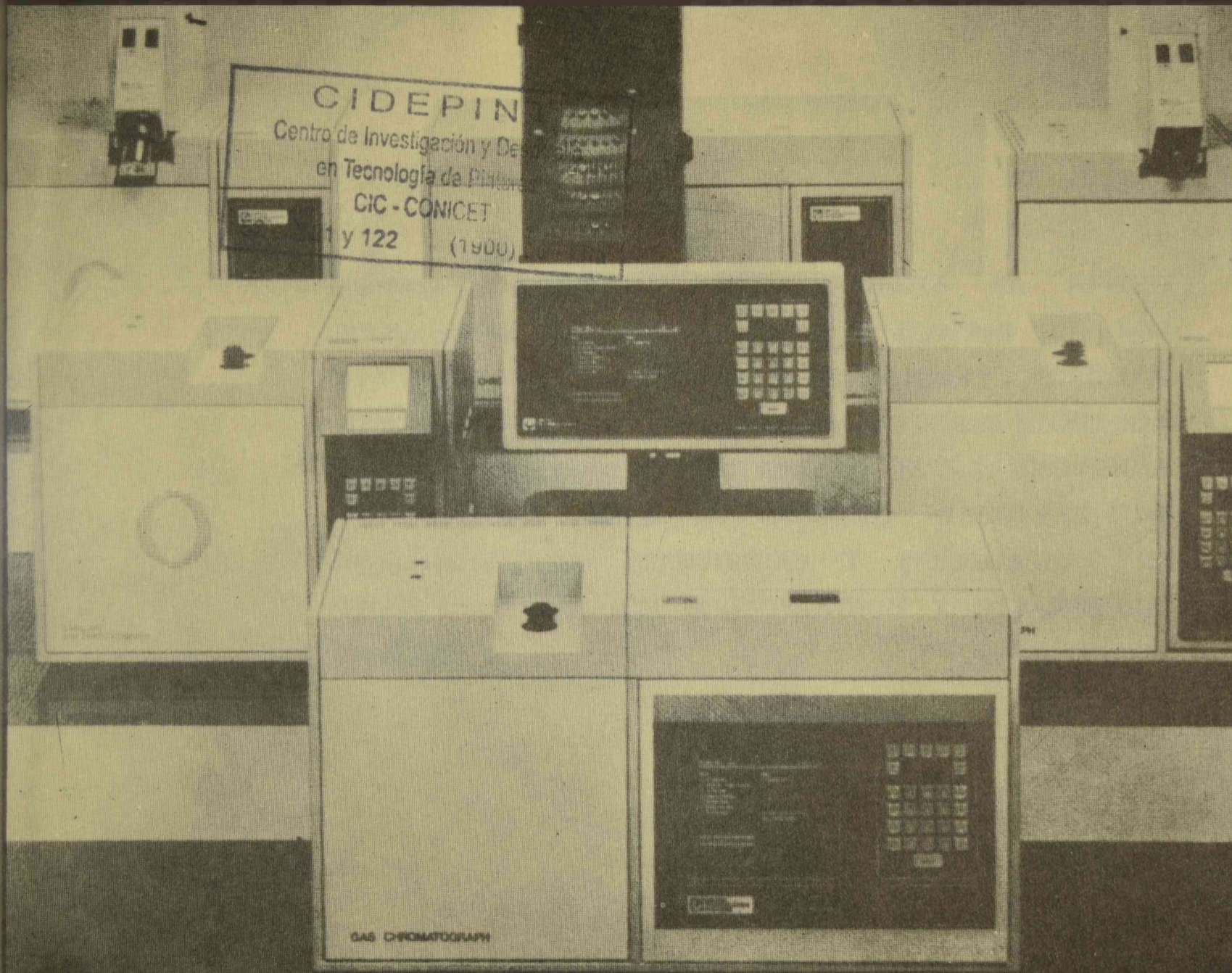
Desarrolla sus actividades en las siguientes áreas de investigación: estudios electroquímicos aplicados a problemas de corrosión y anticorrosión; propiedades físicoquímicas de películas de pintura; propiedades protectoras de películas de pintura; planta piloto; análisis orgánico; química analítica general,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

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

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

cidepint

ISSN - 0325 - 4186



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

ANALES 1987

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

DIRECTOR

Dr. Vicente J. D. Rascio

RESPONSABLES DE AREAS

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

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

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

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

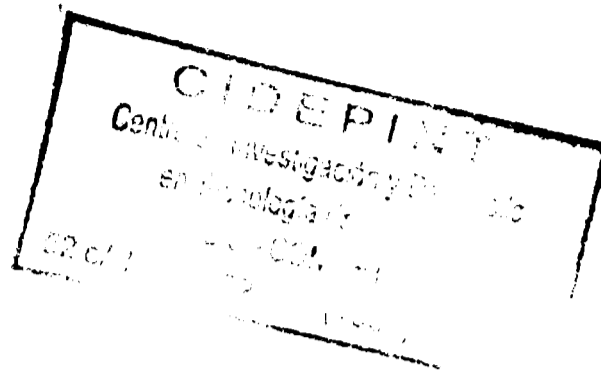
Lic. Mirta E. Stupak
Incrustaciones biológicas

Dr. Reynaldo C. Castells
Cromatografía

Lic. Raúl Pérez Duprat
Espectrofotometría

Tco. Quím. Rodolfo R. Iasi
Absorción atómica





**Editor: CIDEPINT, Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas.
52 entre 121 y 122.
1900 - La Plata
Argentina
Teléfonos 021-3-1141/44 y 021-21-6214; Telex, CESLA 31-216**

COMENTARIOS DE LA DIRECCION DEL CIDEPINT

El presente es el vigésimo tomo de esta publicación, iniciada en 1969, dentro de la serie de Anales del entonces Laboratorio de Ensayo de Materiales e Investigaciones Tecnológicas de la Provincia de Buenos Aires (LEMIT) y continuada a partir de 1977 por el Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas. Durante el lapso transcurrido se han publicado 174 memorias de trabajos originales o notas técnicas sobre temas de importancia dentro de la especialidad, contribuyendo así a la difusión de la misma en nuestro medio. Simultáneamente o con posterioridad, la mayor parte de ellos se publicó en revistas de relevancia internacional, tales como Anales de la Asociación Química Argentina, Revista Latinoamericana de Ingeniería Química y Química Aplicada, Revista del Museo de Ciencias Naturales Bernardino Rivadavia, Physis, Revista Iberoamericana de Corrosión y Protección, Journal of Coatings Technology, Industrial Engineering Chemistry Product Research and Development, Journal of Solution Chemistry, Journal of Chromatographic Science, Journal of Colloid and Interface Science, Journal of Physical Chemistry, Marine Biology, Journal of the Oil Colour Chemists' Association, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, Progress in Organic Coatings, Revista de la Sociedad Química de México, Corrosion Marine-Fouling y Peintures, Pigments, Vernis.

Algunos trabajos han aparecido además en los Proceedings de diferentes congresos internacionales: Seminario Nacional de Corrosao (Brasil), Protection of Materials in the Sea (India), American Chemical Society Organic Coatings and Applied Polymer Science (EE.UU.), Congress on Metallic Corrosion (Brasil, Alemania Occidental, Canadá, India), Congress on Marine Corrosion and Fouling (Francia, EE.UU., Grecia, España), Congreso Nacional de Corrosión y Protección (España) y Argentine-USA Workshop on Biodeterioration (Argentina).

Todas las investigaciones realizadas han tenido su apoyo en una intensa tarea experimental, lo que ha permitido un amplio conocimiento de las características de las materias primas y materiales empleados por la industria de pinturas y de los métodos de elaboración y técnicas de control.

La tarea actual de investigación del Centro, apoyada por la CIC y por el CONICET, está orientada hacia el estudio de revestimientos orgánicos e inorgánicos para protección anticorrosiva en medios de alta agresividad, prevención de la fijación de organismos incrustantes por medio de pinturas y preparación y pretratamiento de superficies, todo ello complementado con un programa de desarrollo y aplicación de técnicas analíticas modernas (cromatografía, espectrofotometría de infrarrojo, ultravioleta y visible, absorción atómica, microscopía electrónica de barrido, etc.).

Se ha logrado hasta el presente una importante transferencia de

tecnología, tanto en forma directa como a través de especificaciones. Estas últimas han sido preparadas en general a solicitud de usuarios, pero teniendo como fin simultáneo establecer parámetros de calidad de las pinturas a emplear y buscando además la interacción de dichos usuarios con productores y aplicadores, objetivo plenamente logrado.

El tema especificaciones lo ha encarado el CIDEPINT fuera del contexto de las Normas IRAM existentes, ya que éstas tienen en cuenta características generales de las pinturas, mientras que, en nuestro caso, se consideran los aspectos particulares de las estructuras a proteger, las condiciones ambientales existentes en la zona donde las mismas están emplazadas (fundamentalmente desde el punto de vista de la presencia de contaminantes) y el lapso de duración deseado para la protección. En función de estos tres aspectos se fijan los requisitos de preparación de superficie y/o pretratamiento a aplicar y se selecciona el esquema protector más conveniente y el espesor de película por mano y final.

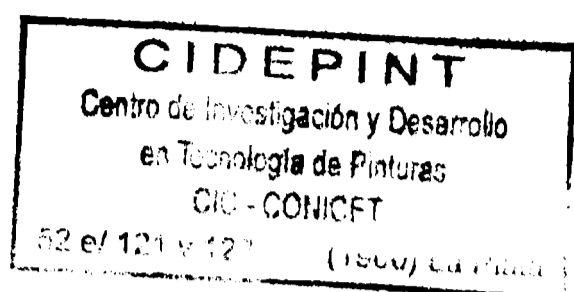
Por razones económicas y de rapidez en la implementación, se tiende a que los nuevos desarrollos sean efectuados por los mismos productores locales, siendo la función de las empresas aplicadoras optimizar las condiciones de pintado a fin de lograr que se cumplan los objetivos buscados. La tarea del Centro es efectuar los controles de calidad que le son requeridos.

La organización de cursos de actualización profesional o la participación en aquéllos dictados por otros organismos ha contribuido también a la difusión de los conocimientos adquiridos y a la formación de recursos humanos en la especialidad.

Creemos haber alcanzado de esta manera los objetivos que condujeron a la creación del CIDEPINT, esto es obtener nuevos desarrollos tecnológicos relativos a pinturas y revestimientos, contribuyendo así al mejoramiento del nivel de calidad en nuestro medio.



Dr. Vicente J.D. Rascio
Director del CIDEPINT



I N D I C E

- pág. 1 ESTUDIO DE LA ACCION DE GRANALLAS ANGULARES
SOBRE SUPERFICIES DE ACERO
O. Slutzky
J.J. Caprari
P.L. Pessi
J.F. Meda
- pág. 27 PINTURAS PARA PROTECCION INDUSTRIAL
V. Rascio
- pág. 59 ESTUDIO REOLOGICO PARA EVALUAR LA RESISTENCIA
AL ESCURRIMIENTO ("SAGGING") DE PELICULAS DE
PINTURAS TIXOTROPICAS
C.A. Giúdice
B. del Amo
V. Rascio
- pág. 75 METODO DE CALCULO Y DETERMINACION DE LA
DENSIDAD DE CORRIENTE DE INTERCAMBIO
V. Vetere
- pág. 105 SEPARACION SISTEMATICA Y DETERMINACION DE COBRE
Y SUS COMPUESTOS POR ESPECTROFOTOMETRIA DE
ABSORCION ATOMICA EN OXIDO CUPROSO INDUSTRIAL
R.R. Iasi
R. H. Pérez
- pág. 123 ESTUDIO DE INTERACCIONES POLIMERO-SOLVENTE POR
CROMATOLOGRAFIA GASEOSA. COPOLIMEROS DE ACETATO
DE VINILO Y ALCOHOL VINILICO CON HIDROCARBUROS
Y ALCOHOLES
R. C. Castells
G.D. Mazza
- pág. 145 ANALISIS DE TRAZAS EN MUESTRAS PETROQUIMICAS;
DETERMINACION DE SULFOLANO EN CORRIENTES DE
EXTRACTO Y REFINADO.
E.L. Arancibia
A.M. Nardillo
R.C. Castells

pág. 159 INFLUENCIA DE LA DILUCION SOBRE LA PINTABILIDAD
Y RESISTENCIA AL ESCURRIMIENTO ("SAGGING") DE
PINTURAS ANTICORROSIVAS TIPO ALTO ESPESOR

B. del Amo
C.A. Giúdice
V. Rascio

pág. 175 RECUBRIMIENTO POR SINTERIZADO CON PINTURAS
EN POLVO. I. ESTUDIO PRELIMINAR SOBRE VARIABLES
DE COMPOSICION Y CONDICIONES DE APLICACION PARA
EL RECUBRIMIENTO DE PIEZAS METALICAS

A.J. Damia
J.J. Caprari

pág. 209 RECUBRIMIENTO POR SINTERIZADO CON PINTURAS
EN POLVO. II. MEDIDAS DE VISCOSIDAD Y DENSIDAD
EN LECHO FLUIDIZADO CONVENCIONAL

A.J. Damia
J.J. Caprari

pág. 231 EFECTO DEL PLASTIFICANTE SOBRE LAS PROPIEDADES
FISICOQUIMICAS DE RECUBRIMIENTOS VINILICOS
SUMERGIDOS EN AGUA DE MAR ARTIFICIAL

A.R. Di Sarli
E.E. Schwiderke
J.J. Podestá

pág. 247 MEDICION DE LA VELOCIDAD DE EVAPORACION DE
SOLVENTE POR CROMATOGRAFIA GASEOSA

R.C. Castells
M.L. Casella

pág. 263 EFICIENCIA TOXICA DE PINTURAS ANTIINCRUSTANTES
DE TIPO ALTO ESPESOR BASADAS EN LIGANTES SOLUBLES

B. del Amo
C.A. Giúdice
V. Rascio

**ESTUDIO DE LA ACCION DE GRANALLAS ANGULARES
SOBRE SUPERFICIES DE ACERO**

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

*** Miembro de la Carrera del Investigador Científico del CONICET y Responsable del Area Propiedades Protectoras de Películas de Pinturas del CIDE-PINT.**

SUMMARY*

Operating variables which influence on the roughness profile obtained when steel surfaces were cleaned by grit blasting to 2^{1/2} grade (Sweden Standard SIS 05 59 00-1967) were studied in this paper.

Thirteen operating mixtures were obtained by mixing in a rotary drum three main compositions. The values of grain size (ponderal average) were determined by calculation. The influence of nozzle diameter, driving air pressure and blasting surface angle were studied too. Type of steel, working surface measures and nozzle-steel surface distance were constant for all the tests.

An hypothesis on the grit wearing and reposition in industrial processes was proposed. A graph was drawn to be used for grit reposition and efficiency maintenance of the operating mixture.

Grit wearing was studied controlling the composition of the operating mixture by sieving, and comparing the obtained values with the original ones. Loose or breakage was calculated by a single mathematical method and was related to the grain size (ponderal average) by means of the equation:

$$y = 48,756 - 0,0048 x$$

where y is the grit loosing or breakage and x is the grit grain size (ponderal average). The correlation coefficient obtained is not high but indicates a tendency.

The roughness measures showed correlation with the operating conditions, but the general values and interations showed that the better results were obtained using the smaller nozzle diameter (1/2 inch), the highest air pressure (7 kg.cm⁻²) and a 90° angle of nozzle/steel surface. The biggest grain size composition has the great influence on the roughness, with good linear correlation coefficients.

A tentative indirect method to determine the grain velocity and kinetic energy was developed, obtaining an equation for calculation the impact velocity. With this value it is possible to calculate the kinetic energy, which is closely correlated with roughness.

* Slutzky, O., Caprari, J. J., Pessi, P. L. & Meda, J. F.- A study on grit blasting performance on steel surfaces. CIDEPINT-Anales, 1, 1987.

INTRODUCCION

La preparación deficiente de las superficies metálicas es una de las causas más frecuentes del fracaso prematuro de muchos buenos esquemas protectores, ya que las impurezas retenidas inciden negativamente sobre la adherencia del recubrimiento y favorecen o promueven el desarrollo de reacciones químicas debajo de la película¹.

Eliminando los contaminantes adheridos (escama de laminación, óxidos hidratados, pinturas aplicadas anteriormente, residuos de soldadura, polvo atmosférico, etc.) se evita el riesgo de rápido deterioro a la vez que se obtiene una superficie más apta para el desarrollo de condiciones adecuadas de adherencia.

En la actualidad, se ha incrementado el empleo de la limpieza de superficies por granallado, empleando como material abrasivo granallas angulares o esféricas (perdigones). Este tipo de limpieza es un método de trabajo en frío que induce fuerzas de compresión por el impacto a alta velocidad de un chorro de granallas sobre la superficie del metal, en condiciones controladas².

El martilleo de las granallas sobre la superficie tiene como efecto principal aumentar la resistencia a la fatiga y descargar tensiones mecánicas, a la vez que proporciona una adecuada rugosidad y con ello favorece la adhesión de la cubierta a aplicar (pintado, cincado por proyección, cadmiado, etc.).

La acción de las granallas sobre la superficie metálica provoca su rotura y desgaste. Dicho efecto se denomina *desgaste por fragmentación* y se produce cuando una granalla de determinado tamaño es proyectada por una turbina o chorro de aire contra la pieza, produciéndose sobre el acero una acritud como consecuencia del impacto.

Tras varias proyecciones la corteza del grano se desgasta, reduciéndose el diámetro. Este efecto continúa hasta que el tamaño se hace tan pequeño que la fuerza de aspiración del circuito separador lo arrastra fuera del sistema⁴.

Dos son los factores fundamentales que definen la aptitud de una granalla para producir un trabajo de alto rendimiento y calidad: su duración o resistencia al desgaste, que implica el número de veces que puede ser reciclada antes de ser eliminada del sistema, y la energía o fuerza de impacto que pueden producir sobre la superficie tratada.

Esta última, llamada también energía de granallado, debe transmitirse lo más regularmente posible, para lo cual es necesario que los granos que componen la mezcla operativa estén dimensionalmente estabilizados, pues el tamaño de los mismos es una característica física que puede variar rápidamente⁵.

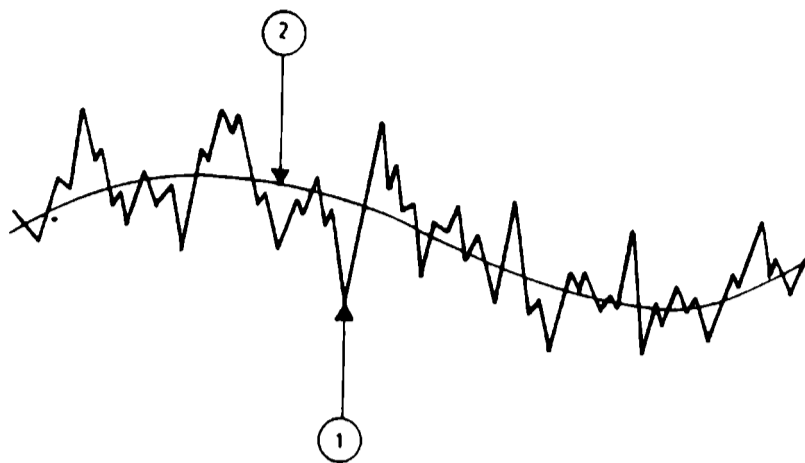


Fig. 1.- Representación gráfica de la textura superficial: 1, rugosidad o textura primaria; 2, ondulación o textura secundaria

Todos estos valores se evalúan en laboratorio, con la ayuda de máquinas de desgaste que permiten establecer el número de ciclos necesarios para agotar una mezcla operativa cuando se la impulsa por medio de una turbina, debiendo producir un *grado de limpieza* determinado, con una *rugosidad superficial* también especificada.

Industrialmente se puede considerar que el consumo varía entre 30 y 40 gramos de granalla por metro cuadrado de chapa tratada, cuando se quiere obtener una superficie equivalente a los grados Sa 2 a Sa 3 de la norma sueca SIS 05 59 00/1967. La variación aludida es función del tipo de impurezas depositadas y de la dureza de la granalla utilizada.

Las superficies afectadas por el granallado quedan más o menos rugosas, teniendo por lo tanto perfiles de diferente magnitud⁶, dependiendo los mismos del tipo de abrasivo utilizado (masa, dureza, etc.), intensidad del martilleo, duración de la operación, presión, caudal de aire, ángulo de incidencia y tipo de boquilla, para una misma condición de la superficie a tratar⁷.

Estos perfiles conforman sobre la superficie de acero una cierta *textura*, es decir que aparecen irregularidades con diferente espaciado entre ellas, que tienden a adoptar un determinado molde o modelo.

Dentro de dicha textura superficial debe distinguirse la *rugosidad* o *textura primaria*, que es debida a las irregularidades que se forman como consecuencia del propio tratamiento superficial realizado, y la *ondulación* o *textura secundaria*, que es la resultante de factores de maquinado, vibraciones, tratamientos térmicos, y sobre la cual está sobrepuesta la rugosidad (Fig. 1).

Dado que los rugosímetros empleados actualmente permiten distinguir perfectamente y dentro de ciertos límites la rugosidad de la on-

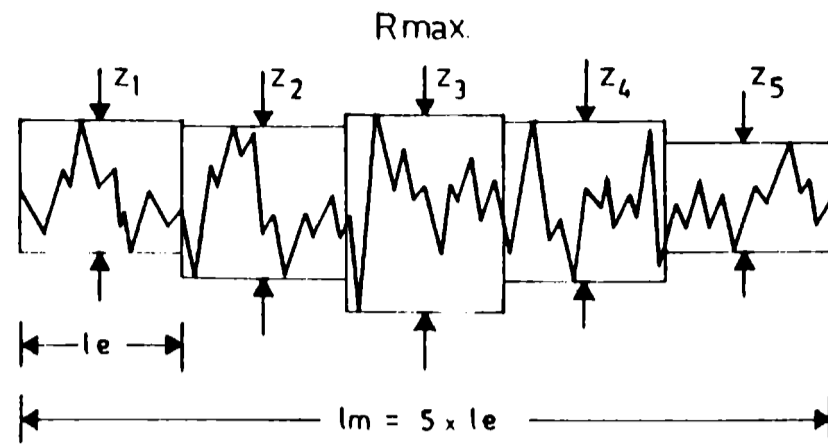


Fig. 2.- Representación gráfica de la rugosidad máxima (R_m)

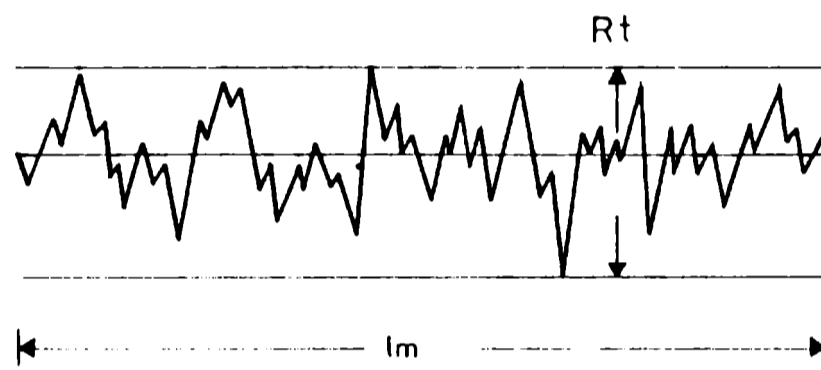


Fig. 3.- Representación gráfica de la rugosidad total (R_t)

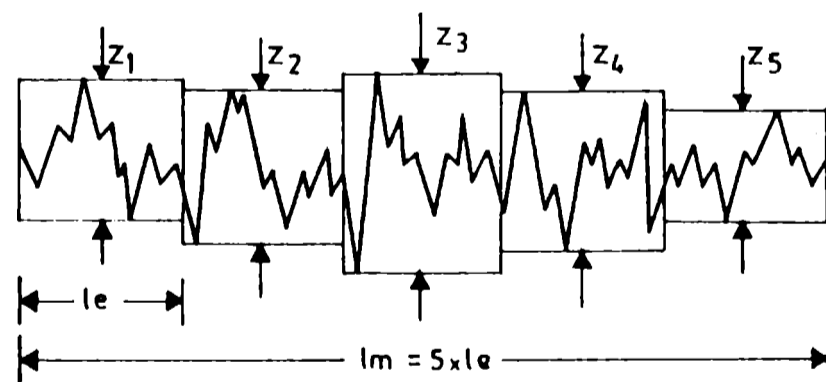


Fig. 4.- Representación gráfica de la rugosidad media (R_z)

dulación se hará mención solamente del primero de dichos parámetros, definiendo las mediciones más importantes que pueden realizarse⁸ y que son: rugosidad máxima (R_m), rugosidad total (R_t), rugosidad media (R_z) y rugosidad media aritmética (R_a).

Se entiende por *rugosidad máxima* (R_m) la distancia que existe entre dos líneas paralelas a una línea central de perfil y que tocan en forma consecutiva a puntos máximos y mínimos sucesivos existentes en la longitud considerada. Si la longitud del palpado mencionado se divide en cinco subtrazos, este valor configura la altura máxima existente entre pico y valle (rectángulo Z_3 , Fig. 2).

La *rugosidad total* (R_t) es la mayor distancia medida normalmente a la línea central que existe entre los puntos máximos y mínimos no consecutivos que se pueden encontrar dentro de la longitud de la muestra (Fig. 3).

La *rugosidad media* (R_z) es la distancia promedio entre los cinco picos más altos y los cinco valles más profundos tomados en la longitud de la muestra, que se dividen en cinco subtrazos iguales y sucesivos (Fig. 4).

La expresión matemática resulta así:

$$R_z = 1/5 (Z_1 + Z_2 + Z_3 + Z_4 + Z_5)$$

La *rugosidad media aritmética* (R_a), llamada también valor AA (arithmetic average) o CLA (center line average), se define como el valor medio aritmético de las distancias de los puntos del perfil medio efectivo a la línea media, dentro de la longitud de muestra considerada (Fig. 5).

Un rápido análisis, tanto de las definiciones como de las figuras mencionadas precedentemente indica que, a los fines prácticos, los valores de mayor utilidad para definir el estado de la superficie son los nombrados en primer término, ya que son los que indican con mayor precisión la *rugosidad real* de la superficie, dado que en todos los casos se consideran los puntos máximos y mínimos, lo que permite determinar cual es el espesor efectivo que debe lograrse sobre los picos para proporcionar al sustrato protección adecuada y calcular el rendimiento esperado de la pintura.

El valor de R_a carece de significación en la determinación del espesor de películas aplicadas sobre superficies rugosas, ya que quedan fuera de la medición los picos más elevados y los valles más profundos, pudiendo presentarse casos en los cuales se crea haber alcanzado un espesor de película suficiente y no se logra cubrir algunos picos, en los cuales se producirá rápidamente corrosión. Asimismo puede aparecer como disminuido el rendimiento en extensión ($m^2 \cdot \ell^{-1}$) del producto empleado, al no considerarse los valles más profundos existentes en la muestra.

En el presente trabajo se estudian las variables que influyen sobre las operaciones de granallado y que inciden sobre el acondicionamiento de una superficie metálica que será protegida posteriormente por sistemas de pinturas.

Se determina y analiza la relación existente entre la composi-

ción de la mezcla abrasiva y la rugosidad impartida al material, el desgaste de las granallas, la influencia de las variables que intervienen en la operación (tipo y tamaño de boquilla, ángulo de incidencia, presión de trabajo, etc.).

Se trata de relacionar además la energía cinética que acumulan las granallas con la rugosidad obtenida, para lo cual se desarrolla un método de cálculo de la velocidad de granallado, empleando un sistema idealizado.

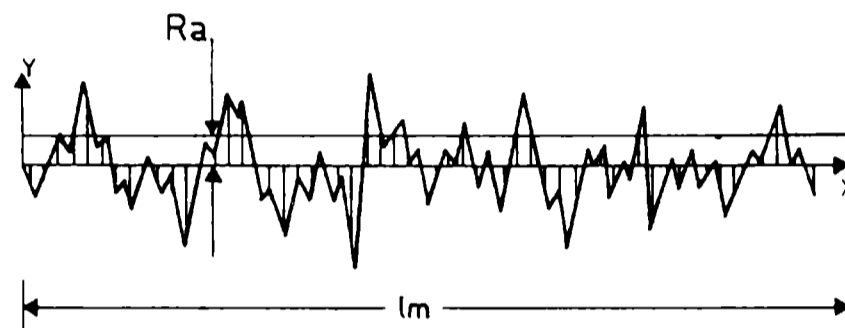


Fig. 5.- Representación gráfica de la rugosidad media aritmética (Ra)

EXPERIMENTAL

Se utilizaron granallas angulares de acero tratado (metalográficamente una martensita revenida), de una dureza Vickers 972,2 tomada con 200 gramos fuerza durante 15 segundos (corresponde aproximadamente a 67 Rc).

La composición química permitió establecer un contenido de 0,85 a 1,2 % de C, 0,40 a 0,60 % de Si y 0,60 a 1,2 % de Mn.

Las granallas se clasificaron granulométricamente a efectos de conocer la distribución de tamaño de partícula. La operación se realizó por tamizado, con un equipo vibratorio, empleando tamices según Norma ASTM E-11/77, obteniéndose los valores que se indican en la Tabla I.

A partir de estas granallas de granulometría conocida, se elaboraron mezclas binarias y ternarias, cuya composición se determinó dibujando un diagrama triangular cuyos vértices representan las granallas A, B y C, y tratando de obtener puntos simétricamente distribuidos dentro de él. La composición de las *mezclas operativas* se indica en la Tabla II.

TABLA I
DISTRIBUCION GRANULOMETRICA DE LAS GRANALLAS EMPLEADAS

Retenido tamiz N°	Abertura nominal, μm	Granalla A %	Granalla B %	Granalla C %
20	850	0,37	--	--
30	600	41,62	0,67	--
35	500	53,12	31,90	--
40	425	3,57	18,16	0,39
50	300	1,19	25,97	13,28
60	250	0,02	10,16	11,55
70	212	0,09	7,62	24,83
80	180	--	2,49	12,64
120	125	0,02	2,13	30,97
Fondo	80*	--	0,90	6,34

* Valor promedio de tamaño de partícula retenido en el fondo

TABLA II
COMPOSICION DE LAS MEZCLAS OPERATIVAS BINARIAS Y TERNARIAS, g/100 g

Tipo de granalla	Mezcla operativa										
	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	
A	35	65	65	35	-	-	20	60	20	33	
B	-	-	35	65	65	35	20	20	60	34	
C	65	35	-	-	35	65	60	20	20	33	

Estas mezclas fueron elaboradas en un tambor giratorio de 10 litros de capacidad, con cuatro "baffles" en su interior y que giraba a 60 rpm durante 4 horas.

Con las mezclas así obtenidas se granallaron chapas de acero doble decapado de bajo contenido en carbono, de dos medidas diferentes: 150 x 400 x 1,5 mm de espesor y 75 x 150 x 1,5 mm de espesor, hasta alcanzar un grado de limpieza Sa 2^{1/2} de la escala sueca SIS 05 59 00/1967. La operación se realizó en circuito cerrado (Fig. 6), dentro de un gabinete de 600 x 840 x 600 mm, empleando una boquilla de acero cementado de alta resistencia a la abrasión colocada a 70 mm de distancia, reciclando la granalla y filtrando el aire por filtros de manga mediante un exhaustor monofásico de 1/3 HP, a 2800 rpm. El consumo estimado de aire de operación es de 1,2 m³.min⁻¹ a 7 kg.cm⁻².

Se trabajó con 13 mezclas operativas, con dos tamaños de boquilla (12,7 y 19,0 mm de diámetro), dos ángulos de ataque (90 y 145°)

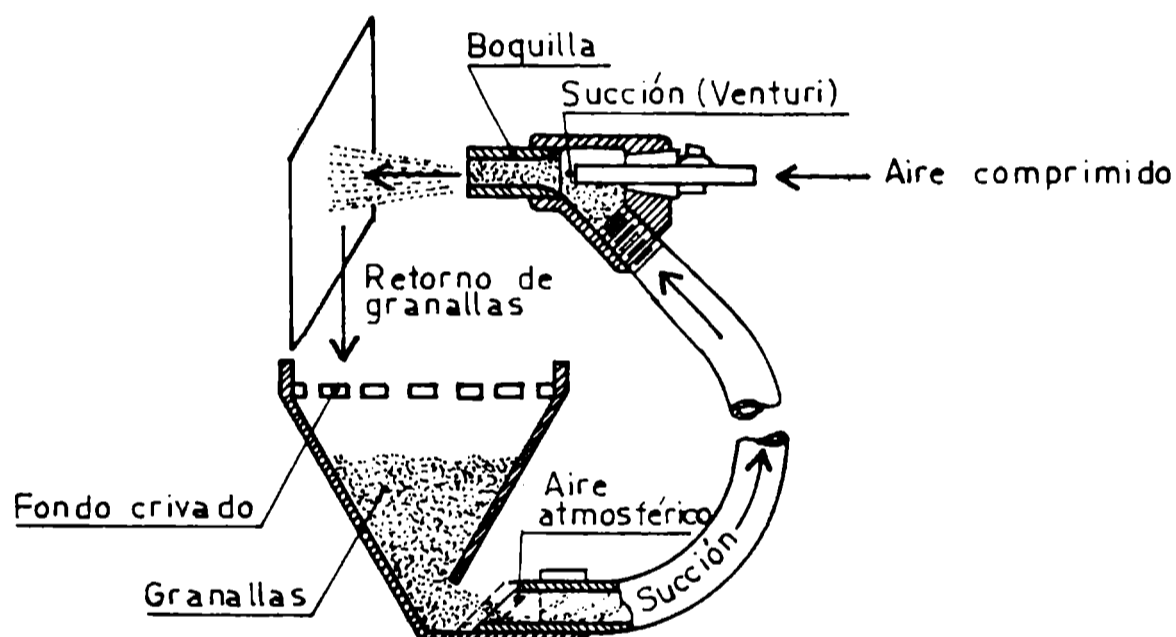


Fig. 6.- Representación esquemática del equipo de granallado

y presiones de aire de impulsión de 5,5 kg.cm⁻² y 7 kg.cm⁻².

En total se obtuvieron 104 combinaciones, lo que implicó la necesidad de emplear un sistema estadístico para su resolución.

Experiencias previas indicaron que resultaba adecuada la utilización de 14,6 kg de granallas para las ocho combinaciones, en las condiciones de trabajo de cada mezcla abrasiva.

Luego de granalladas, las chapas fueron depositadas en un solvente inerte a fin de evitar su oxidación. Sobre las chapas de 75 x 150 x 1,5 mm de espesor se determinó la rugosidad superficial reali-

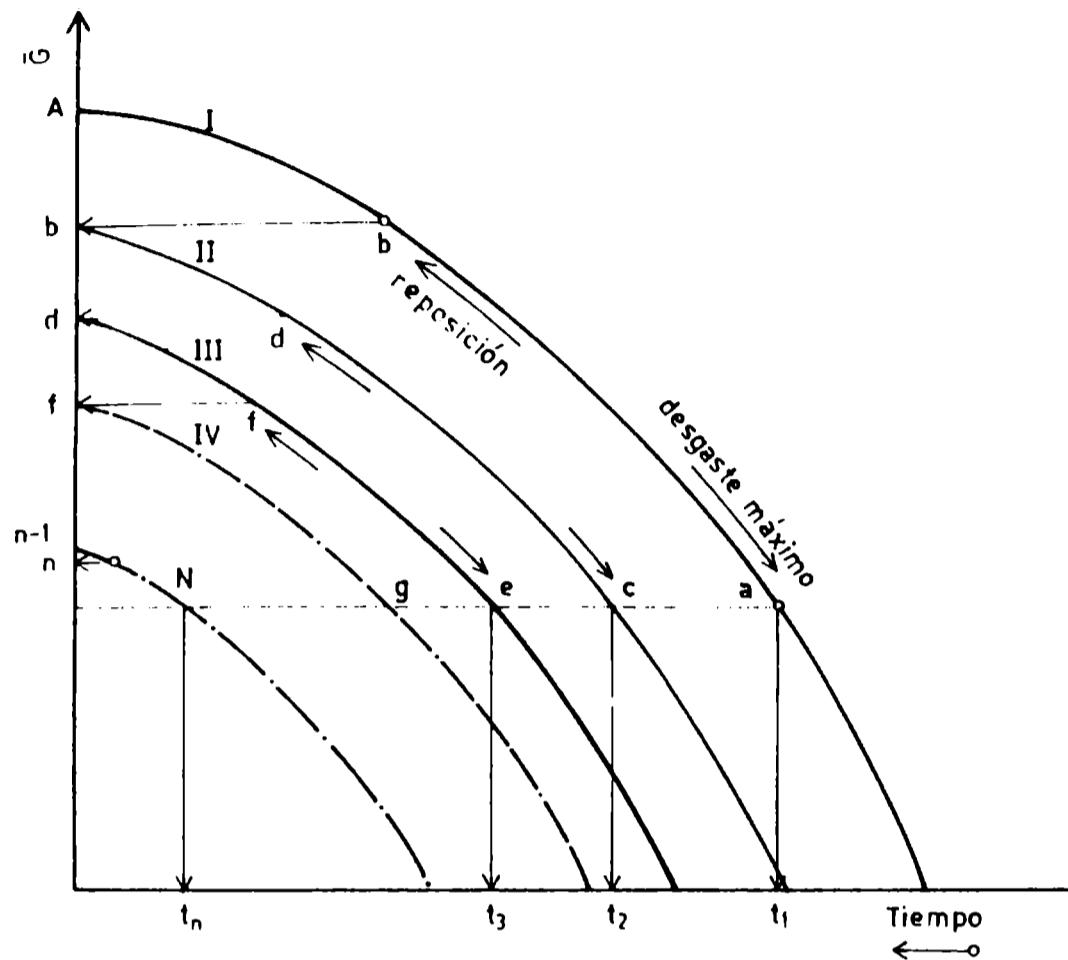


Fig. 7.- Representación gráfica del ciclo de desgaste de las granallas

zando 4 lecturas en cada una, mediante un equipo Hommel Tester P-3 n-z con graficador, y determinando R_m , R_z y R_a , y trabajando luego con los promedios de dichos valores. El desgaste de las mezclas abrasivas se estudió mediante análisis granulométrico, comparando los resultados obtenidos con los valores correspondientes a la mezcla original.

DISCUSION DE RESULTADOS

1. MEZCLAS OPERATIVAS

Los 14 kg de cada mezcla operativa se emplearon para granallar juegos de 8 paneles, destinados a la evaluación de las condiciones de trabajo elegidas, sin efectuar reposición ni cambio de granallas.

Esta decisión se tomó en base al desgaste mínimo de las grana-

llas destinadas a este estudio, considerando que el mismo no influiría sobre el total de los paneles preparados. El agregado o reposición de granallas debe ser función del desgaste por fragmentación de algunos de los componentes de la mezcla operativa, los que son succionados por el circuito de extracción de polvos o finos, como consecuencia de haber alcanzado una *masa mínima crítica*; el mismo, en la práctica, contribuye a retrasar el momento del agotamiento de dicha mezcla, como se observa en el gráfico de la Fig. 7. El mismo indica cual es la mecánica que lleva al agotamiento definitivo de la mezcla operativa y se construye a partir de la relación que define el *tamaño de grano promedio ponderado* (\bar{G}):

$$\bar{G} = \frac{1}{T_M} \sum_{i=1}^F (dG_i \cdot R_{di})$$

donde dG_i es el tamaño individual de grano retenido en cada tamiz (μm), R_{di} es la fracción de peso del material retenido (g) y T_M la cantidad en peso del total de muestra considerada (g), que para el caso de un tamizado de control es 100 g.

Los límites $i = 1$ hasta F se refieren al primer tamiz y el fondo del juego de tamices empleados. Comenzando a trabajar con un tamaño promedio ponderal A , el desgaste que se produce lo reduce gradualmente hasta llegar a tamaño a en el tiempo t_1 siguiendo la curva I. Si las condiciones de rendimiento de la instalación indican que se deben reponer componentes, la cantidad a agregar sería demasiado grande para llegar a una composición cercana al punto de partida, por lo que sólo se repone lo perdido a través del sistema de succión, llegándose entonces a una mezcla de tamaño de grano menor que se indica en el punto b . A partir de allí el ciclo de desgaste continúa a lo largo de la curva II, llegando al punto de agotamiento c en el tiempo t_2 , pasando por reposición al tamaño de grano d .

Por sucesivas repeticiones se llega a la curva N, con origen en el tamaño de grano $n-1$ en un tiempo $t_n > t_1$. En este punto de intersección la granalla se degrada a un tamaño de grano promedio que difiere notablemente del original, debiendo reemplazarse toda la carga para poder mantener la eficiencia de la mezcla.

En el presente caso el grado de limpieza original de la chapa aseguraba que no se alcanzaría en ningún momento el punto a de la curva I.

2. DESGASTE DE GRANALLAS

El rendimiento de la mezcla operativa es función de la velocidad con que se desgasta el abrasivo, por lo que es importante conocer esta variable. Puede aplicarse la determinación del *número de du-*

meza⁸ o empleando una máquina de desgaste diseñada especialmente⁹.

En este trabajo, el desgaste de las granallas se midió por un método que contempla la cantidad real de la mezcla original que se puede reformular si la mezcla empleada se separa granulométricamente.

Los datos de distribución de tamaño de partícula que se determinan sobre la granalla usada, sirven para establecer la diferencia de porcentaje retenido en cada tamiz respecto a la mezcla original. La mayor diferencia de todas las halladas es la que se toma como valor de referencia para el cálculo del desgaste. Después de utilizar la mezcla A, se obtuvo un retenido sobre tamiz 30 de 31,37 por ciento, mientras que este valor es de 41,62 por ciento en la mezcla original. La cantidad de mezcla original A en gramos que se podría obtener se calcula de la siguiente manera:

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

donde R_D es la cantidad de granalla retenida de la granulometría del valor de referencia; R_O es la cantidad retenida de la mezcla original en el tamiz considerado; y R_d es la fracción de peso (g) del material original retenido en cada tamiz. En este caso $A' = 75,23$ g. Esto significa que de cada 100 g de mezcla original empleada para granallar 9600 cm^2 se pueden reponer sólo 75,23 g, teniéndose una pérdida de 24,77 g. Esto, en términos de desgaste por unidad de superficie, significa 26 g.m^{-2} por cada 100 g utilizados de granalla. Los valores de pérdida o rotura así calculados están vinculados con el tamaño de grano promedio ponderado (\bar{G}) por la recta de correlación (Fig. 10):

$$y = 48,756 - 0,048 x$$

donde y es la pérdida o rotura de granalla y $x = \bar{G}$ el tamaño de grano promedio ponderado. El coeficiente de correlación obtenido no es muy alto (-0,749) pero señala una tendencia que indica que el desgaste es menor cuanto mayor es el tamaño de grano promedio ponderado.

3. INFLUENCIA DE LAS VARIABLES DE OPERACION SOBRE LA RUGOSIDAD Y EL GRADO DE LIMPIEZA

El rendimiento en el tratamiento de limpieza y la obtención de una rugosidad adecuada depende de las distintas variables que intervienen en la operación, ya que en función de ellas el impacto del abrasivo sobre la superficie será más o menos efectivo.

Hay variables que son inherentes al abrasivo, tales como tamaño, forma y dureza de la partícula⁹. Cuanto más pequeña sea la partí-

TABLA III
RECTAS Y COEFICIENTES DE CORRELACION ENTRE TAMANO DE GRANALLA Y RUGOSIDAD*

x	y	Ecuación de la recta de correlación	Coefficiente de correlación
\bar{G}	Rm	$y = 0,041x + 9,512$	0,930
\bar{G}	Rz	$y = 0,031x + 7,581$	0,931
\bar{G}	Ra	$y = 0,006x + 1,028$	0,936

* Figuras 11, 12 y 13

TABLA IV
VALORES DE VELOCIDAD DE CHOQUE Y ENERGIA CINETICA PARA VARIOS TAMAÑOS DE GRANO (PROMEDIO PONDERAL)

Tamaño de grano, Tg (µm)	Velocidad de choque (cm.s ⁻¹)	Energía cinética (x 10 ³ g.cm)
188	1091,2	28,58
250	814,6	38,69
295	692,7	44,70
305	664,9	45,69
314	646,8	47,18
366	557,0	55,13
367	556,4	55,65
368	553,4	55,51
414	492,3	62,62
434	470,8	65,90
453	451,0	68,84
477	429,6	72,87
536	385,2	83,15

cula abrasiva menor será la rugosidad y mayor el grado de limpieza y rendimiento de la operación.

Cuanto más grande sea la partícula mayor será el impacto y mayor la rugosidad, pero el grado de limpieza será menor. De allí la necesidad de emplear mezclas operativas para regular ambos aspectos.

La dureza de la partícula influye sobre la velocidad de limpieza, que es tanto más rápida cuanto más dura es la granalla. La mayor fragilidad del abrasivo implica un rápido desgaste y una mayor frecuencia en la modificación y cambio de la mezcla operativa.

Las variables inherentes a la operación, para el tipo de máquina empleada en este estudio, son la inclinación de la boquilla, que en definitiva establece el ángulo de contacto con la superficie a tratar, el diámetro de la boquilla y la presión de aire de impulsión.

En relación con el primer aspecto se analizó sólo el tamaño de grano, estudiándose todas las demás variables de operación y buscando ver su repercusión sobre los parámetros de rugosidad (R_m , R_z y R_a). El valor R_t no fue considerado, dado que su resolución es solamente gráfica en el tipo de aparato utilizado.

Los resultados indican que la combinación más efectiva se obtiene empleando la boquilla de 12,7 mm de diámetro, una presión de 7 kg.cm^{-2} y un ángulo de ataque de la boquilla de 90° respecto a la superficie a granallar.

Tomando estos factores individualmente, los mejores resultados tanto en grado de limpieza como en rugosidad, se obtienen siempre para la boquilla de 12,7 mm de diámetro (para presiones de 5 y 7 kg.cm^{-2} y ángulos de 90° y 45°); la presión de 7 kg.cm^{-2} (para boquillas de 12,7 y 19,0 mm y ángulos de 90° y 45°) y el ángulo de 90° (para boquillas de 12,7 y 19,0 mm y presiones de 5 y 7 kg.cm^{-2}).

Considerando sólo la rugosidad, la mayor influencia la ejerce el tamaño de grano promedio ponderal, como lo indican los altos valores del coeficiente de correlación que se obtienen para las diferentes ecuaciones de la recta que interpretan los diversos valores de R_m , R_z y R_a que se indican en la Tabla III, y que demuestran además la fuerte correlación que existe entre los tres valores mencionados precedentemente.

4. ENERGIA DE IMPACTO Y RUGOSIDAD

Bigos⁹ indica que la energía de impacto puede calcularse a partir de la fórmula de la energía cinética:

$$E_c = \frac{1}{2} m v^2 \quad \text{y como } m = \frac{P}{g}$$

se tiene:

TABLA V
 ECUACIONES DE CORRELACION Y SUS COEFICIENTES ENTRE RUGOSIDAD, VELOCIDAD Y ENERGIA
 CINETICA*

X	Y	Ecuación de correlación	Coefficiente de correlación al 95,5 % de significancia
log V	Rm	$y = - 32,391 x + 114,259$	- 0,945
log V	Rz	$y = - 24,488 x + 86,890$	- 0,940
log V	Ra	$y = - 4,529 x + 15,671$	- 0,954
log Ec	Rm	$y = 32,520 x + 65,934$	0,950
log Ec	Rz	$y = 24,691 x + 50,465$	0,949
log Ec	Ra	$y = 4,588 x + 8,925$	0,961

* Figuras 14 a 19

$$E_c = \frac{1}{2} \frac{P}{g} v^2$$

donde m es la masa verdadera de la partícula en gramos, P es su peso en gramos, g es la aceleración de la gravedad ($m.s^{-2}$) y v es la velocidad de la partícula ($m.s^{-1}$)

En el granallado por succión, la velocidad de las partículas es función de su tamaño, densidad y forma, si se mantienen constantes todas las otras condiciones.

Dado que no fue posible en este estudio medir la velocidad de las partículas, se analizó la relación existente entre rugosidad y energía de impacto, suponiendo que la granalla es un cuerpo cúbico, con una de sus caras orientadas en forma paralela al corte transversal de la boquilla y situado en el centro del diámetro interior (Fig. 8). Dicho cuerpo es impulsado por una columna de aire con forma de paralelepípedo, cuya base es igual a la de la cara de la granalla y su altura igual a la de la longitud de la boquilla.

El balance de impulso y cantidad de movimiento involucrado será:

$$V_a.M_a = V_G.M_G$$

donde V_a y V_G son respectivamente la velocidad del aire y de la granalla y M_a y M_G la masa de aire y de la granalla, respectivamente.

En un sistema ideal, la corriente de aire aplica toda su fuerza a la traslación de la granalla, no gastándose energía por rozamiento, movimientos turbulentos, succión de las granallas, etc.

A una presión de 7 kg.cm^{-2} en el sistema empleado, el caudal de aire es de $1,2 \text{ m}^3.\text{min}^{-1}$, circulando por una boquilla de $19,05 \text{ mm}$ de diámetro interno y de 80 mm de longitud, con una distancia de la salida al objeto a tratar de 70 mm .

En estas condiciones de trabajo, el caudal de aire será:

$$Q_a = V_a \cdot S_B$$

y por lo tanto:

$$V_a = \frac{Q_a}{S_B}$$

donde Q_a es el caudal de aire ($\text{m}^3.\text{min}^{-1}$), V_a la velocidad del aire (cm.s^{-1}) y S_B la sección de la boquilla (cm^2). Dado que el sistema es ideal, el caudal de aire es constante y la velocidad del fluido también será la misma en cada uno de los puntos de la boquilla.

Para calcular el peso de la granalla cúbica suponemos cada lado igual al tamaño de grano promedio ponderado y una densidad real

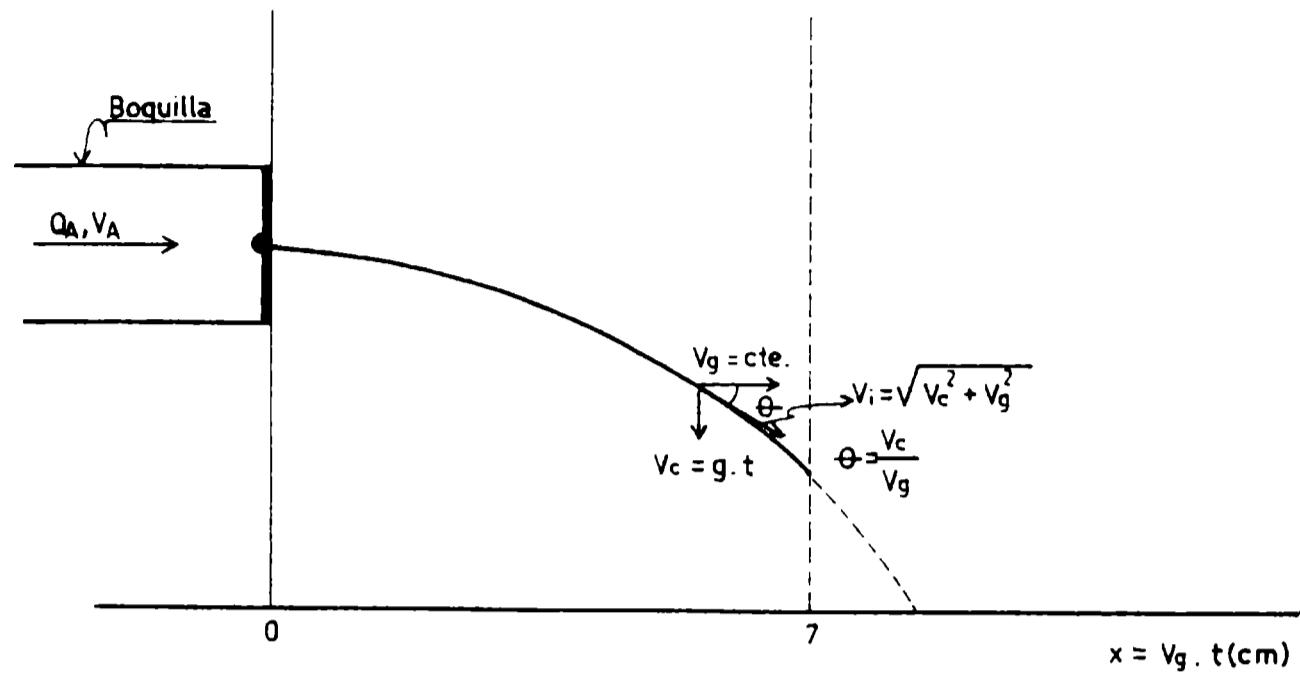


Fig. 8.- Trayectoria de las granallas

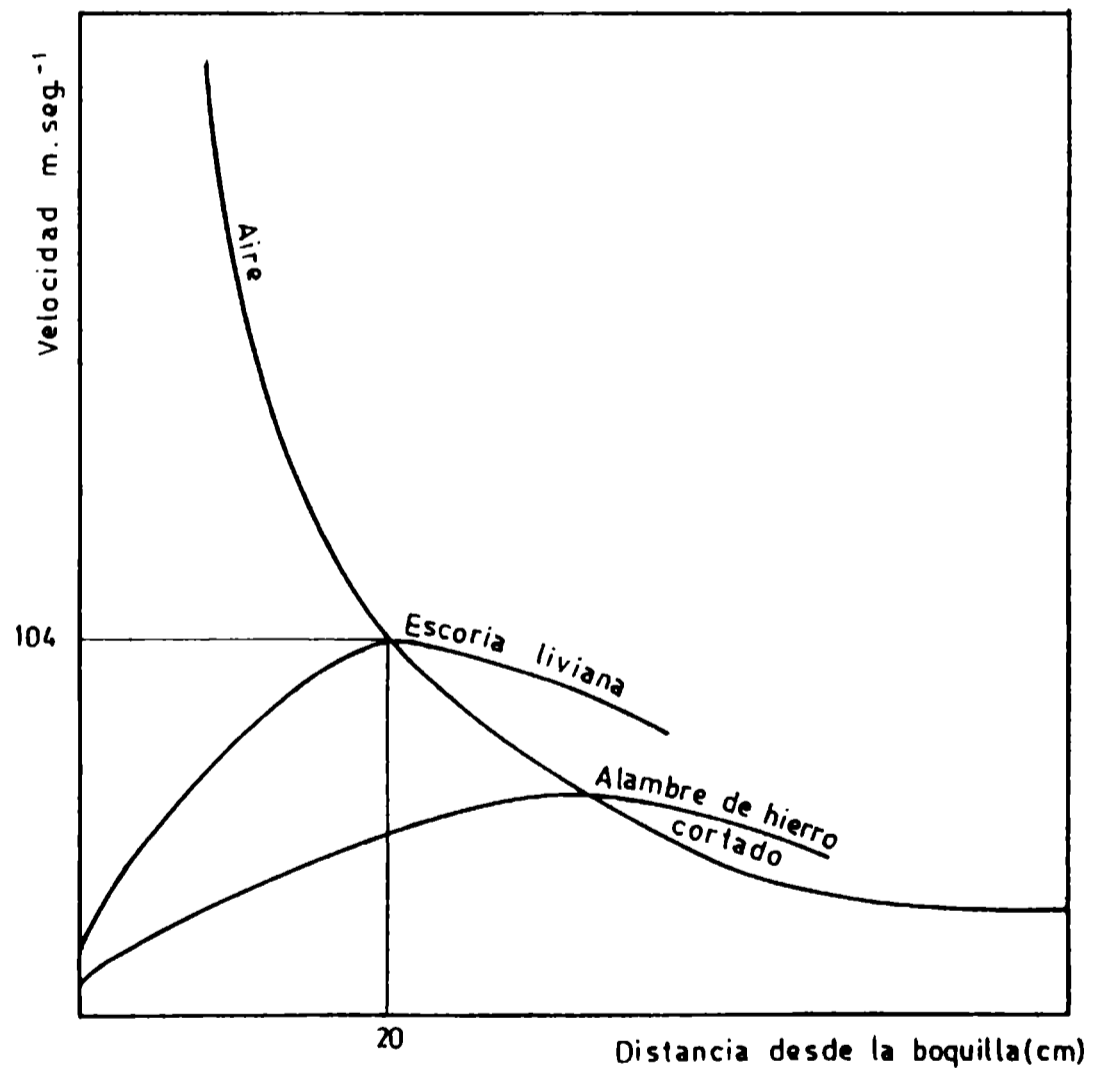


Fig. 9.- Variación de la velocidad de las granallas y del aire de impulsión con la distancia a la boquilla

de la granalla es $7,14 \text{ g.cm}^{-3}$.

Con el peso del paralelepípedo de aire que la impulsa, obtenido por cálculo y teniendo en cuenta que la relación entre masas es igual a la de los pesos respectivos, se tiene:

$$V_G = \frac{P_a}{P_G} V_a$$

Con el valor de la velocidad de la granalla, se puede calcular la velocidad de impacto, suponiendo que no existe aceleración. En este caso ideal se puede decir que al salir de la boquilla la granalla cumple una trayectoria similar a la de un proyectil, representada en la Fig. 8. En ella V_G es la velocidad lineal, V_C es la velocidad de caída y V_i la velocidad de impacto sin aceleración de la granalla, respectivamente.

De acuerdo con Remmelts¹⁰ el incremento de velocidad de un grano de material abrasivo que se traslada sobre una distancia específica en un flujo de aire es proporcional a la raíz cuadrada de la aceleración impartida. Por lo tanto se debe sumar a V_i un término de velocidad debida a la aceleración sobre una distancia d (en las experiencias 7 cm) que incluye el término t , que representa el tiempo que tarda en recorrerla:

$$V = V_i + \sqrt{(V_i/t) d}$$

Se puede afirmar lo mencionado precedentemente debido a que una granalla de densidad menor a las empleadas en estas experiencias alcanza su velocidad máxima a 20 cm de la boquilla (distancia de sopleado). Con granallas de densidad $7,14 \text{ g.cm}^{-3}$ (semejante a la del alambre de hierro cortado) y a 7 cm, la velocidad del aire es máxima y por lo tanto la granalla se encuentra en plena aceleración (Fig. 9).

Los cálculos realizados para las condiciones de trabajo y con los supuestos ya enumerados, dan valores de velocidad y energía cinética bajos (Tabla IV) respecto a los indicados por otros autores⁹⁻¹⁰, pero las diferencias pueden atribuirse a los distintos equipos utilizados.

Los valores hallados fueron correlacionados con los determinados para los diferentes valores de rugosidad (Tabla V). En la misma se puede observar que las ecuaciones tienen un alto coeficiente de correlación, con el 99,5 por ciento de significancia.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CIC) y al Consejo Nacional de

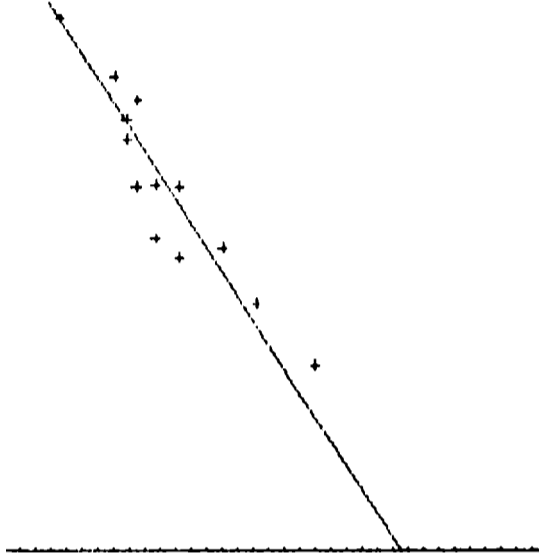
Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por la contribución económica que ha permitido el desarrollo de este trabajo.

BIBLIOGRAFIA

- (¹) Caprari, J. J.- Manual ECOMAR de preparación y pretratamiento de superficies metálicas para pintar. SENID, Buenos Aires (1982).
- (²) Metapol S. M.- Estudio sobre chorreado de abrasivos (folleto).
- (³) Murphy, J. A., Editor.- Surface preparation and finishes for metals. McGraw-Hill Book Co., N. Y. (1971).
- (⁴) Giné Castelló, R.- Corrosión y Protección, n° 10, 11 y 12, 35 (1977).
- (⁵) Benoit Thome, M.- Proc. A.I.C.C.N., Madrid, España (1977).
- (⁶) Steel Structures Painting Council.- Good Painting Practice, EE. UU. (1966).
- (⁷) Mc Kelvie, A. N., Whitehouse, N. E.- A critical survey of methods of determining profile and surface cleanliness. Paint Research Association, Gran Bretaña (1980).
- (⁸) Bennet, P. J., Sister, C. W.- Materials Protection, 3, 7 (1964).
- (⁹) Bigos, J.- Corrosion, 15 (8), 46-50 (1959).
- (¹⁰) Remmelts, J.- Br. Corrosion J., 4 (4), 200-205 (1969).

Nro	X	Y
1	188.000000	15.010000
2	250.000000	18.860000
3	295.000000	23.600000
4	305.000000	20.540000
5	314.000000	25.350000
6	366.000000	26.610000
7	367.000000	23.790000
8	368.000000	25.340000
9	414.000000	27.190000
10	434.000000	27.200000
11	453.000000	26.550000
12	477.000000	28.050000
13	536.000000	31.440000

Ecuacion de la recta $0.041 * X +$ 9.512
 Coef. de Correlacion 0.930

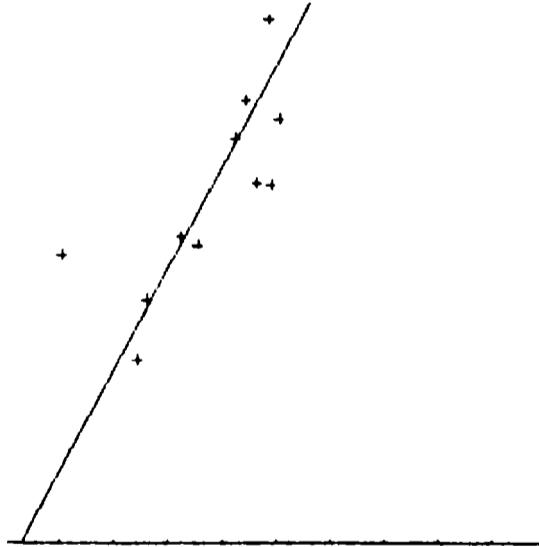


OUTER POINTS:
 X MIN = -0.0157142
 Y MIN = -0.0271337

Fig. 11.- Rugosidad máxima en función del tamaño de grano

Nro	X	Y
1	368.000000	27.000000
2	188.000000	36.000000
3	536.000000	26.000000
4	314.000000	34.000000
5	414.000000	29.000000
6	453.000000	28.100000
7	306.000000	32.500000
8	250.000000	37.200000
9	295.000000	45.000000
10	434.000000	25.000000
11	366.000000	25.700000

Ecuacion de la recta $-0.048 * X +$ 48.756
 Coef. de Correlacion -0.749



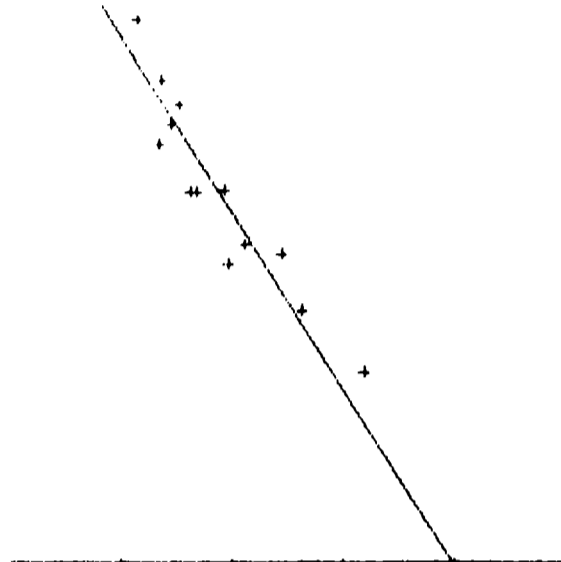
OUTER POINTS:
 X MIN = -0.0157142
 Y MIN = -0.0271337

Fig. 10.- Desgaste de la granalla en función de su tamaño

Nro	X	Y
1	188.000000	1.810000
2	250.000000	2.380000
3	295.000000	3.050000
4	305.000000	2.560000
5	314.000000	2.910000
6	366.000000	3.330000
7	367.000000	3.330000
8	368.000000	3.080000
9	414.000000	3.670000
10	434.000000	3.560000
11	453.000000	3.430000
12	477.000000	3.650000
13	536.000000	3.880000

Nro	X	Y
1	188.000000	1.810000
2	250.000000	2.380000
3	295.000000	3.050000
4	305.000000	2.560000
5	314.000000	2.910000
6	366.000000	3.330000
7	367.000000	3.330000
8	368.000000	3.080000
9	414.000000	3.670000
10	434.000000	3.560000
11	453.000000	3.430000
12	477.000000	3.650000
13	536.000000	3.880000

Ecuacion de la recta $0.006 * X +$ 1.028
 Coef. de Correlacion 0.536

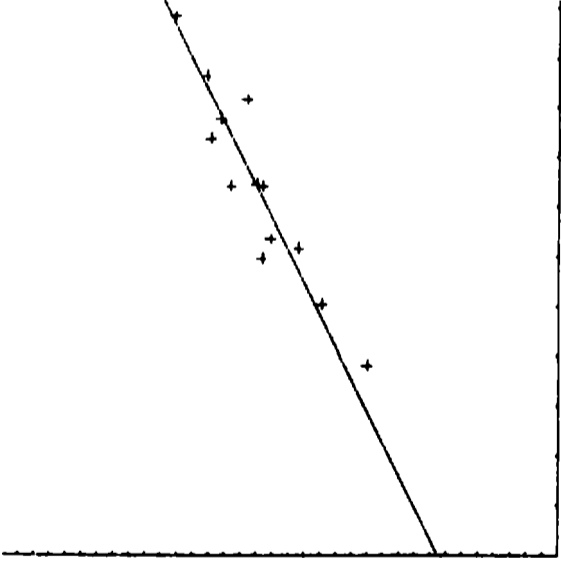


OUTER POINTS:
 X MIN = -0.0157142
 Y MIN = -0.0271357

Nro	X	Y
1	188.000000	12.050000
2	250.000000	14.360000
3	295.000000	18.760000
4	305.000000	16.400000
5	314.000000	18.200000
6	366.000000	20.660000
7	367.000000	18.630000
8	368.000000	19.140000
9	414.000000	21.930000
10	434.000000	21.340000
11	453.000000	19.690000
12	477.000000	22.260000
13	536.000000	24.190000

Nro	X	Y
1	188.000000	12.050000
2	250.000000	14.360000
3	295.000000	18.760000
4	305.000000	16.400000
5	314.000000	18.200000
6	366.000000	20.660000
7	367.000000	18.630000
8	368.000000	19.140000
9	414.000000	21.930000
10	434.000000	21.340000
11	453.000000	19.690000
12	477.000000	22.260000
13	536.000000	24.190000

Ecuacion de la recta $0.031 * X +$ 7.581
 Coef. de Correlacion 0.934



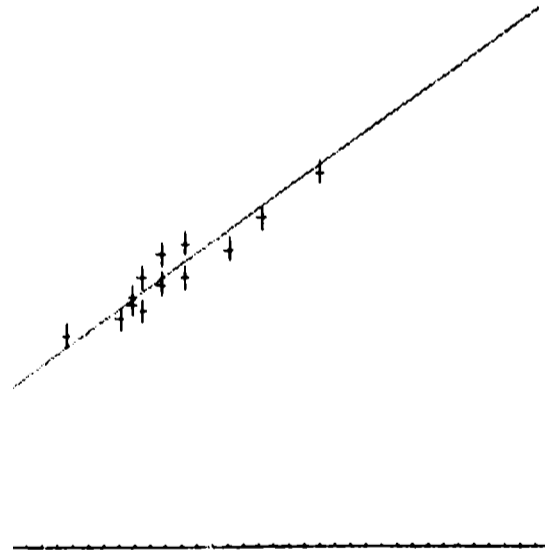
OUTER POINTS:
 X MIN = -0.0157142
 Y MIN = -0.0271357

Fig. 12.- Rugosidad media en función del tamaño de grano

Fig. 13.- Rugosidad media aritmética en función del tamaño de grano

Nro	X	Y
1	3.037300	15.010000
2	2.910340	18.860000
3	2.840340	23.800000
4	2.822750	28.940000
5	2.810770	25.350000
6	2.743650	26.610000
7	2.743380	23.790000
8	2.727050	25.340000
9	2.692220	27.190000
10	2.672630	27.200000
11	2.654170	26.550000
12	2.633060	28.050000
13	2.563680	31.440000

Ecuacion de la recta -32.391 * X + 114.259
 Coef. de Correlacion -0.945

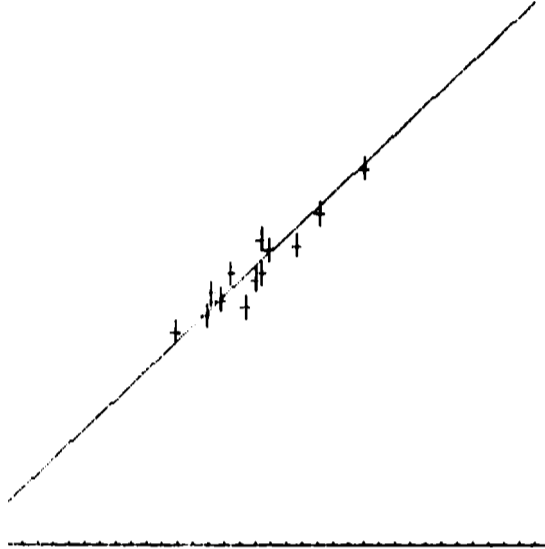


OUTER POINTS:
 X MIN = -0.157142
 Y MAX = 5.63436
 Y MIN = -0.0271357

Fig. 14.- Rugosidad máxima en función del logaritmo de la velocidad de la granalla

Nro	X	Y
1	3.037300	12.050000
2	2.910340	14.360000
3	2.840340	18.750000
4	2.822750	16.400000
5	2.810770	18.200000
6	2.743650	20.600000
7	2.743380	18.630000
8	2.727050	19.140000
9	2.692220	21.330000
10	2.672630	21.340000
11	2.654170	19.630000
12	2.633060	22.260000
13	2.563680	24.190000

Ecuacion de la recta -24.488 * X + 66.898
 Coef. de Correlacion -0.940

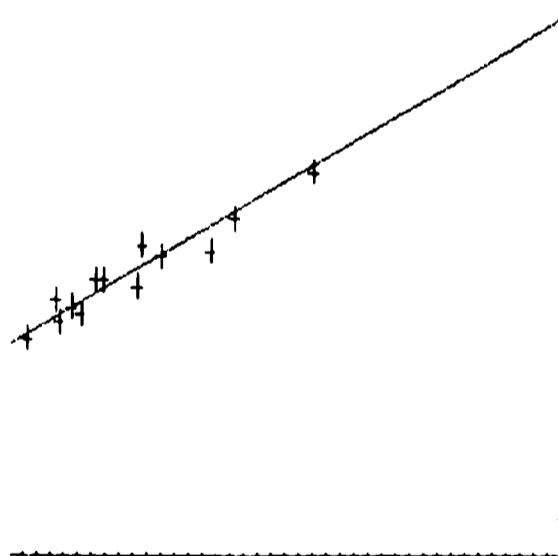


OUTER POINTS:
 X MIN = -0.157142
 Y MAX = 4.31745
 Y MIN = -0.0271357

Fig. 15.- Rugosidad media en función del logaritmo de la velocidad de la granalla

Nro	X	Y
1	3.837900	1.810000
2	2.910540	2.380000
3	2.848540	3.050000
4	2.822750	2.560000
5	2.810770	2.910000
6	2.745850	3.330000
7	2.745380	3.380000
8	2.727050	3.080000
9	2.692220	3.670000
10	2.672830	3.560000
11	2.654170	3.490000
12	2.633080	3.650000
13	2.585680	3.680000

Ecuacion de la recta $-4.529 * X + 15.671$
 Coef. de Correlacion -0.954

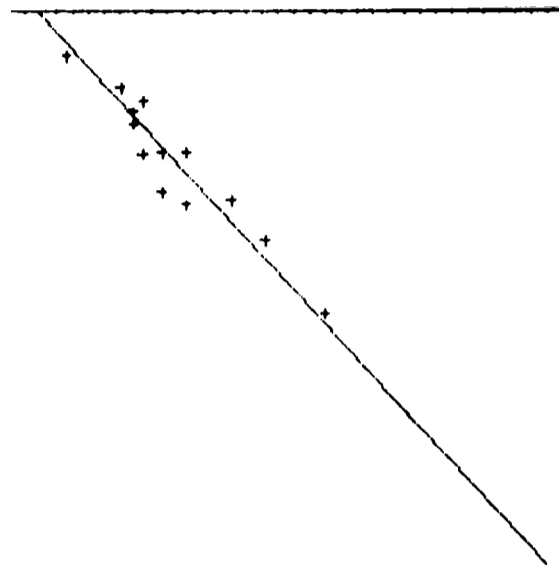


OUTER POINTS:
 X MIN = -0.0157142
 Y MAX = 6.39031
 Y MIN = -0.192735

Fig. 16.- Rugosidad media aritmética en función del logaritmo de la velocidad de la granalla

Nro	X	Y
1	-1.543930	15.010000
2	-1.412400	18.860000
3	-1.343630	23.600000
4	-1.340170	20.940000
5	-1.326240	25.350000
6	-1.257030	26.610000
7	-1.254530	23.790000
8	-1.255620	25.340000
9	-1.203280	27.190000
10	-1.181110	27.200000
11	-1.162150	26.550000
12	-1.157450	28.050000
13	-1.080130	31.440000

Ecuacion de la recta $32.520 * X + 65.334$
 Coef. de Correlacion 0.950



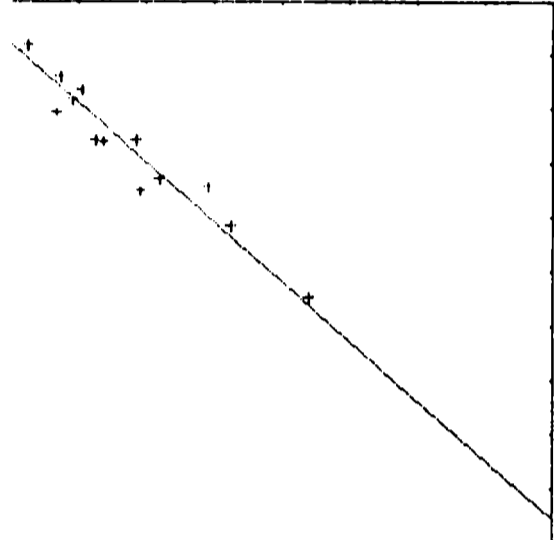
OUTER POINTS:
 X MAX = 4.81265
 Y MIN = -0.0271357

Fig. 17.- Rugosidad máxima en función del logaritmo de la energía cinética de la granalla

Nro	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
X	-1.543350	-1.412400	-1.343630	-1.340170	-1.326240	-1.257030	-1.254530	-1.255620	-1.203260	-1.181110	-1.162150	-1.137450	-1.060130
Y	12.050000	14.960000	10.760000	16.400000	18.200000	20.660000	18.690000	19.140000	21.990000	21.340000	19.690000	22.260000	24.190000

Nro	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
X	-1.543350	-1.412400	-1.343630	-1.340170	-1.326240	-1.257030	-1.254530	-1.255620	-1.203260	-1.181110	-1.162150	-1.137450	-1.060130
Y	1.810000	2.360000	3.030000	2.560000	2.310000	3.330000	3.390000	3.060000	3.670000	3.560000	3.430000	3.550000	3.680000

Ecuacion de la recta $Y = 1.558 * X + 8.925$
 Coef. de Correlacion 0.961

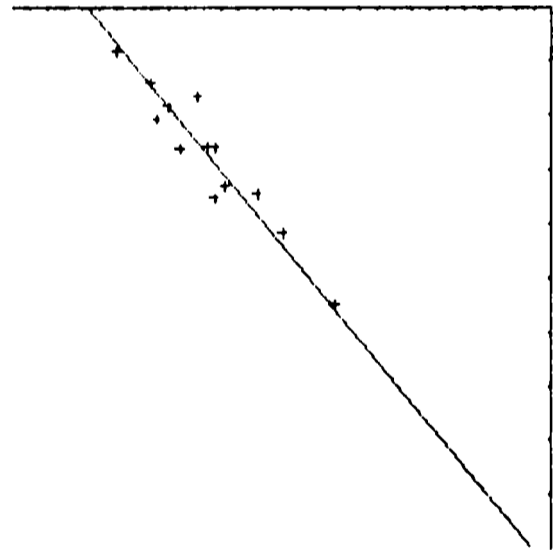


OUTER POINTS:
 X MAX = 4.01285
 Y MAX = 4.351
 Y MIN = -.205325

Nro	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
X	-1.543350	-1.412400	-1.343630	-1.340170	-1.326240	-1.257030	-1.254530	-1.255620	-1.203260	-1.181110	-1.162150	-1.137450	-1.060130
Y	12.050000	14.960000	10.760000	16.400000	18.200000	20.660000	18.690000	19.140000	21.990000	21.340000	19.690000	22.260000	24.190000

Nro	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
X	-1.543350	-1.412400	-1.343630	-1.340170	-1.326240	-1.257030	-1.254530	-1.255620	-1.203260	-1.181110	-1.162150	-1.137450	-1.060130
Y	1.810000	2.360000	3.030000	2.560000	2.310000	3.330000	3.390000	3.060000	3.670000	3.560000	3.430000	3.550000	3.680000

Ecuacion de la recta $Y = 24.691 * X + 50.465$
 Coef. de Correlacion 0.949



OUTER POINTS:
 X MAX = 4.01285
 Y MAX = -.0271357

Fig. 18.- Rugosidad media en función del logaritmo de la energía cinética de la granalla

Fig. 19.- Rugosidad media aritmética en función del logaritmo de la energía cinética de la granalla

PINTURAS PARA PROTECCION INDUSTRIAL

V. Rascio *

*** Director del CIDEPINT; Miembro de la Carrera del Investigador Científico del CONICET, del Comité International Permanent pour la Recherche sur la Préservation des Matériaux en Milieu Marin y de la Society for Underwater Technology.**

SUMMARY*

The function of a high performance coating is the protection of the substrate (steel, concrete, wood) from industrial fumes or liquids, marine atmosphere, soils, etc. The dry film always acts as a barrier and sometimes also controls the anodic reaction in the chemical or electrochemical process on metallic substrates. The physical separation is highly important and is related with the chemical characteristics of the film forming material employed in the formulation and with the imperfections existing in the membrane. Film thickness takes an important role in corrosion protection.

A system employed in an industrial aggressive environment is characterized for the following properties:

a) Water resistance, which is the most important coating characteristic considering that water or aqueous solutions are commonly present in industrial ambients. The effect of water action is very complex and it is important to consider separately absorption, permeability, moisture vapor transfer rate, thermal gradient in the film and osmosis and electroendosmosis processes.

b) High dielectric strenght, since the coating must break the electric circuit produced during the corrosion process, to avoid electrochemical attack.

c) Resistance to ionic passage, because if chloride, sulfate, sulfide, etc. ions are transferred through the coating, corrosion of the substrate takes place.

d) Chemical resistance, depending fundamentally from the resin employed in paint formulation. Other components, as plasticizers, pigments, etc. must be also resistant to chemicals.

e) Adequate adhesion properties of the coat to the substrate and of the different coats between them.

Considering the aforementioned properties, the characteristics and more important applications of chlorinated rubber, epoxy, vinyl and urethane coatings are analyzed in this paper.

Complementary aspects as the importance of surface preparation and pretreatment, selection of application methods, environmental conditions during painting, thickness of the differents coats of the system, etc., are also mentioned.

* Rascio, V.- High performance coatings for industrial protection. CIDEPINT-Anales, 27, 1987.

INTRODUCCION

La función de una cubierta protectora es la de separar un material reactivo de un medio agresivo, p.ej. un metal de sólidos, líquidos o gases industriales. Fundamentalmente actúa como barrera, y esta separación física es altamente importante. Para que sea efectiva, la cubierta debe ser de la mayor inercia química posible.

La separación indicada es fundamental para conseguir mantener la estructura exenta de ataque corrosivo o para reducir éste a su mínima expresión. Los espesores de película utilizados en la práctica son variables y, en general, al aumentar el espesor de película, aumenta el efecto barrera.

Desde el punto de vista práctico interesa además obtener una película libre de imperfecciones y discontinuidades, p.ej. poros, a fin de evitar el pasaje del agente agresivo a través de los mismos.

El sistema puede incluir además un fondo anticorrosivo, en cuyo caso el efecto inhibitor que éste proporciona se suma al efecto barrera mencionado anteriormente. Un sistema empleado en la protección industrial presenta así ciertos requerimientos básicos que se considerarán a continuación.

PROPIEDADES DE UN SISTEMA PARA PROTECCION INDUSTRIAL

RESISTENCIA AL AGUA

Es una propiedad importante, pues en la práctica la película puede encontrarse en contacto directo con el agua, con una solución acuosa de ácidos, bases o sales, o simplemente con la humedad del medio ambiente. El problema de la protección frente a un medio acuoso se agrava por la presencia de agentes contaminantes que pueden encontrarse presentes. Sulfuros, cloruros, las soluciones ácidas o alcalinas ya mencionadas y aún el oxígeno incorporado, favorecen los procesos de corrosión electroquímica.

La molécula de agua, extremadamente pequeña, penetra en mayor o menor medida en las cubiertas orgánicas. Pasa a través de los espacios intermoleculares del material polimérico, puede quedar parcialmente absorbida en el mismo o acumularse en la interfase metal de base/cubierta orgánica. En muchos casos en la práctica, particularmente en la exposición a la intemperie, puede llegarse a un es-

tado de equilibrio en el que por una parte moléculas de agua pasan del medio a la interfase y por otra se produce el proceso inverso, con eliminación de agua por evaporación. La cantidad de agua retenida dependerá de la presión de vapor en el medio.

El proceso enunciado precedentemente es complejo y puede dividirse, para su estudio, de la siguiente manera:

a) Absorción de agua.

Esta parte del fenómeno tiene relación con la cantidad de agua absorbida y retenida en los espacios intermoleculares de la cubierta. Cada material tiene sus características particulares de absorción de agua, y si se mantiene un equilibrio entre la cantidad de agua absorbida y la evaporada, no se produce una situación crítica desde el punto de vista corrosivo. El problema sobreviene si las moléculas de agua se acumulan en la interfase sustrato/película y el caso se agrava si además están presentes agentes contaminantes (p.ej. ion cloruro). Una cubierta, para proteger adecuadamente contra la corrosión debe tener baja absorción de agua.

b) Transferencia de vapor de agua

Depende fundamentalmente de la diferencia de presión de vapor de agua entre ambos lados de la cubierta (el externo, en contacto con el medio ambiente, y el interno, en contacto con el metal). Esta propiedad es característica de cada material polimérico. Las cubiertas epoxídicas presentan valores bajos de permeabilidad al vapor de agua, crece algo en las pinturas vinílicas, de caucho clorado y acrílicas y es significativo en las alquídicas. Tanto en este caso como en el señalado anteriormente, el pasaje a través de la membrana es independiente de las imperfecciones que esta pueda tener, pero se agrava cuando las mismas están presentes. En la práctica juega un rol importante la adhesión, pues cuando esta alcanza valores satisfactorios se llega a una situación de equilibrio entre el agua que llega al sistema y el agua que se elimina. Una baja adhesión (por características intrínsecas de la cubierta, por mala aplicación o por haber estado el sustrato incorrectamente preparado) favorece el pasaje localizado en dichas áreas y puede provocar ampollado primero y delaminación después.

c) Gradiente térmico en la película

El problema, en relación con este aspecto, tiene lugar cuando el sustrato metálico se encuentra a una temperatura menor que el agua o vapor de agua exterior. Esto favorece la condensación en la interfase y el ampollado o delaminación si la cubierta tiene baja adhesión.

d) Osmosis

Este fenómeno está producido por el pasaje de un líquido a través de la cubierta protectora (que se comporta como una membrana semipermeable) de la solución menos concentrada a la más concentra-

da, es decir a la acumulada en la interfase. Este fenómeno se acentúa en los casos de contacto continuo con el electrolito, en condiciones donde se favorece la condensación sobre la superficie, cuando existe alta humedad atmosférica y también cuando el sustrato está contaminado por no haberse realizado una limpieza adecuada previo a la aplicación de la cubierta. Este efecto es importante en zonas marítimas.

e) Electroendósmosis

Se define como el pasaje de agua a través de una membrana semipermeable, por acción de un potencial eléctrico, en dirección del polo con la misma carga eléctrica que la membrana. Si bien no es un caso corriente, se debe puntualizar que las cubiertas orgánicas están en general cargadas negativamente; el metal, en las zonas de rotura de la cubierta, tiene también un exceso de electrones, lo que lo hace negativo. El agua es forzada a través de la cubierta hacia el cátodo, lo que hace al mecanismo de electroendósmosis posible en todas las zonas donde hay deterioro, discontinuidad o imperfecciones. El fenómeno se manifiesta por la aparición de múltiples ampollas en el lugar afectado. Este fenómeno ocurre en los casos en que las estructuras pintadas están protegidas catódicamente.

RESISTENCIA DIELECTRICA

Es una propiedad importante de la cubierta, puesto que ésta debe interrumpir el circuito eléctrico formado entre el metal y el medio, a fin de impedir la reacción de corrosión. Debe ser resistente al pasaje de electrones y evitar el de iones metálicos a la solución en la zona anódica. Tiene gran importancia en relación con el empleo de protección catódica conjuntamente con pinturas, lo que es frecuente en medio marino e industrial y en cañerías enterradas. Esta propiedad es afectada negativamente si la película absorbe agua.

RESISTENCIA AL PASAJE DE IONES

La cubierta protectora debe evitar la transferencia de iones cloruro, sulfato, sulfuro, etc., desde el medio exterior, lo que favorecería los procesos de corrosión al reducir la resistencia dieléctrica de la cubierta, aumentando su conductividad. Se requiere para este fin que el material polimérico tenga alto peso molecular y densa estructura molecular, lo que en general se consigue por reacciones de entrecruzamiento en caliente (horneado) o a temperatura ambiente (mediante el empleo de un agente de curado que se adiciona al sistema).

RESISTENCIA QUIMICA

Es una propiedad independiente de las anteriormente citadas, pues una cubierta puede ser resistente al pasaje de agua molecular, vapor de agua o iones, y sin embargo ser sensible, p.ej., a la ac-

ción de los álcalis. La resistencia química depende, fundamentalmente, del tipo de resina empleado en la formulación, ya que la misma no debe ser afectada por la acción directa de agentes químicos (ácidos, bases, sales). La elección de los plastificantes y pigmentos a emplear, tiene obviamente su importancia específica, pero además corresponde mencionar que deben ser resistentes a dichos agentes. También es importante señalar la importancia del pH del medio agresivo.

ADHESION

Si bien este tema ha sido analizado en un trabajo previo¹ es importante poner nuevamente énfasis en asociar las propiedades de protección anticorrosiva con la adhesión de la película al sustrato metálico, siendo esta propiedad un factor clave a tener en cuenta.

Existen dos tipos de adhesión: la generada por uniones químicas y la que corresponde a uniones polares por un lado, y la adhesión mecánica por otro. El que predomina de u otro tipo depende tanto de la pintura aplicada como de las características del sustrato.

La adhesión generada por uniones químicas es, indudablemente, la más efectiva, y es la que ocurre cuando la película y la superficie metálica reaccionan entre sí. Una unión química se produce entre el hierro y ciertos silicatos inorgánicos de cinc (unión de un átomo de oxígeno del silicato con uno de hierro del metal) y también con compuestos conteniendo ácido fosfórico, como los "wash-primers", con formación de fosfatos complejos con el hierro. Esta unión química es una unión de valencia primaria.

La unión de tipo químico, en la práctica, está restringida a muy pocos casos. La mayor parte de las cubiertas orgánicas aplicadas sobre superficies de hierro adhieren debido a uniones de naturaleza polar, es decir generadas por fuerzas de valencia secundarias. Este tipo de adhesión está vinculado, en primer término, con la polaridad del material polimérico empleado en la formulación, que forma uniones de hidrógeno con el metal. Si el agua penetra en la interfase metal/cubierta, estas uniones de hidrógeno se debilitan y el efecto observado puede variar desde un ampollado de diferente grado hasta el desprendimiento total de la película (delaminación).

La adhesión de tipo mecánico está asociada a las características de rugosidad del metal base, que gobiernan el anclaje de la película al sustrato y que, al aumentar el área superficial, incrementan la posibilidad de uniones polares.

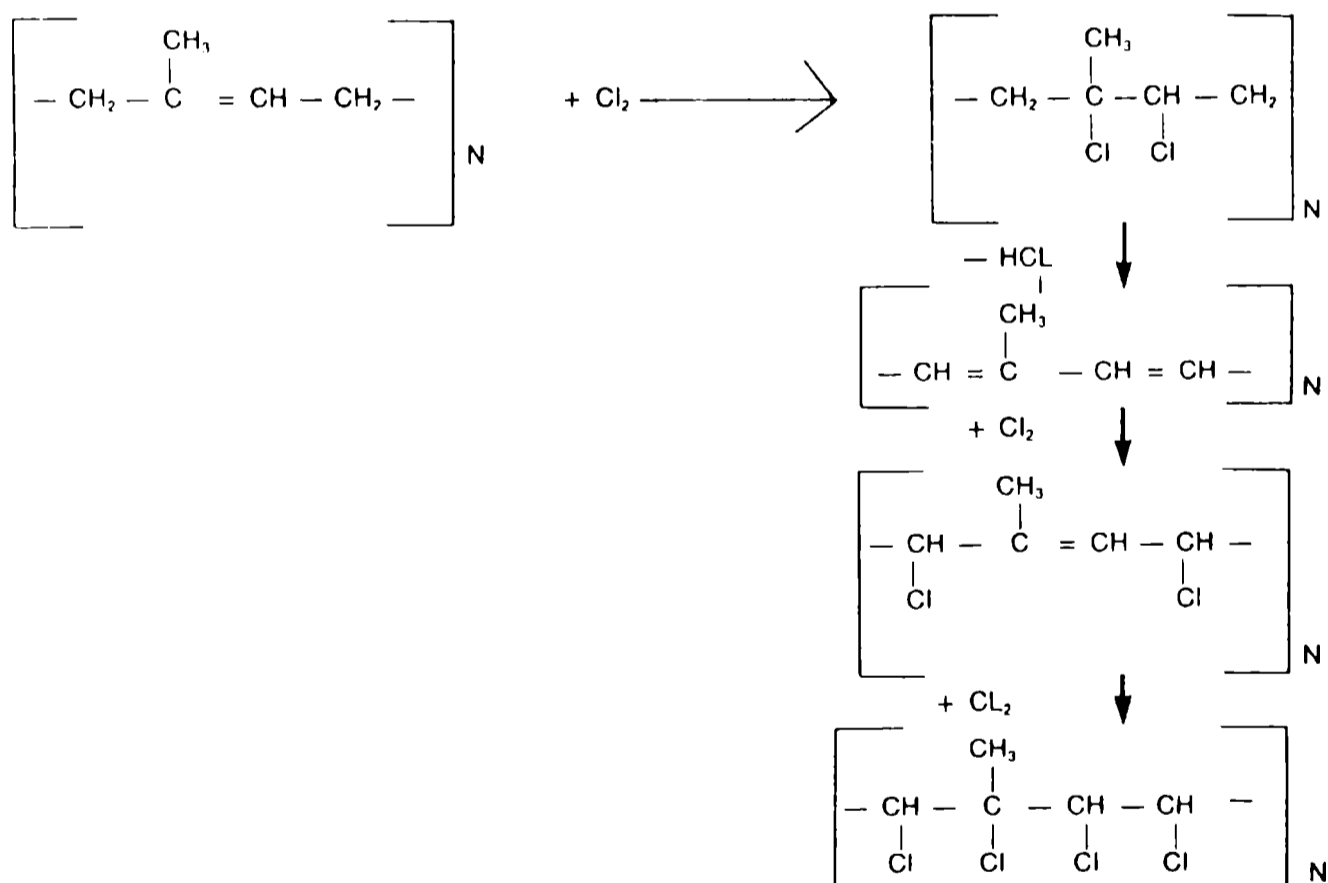
Es importante señalar que si bien muchas veces las cubiertas orgánicas fallan en relación con su falta de adhesión, también este problema puede ocurrir entre las diferentes capas aplicadas, particularmente cuando se emplean sistemas protectores con productos

de diferente tipo (heterogéneos). Este es un problema que se debe tener muy en cuenta en el diseño de especificaciones.

PINTURAS DE CAUCHO CLORADO

Estas pinturas son de amplia aplicación en la protección industrial y marina, fundamentalmente debido a la inercia química de la película (resistencia a ácidos, álcalis y agentes oxidantes), con baja permeabilidad al agua y vapor de agua (10 % de la correspondiente a una pintura alquídica). Esta resina aparece en el mercado de nuestro país con diversas denominaciones comerciales, según el país proveedor²⁻⁵.

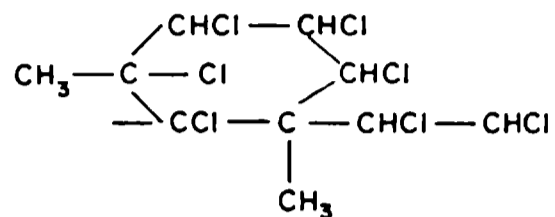
El caucho clorado se obtiene a partir de una solución de isopreno de concentración 4-6 %, por tratamiento con cloro. Se produce la siguiente reacción:



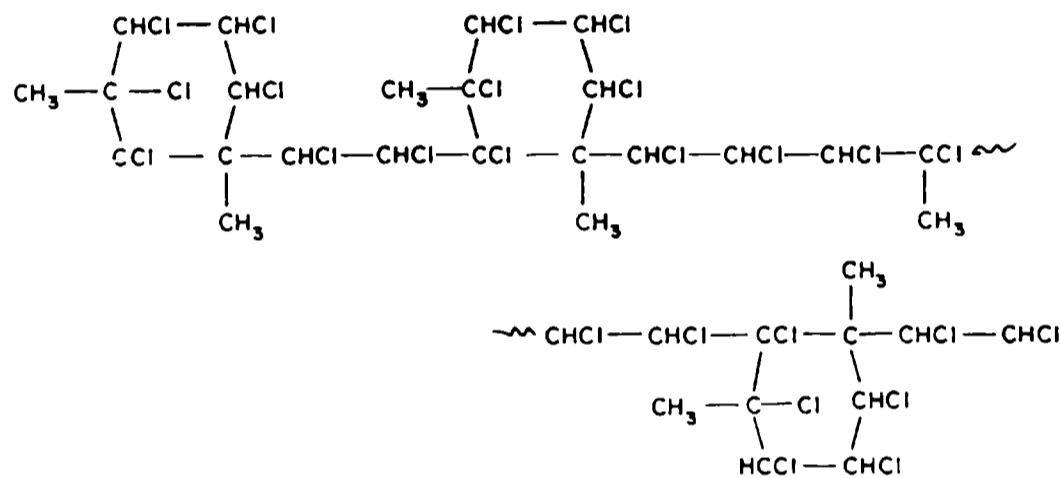
El producto final contiene 65-68 % de cloro, posee un peso molecular superior a 5 000 (se incrementa con el grado de viscosidad) y proporciona una película incolora e inodora, que no es inflamable. Dicha película es de tipo no convertible, es decir se redissuelve en los disolventes de la pintura. Se descompone por arriba de 130°C y

tiene cierta inestabilidad a la luz ultravioleta.

Farmer propone la estructura cíclica que se indica a continuación, sugiriendo que dicha ciclización ocurre durante el proceso de halogenación:



y de acuerdo con la misma la estructura molecular del caucho clorado sería:



Esta resina se presenta en forma de un polvo finamente dividido y los diferentes tipos tienen distinto grado o viscosidad (ésta se expresa en centipoise y corresponde a una solución de M partes de caucho en M' partes de tolueno, a 25°C), según se indica a continuación (valores en peso):

Grado (Valor de M)	Cantidad de disolvente (M')	Rango de viscosidad (cP)
5	95	4-6
10	90	9-12
20	80	18-22
40	60	30-55
90	10	85-119

El empleo de caucho clorado en la formulación de pinturas y

las características del producto obtenido dependen fundamentalmente del tipo y contenido de plastificante usado, por cuanto la película de caucho clorado sin plastificar es dura, quebradiza y poco adherente.

La elección del plastificante dependerá fundamentalmente de las características del producto final que se desee obtener (Tablas I y II):

a) Buena resistencia a agentes químicos se logra mediante la utilización de plastificantes no saponificables, como p. ej. parafinas cloradas (Cereclor, Clorowax) y difenilos clorados (Aroclor, Clorfen, Fenclor), aunque el uso de estos últimos está prohibido en algunos países en razón de su toxicidad.

b) Cuando no se requiere resistencia a agentes químicos, como es el caso de las formulaciones para uso exterior, se puede emplear una gran diversidad de plastificantes saponificables (ftalatos de dibutilo, difenilo, dioctilo), de buena estabilidad a la acción de la luz; ésteres del ácido fosfórico (fosfato de tributilo, trioctilo o trifenilo); y otros como el abietato de metilo o de etilenglicol, sebacatos de dibutilo o dioctilo, estearato de butilo, y también algunos aceites animales y vegetales no secantes (castor, coco, palma, etc.).

El problema de plastificación es crucial para las propiedades de la película; por defecto en la incorporación de plastificante se mantienen las características quebradizas y de poca adhesión del caucho clorado; una sobreplastificación hace que la película se vuelva blanda y termoplástica, quedando afectada también la permeabilidad, que aumenta. De ahí entonces que el formulador debe poner especial cuidado en la selección del plastificante y del grado de plastificación de la película. La experiencia del autor confirma que una relación adecuada resina/plastificante es 70/30 en peso, valor que también se menciona en la bibliografía.

El peso molecular, esto es la viscosidad o grado, es en cambio independiente de la permeabilidad, afectando fundamentalmente la pintabilidad del producto (valores bajos de viscosidad son convenientes para aplicación a soplete sin aire comprimido, mientras que valores más altos se utilizan en formulaciones para aplicación a pincel).

Estas resinas de caucho clorado son también compatibles con otras resinas sintéticas. La mezcla con resinas alquídicas aumenta el brillo, la estabilidad a la luz y la adhesión de la película, pero reduce la resistencia química. Mezclas de caucho clorado con resinas fenólicas puras o modificadas han sido empleadas con excelente resultado en el CIDEPINT para formulaciones para uso marino (pinturas anticorrosivas y antiincrustantes, respectivamente), debiéndose notar que en este caso sólo es necesario incorporar plastificante para la fracción caucho clorado de la formulación.

TABLA I
RESISTENCIA DE PELICULAS DE CAUCHO CLORADO A AGENTES QUIMICOS (IMERSION)

AGENTE QUIMICO	TEMPERATURA AMBIENTE	50°C	TEMPERATURA AMBIENTE	50°C	AGENTE QUIMICO	TEMPERATURA AMBIENTE	50°C
ACIDOS							
SULFURICO DILUIDO (10 %)	B	B	B	B	HIDROXIDO DE SODIO (10 %)	B	B
SULFURICO CONCENTRADO (96 %)	B	M	M	B	HIDROXIDO DE SODIO CONCENTRADO..	B	B
CLORHIDRICO DILUIDO (10 %)	B	R	R	B	HIDROXIDO DE AMONIO (2 %)	B	M
CLORHIDRICO CONCENTRADO (36 %)	B	M	M	B	AGENTES OXIDANTES		
NITRICO DILUIDO (10 %)	B	B	B	B	HIPOCLORITO DE SODIO (5 %)	R	R
NITRICO CONCENTRADO (70 %)	M	M	M	M	PEROXIDO DE HIDROGENO (30 %)	B	M
FOSFORICO DILUIDO (10 %)	B	B	B	B	ACIDO CROMICO (5 %)	B	B
FOSFORICO CONCENTRADO (85 %)	M	M	M	M	AGENTES REDUCTORES		
ACETICO (20 %)	B	M	M	B	DIOXIDO DE AZUFRE, SOLUC. SAT...	M	M
OLEICO (100 %)	R	M	M	M	AGUA		
REFERENCIAS - B BUENA							
R REGULAR							
M MALA							
CORRIENTE						B	B
DESTILADA						B	B
DE MAR						B	B

TABLA II
RESISTENCIA DE PELICULAS DE CAUCHO CLORADO A AGENTES QUIMICOS (INMERSION)

AGENTE QUIMICO	TEMPERATURA AMBIENTE	50°C	AGENTE QUIMICO	TEMPERATURA AMBIENTE	50°C
SOLUCIONES SALINAS					
SULFATO DE SODIO (20 %)	B	B	MINERALES	B	B
FOSFATO DE SODIO (20 %)	B	B	ANIMALES	M	M
ACETATO DE SODIO (20 %)	B	B	VEGETALES	M	M
CLORURO DE SODIO (20 %)	B	B			
HALOGENOS					
		B	CLORO	B	B
			BROMO	M	M
			YODO	B	B
DISOLVENTES Y DILUYENTES					
HIDROCARBUROS CLORADOS	M	M	GASES (MEDIO HUMEDO)		
HIDROCARBUROS AROMATICOS	M	M	DIOXIDO DE CARBONO	B	B
HIDROCARBUROS ALIFATICOS	R	R			
ALCOHOL METILICO O ETILICO	R	R			
ESTERES	M	M			
ETERES	M	M			
CETONAS	M	M			
REFERENCIAS - B BUENA R REGULAR M MALA					

Los vehículos a base de caucho clorado admiten el empleo de pigmentos diversos, como dióxido de titanio rutilo u óxido de cinc en el caso de pinturas para exterior; óxido férrico natural o artificial, minio, cromato básico o tetroxicromato de cinc en fondos anticorrosivos; óxido cuproso, derivados orgánicos de estaño y de plomo en pinturas antiincrustantes; pigmentos orgánicos o minerales de alta resistencia en formulaciones para uso industrial, etc. Los pigmentos metálicos pueden producir gelificación, por lo que en caso de ser empleados es conveniente el uso de algún agente estabilizante.

Al ser inerte químicamente, el caucho clorado no presenta inconvenientes en el proceso de dispersión de los pigmentos, ya que no ocurren reacciones pigmento-vehículo, lo cual facilita la elaboración de las pinturas.

Los disolventes usuales de estos productos son los hidrocarburos aromáticos (tolueno, xileno), hidrocarburos clorados, ésteres, cetonas de alto peso molecular, etc. Mezclas adecuadas de los mismos permiten la obtención de productos aptos para diferentes tipos de aplicación (pincel, rodillo o soplete).

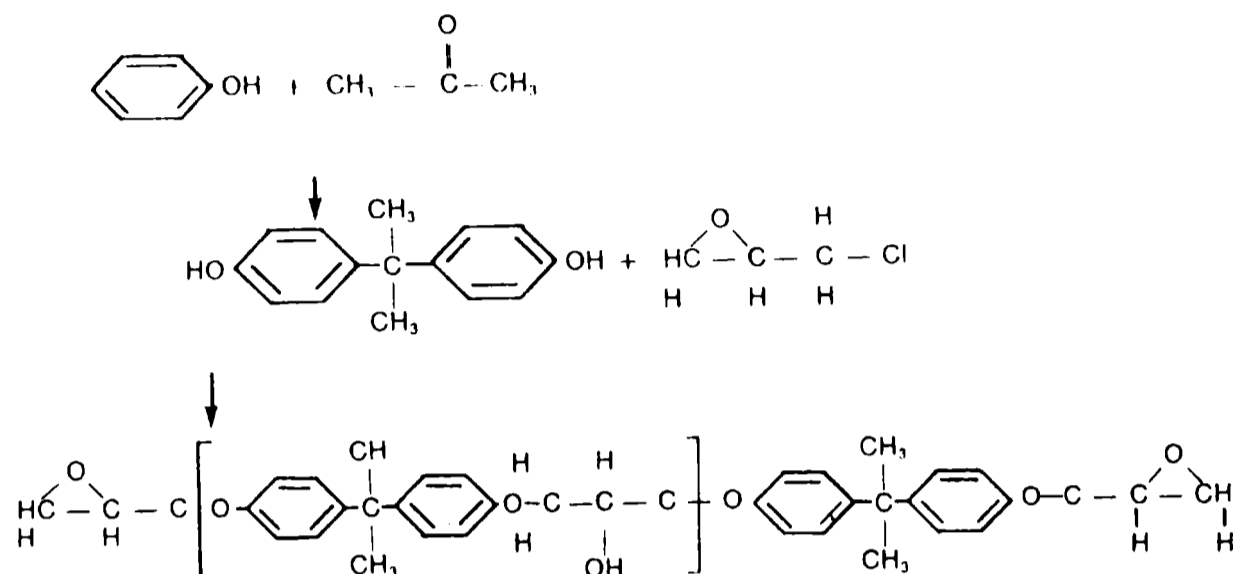
La incorporación de agentes tixotrópicos orgánicos o inorgánicos permite lograr películas de alto espesor⁶⁻⁷, sin defectos de "chorreado". Esto es importante desde el punto de vista de la protección contra la corrosión pues existe una relación directa entre espesor y efecto barrera.

Es posible también la obtención de pinturas de caucho clorado sin pigmentos inhibidores, pero manteniendo sus características de resistencia mediante el agregado de cortes de alquitrán de hulla, y compatibilizando mediante una resina hidrocarbonada. Caprari y colaboradores¹⁹ han realizado experiencias de este tipo, debiendo el "tar pitch" ser soluble en los mismos disolventes que el caucho clorado y tener un bajo contenido de fenol pues esta sustancia aumenta la tendencia al ampollado de la película. De esta manera se reduce el costo de las pinturas sin afectar su comportamiento, habiéndose logrado resultados satisfactorios en balsa después de 24 meses de inmersión.

RESINAS EPOXIDICAS

El campo de aplicación es más amplio que el de las resinas de caucho clorado mencionadas precedentemente, debido a la gran diversidad de tipos existentes, de agentes de curado utilizables y de productos que es posible obtener a fin de lograr revestimientos de uso industrial altamente resistentes a los agentes químicos y a los disolventes más diversos⁸⁻¹¹.

Las resinas epoxídicas más importantes son las derivadas del fenol, el que por reacción con acetona produce el bisfenol A y éste frente a epiclorhidrina en medio alcalino proporciona, por condensación un glicidiléter; se llega así finalmente a un compuesto con la estructura que se indica más abajo:

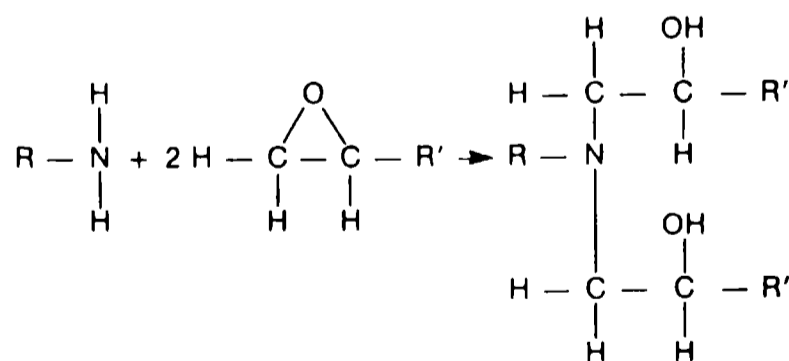


La estructura indicada (funcionalidad 2) tiene dos grupos epoxídicos reactivos por molécula (capaces de reaccionar con aminas o con compuestos químicos conteniendo dicha función).

Para pasar del compuesto de peso molecular relativamente bajo arriba citado al polímero de alto peso molecular y elevada resistencia química, debe tener lugar una polimerización, proceso que se denomina corrientemente "curado". Los mecanismos de curado son muy variados y pueden involucrar tanto reacciones de los grupos epoxídicos como de los hidroxilos, o ambas.

Estas reacciones pueden resumirse de la siguiente manera:

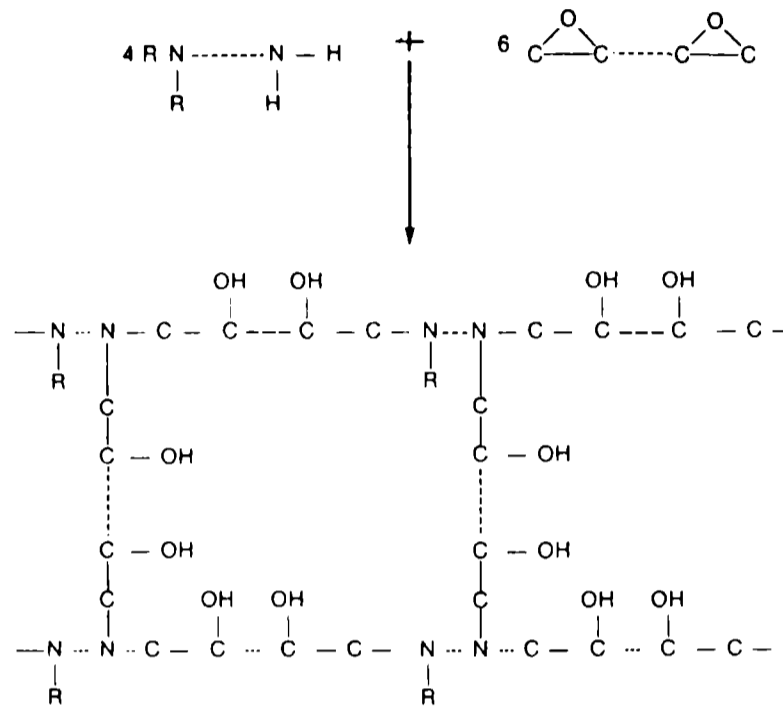
a) *Reacción de grupos epoxídicos con aminas*, para la cual pueden emplearse aminas primarias y secundarias:



reacción que permite que el "curado" se produzca a temperatura ambiente. La reacción se acelera en presencia de grupos -OH aromáticos, con un efecto catalítico mucho mayor que el que producen los grupos -OH

alifáticos.

Empleando aminas trifuncionales y un diepóxido se puede lograr un alto grado de entrecruzamiento en la película final, con un importante incremento de la resistencia de la misma:

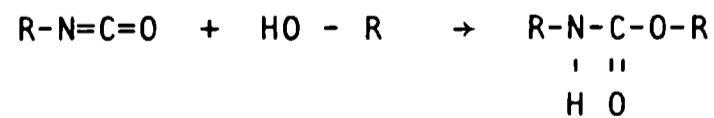


b) *Reacción de grupos epoxídicos con ésteres ácidos*, en la que interviene el grupo carboxilo de éstos.

c) *Reacción de grupos epoxídicos con grupos metilol* de resinas fenol-formaldehído y úrea-formaldehído, dando productos de gran resistencia al ataque químico y de disolventes.

d) *Reacciones de esterificación* con ácidos grasos de aceites secantes (contienen un grupo carboxilo reactivo) con lo que se logra la obtención de productos (ésteres epoxídicos) que aplicados en forma de película secan por reacción con el oxígeno del aire y que tienen buena resistencia a determinadas condiciones de uso.

e) *Reacción de grupos hidroxilo de la resina con isocianatos*, que también transcurre a temperatura ambiente:



isocianato hidroxilo unión uretano

formándose productos sólidos de alto peso molecular donde predominan grupos hidroxilo.

f) *Polimerización catalítica*, reacción que si bien no tiene

mayor aplicación en el caso de pinturas y revestimientos es de importancia considerable en lo que respecta a adhesivos, piezas moldeadas y usos estructurales. La reacción de polimerización difiere de las citadas precedentemente pues involucra homopolimerización por reacción de grupos epoxídicos entre sí, como así también reacciones entre grupos epoxídicos e hidroxilos.

Las resinas epoxídicas se presentan con diferente estado físico según su peso molecular, pudiendo variar desde un líquido, que es fundamentalmente un diepóxido con mínima cantidad de grupos hidroxilo libres, a productos sólidos con diversa longitud de cadena y con grupos hidroxilo disponibles para las reacciones de entrecruzamiento.

Las resinas líquidas se emplean en las formulaciones tipo sin solvente mientras que las sólidas se usan en la formulación de pinturas con solvente, variando su peso molecular entre 450-600 (para curado con poliamidas), 950-1000 (para elaboración de ésteres) y 2000-4000 (para curado por horneado). La solubilidad decrece con el aumento del peso molecular, empleándose como disolventes compuestos polares (como cetonas de alto peso molecular y ésteres) y admitiendo como diluyentes variadas proporciones de hidrocarburos clorados o aromáticos.

Las resinas epoxídicas son compatibles con las de urea-formaldehído y algo menos con las de melamina-formaldehído; con una gran variedad de resinas fenólicas; con resinas vinílicas y con ciertas resinas acrílicas. Todo ello permite al formulador obtener productos de las características más diversas.

Falta finalmente hacer referencia al hecho de que estos materiales, por pertenecer al grupo de pinturas denominadas convertibles, se comercializan en dos envases, uno con la base epoxídica (resina epoxídica, pigmentos, aditivos y parte de los disolventes) y otro con el endurecedor o agente de "curado". Ambos componentes se mezclan en el momento de su empleo en la proporción indicada por el fabricante a fin de lograr, luego de la aplicación, una película de determinadas características. El "pot life" de la mezcla dependerá de la formulación propiamente dicha, del contenido de materiales no volátiles, de los disolventes utilizados y de la proporción del agente de "curado". Cuanto más rápidamente se produce la reacción entre ambos componentes, menor es la vida útil de la mezcla, la que puede variar, normalmente, entre 2 y 8 horas, aunque puede llegarse en algunos casos a 12-18 horas. Este aspecto no tiene mayor significación práctica pues normalmente se prepara la mezcla para una jornada de trabajo.

En los últimos años las resinas epoxídicas han tenido importantes aplicaciones en la elaboración de pinturas en polvo, en productos para electrodeposición y en pinturas dispersables en agua.

Otra alternativa son las pinturas epoxi-coaltar y las epoxi-bituminosas, denominadas así según se empleen en su manufactura

TABLA III
RESISTENCIA A AGENTES QUIMICOS Y DISOLVENTES DE UNA CUBIERTA EPOXIDICA (INMERSION)
(TEMPERATURA AMBIENTE)

AGENTE QUIMICO	CURADO CON AMINAS	CURADO CON AMIDAS	EPOXY-SILICONA	EPOXY-FENOLICA
ACIDOS MINERALES.....	B	MB	B	MB
ALCALIS.....	B	MB	B	MB
AGUA.....	B	MB	MB	MB
SOLUCIONES SALINAS.....	MB	MB	MB	MB
HIDROCARBUROS AROMATICOS.....	MB	R	B	MB
HIDROCARBUROS ALIFATICOS.....	MB	B	MB	MB
DISOLVENTES OXIGENADOS.....	R	R	R	B
MEJOR CARACTERISTICA.....	MUY RESISTENTE A AGENTES QUIMICOS	RESISTENTE A AGUA Y ALCALIS	BUENA EN GENERAL	RESISTENTE A AGENTES QUIMICOS Y DISOLVENTES
PEOR CARACTERISTICA.....	EN TODOS LOS TIPOS, DIFICULTAD PARA EL REPINTADO (POBRE ADHESION)			

REFERENCIAS - MB MUY BUENA
B BUENA
R REGULAR

cortes de alquitrán de hulla o de petróleo. El mecanismo de curado también involucra el empleo de aminas, reaccionando éstas con los grupos epoxídicos de la resina incorporada. Podría ocurrir también una reacción que involucre grupos hidroxilo o metilol del coaltar con grupos hidroxilo de la resina epoxídica, favoreciendo así el entrecruzamiento, lo que explicaría la mayor resistencia de estos productos con respecto a los que emplean derivados del petróleo.

Finalmente, en formulaciones en que se emplean conjuntamente resinas epoxídicas y siliconas o resinas epoxídicas y fenólicas, se logra también buena resistencia química y a disolventes (Tabla III).

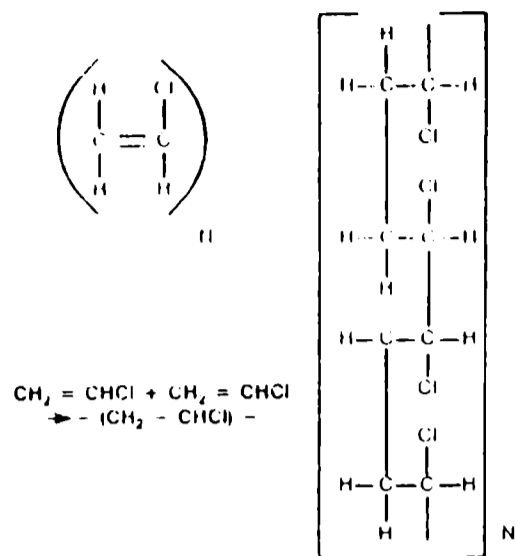
En los últimos dos años, el CIDEPINT ha contribuido, interactuando con diversos usuarios y fabricantes, al desarrollo de pinturas epoxídicas para diversos usos: productos de protección temporaria ("shop-primers", "zinc-rich-primers"), pinturas de fondo pigmentadas con minio o con cromato básico de cinc, imprimaciones resistentes a agentes químicos, pinturas de terminación a base de dióxido de titanio rutilo o de óxido de hierro micáceo, pinturas epoxi-bituminosas resistentes a agentes químicos o resistentes al calor, revestimientos epoxídicos antirruído (tipo sin solvente), revestimientos epoxídicos antideslizantes resistentes a agentes químicos, abrasión e impacto, etc.

PINTURAS VINILICAS DE BAJO Y ALTO ESPESOR

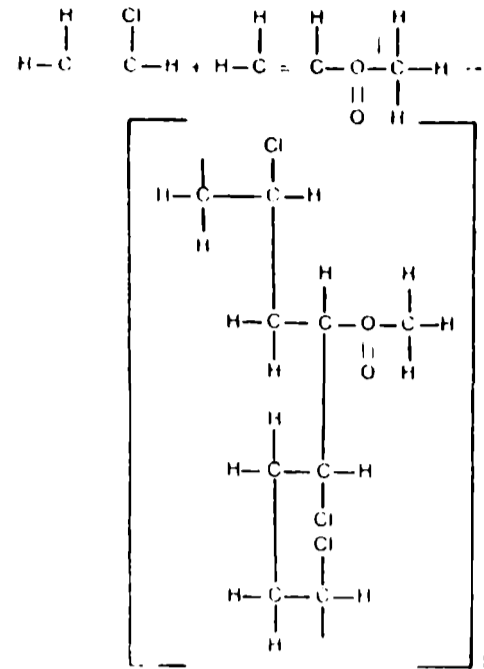
Los polímeros vinílicos son compuestos macromoleculares obtenidos por polimerización por adición de monómeros que poseen en su estructura el radical vinilo ($-\text{CH}=\text{CH}_2-$), grupo funcional que aparece en el etileno, butadieno, cloruro de vinilo, acetato de vinilo, alcohol vinílico, acetales vinílicos, etc.¹²⁻¹⁶.

Los productos usualmente comercializados se obtienen fundamentalmente por polimerización de cloruro y/o acetato de vinilo. Los productos finales de las reacciones de polimerización del cloruro de vinilo y de copolimerización de cloruro y acetato de vinilo.

La polimerización puede ser graduada a fin de obtener un producto final de peso molecular adecuado, soluble en disolventes, y apto para ser empleado como ligante en la elaboración de pinturas (el PVC de alto peso molecular no cumple con esa condición). Para pinturas se emplean resinas de peso molecular medio (en las pinturas vinílicas tipo bajo espesor) y bajo (pinturas vinílicas tipo alto espesor para aplicación a soplete sin aire comprimido). En algunos casos se efectúa una hidrólisis parcial de la resina para dar a la misma mayor polaridad y mejor adhesión sobre sustratos metá-



Polimerización del cloruro de vinilo: formación de cloruro de polivinilo



Copolimerización de cloruro y acetato de vinilo

licos.

Las pinturas vinílicas son de tipo no convertible, como las de caucho clorado ya tratadas, es decir que el secado se produce por evaporación de los disolventes, sin que tenga lugar transformación química alguna. Por ese motivo, si bien estas pinturas exhiben una importante resistencia a agentes químicos, se disuelven en contacto con ciertos disolventes.

La elección de los disolventes a emplear en las formulaciones es un aspecto importante a tener en cuenta, ya que en función de las resinas utilizadas y de los disolventes seleccionados los productos obtenidos podrán ser aplicados con pincel o con soplete, y dentro de esta última alternativa utilizarse el soplete con aire o sin aire comprimido.

Se debe cuidar de utilizar, dentro de las sustancias que tienen adecuado poder de disolución, aquellas con velocidad de evaporación lo más lenta posible, para permitir una correcta formación de la película, pero no tan lentos como para que se produzcan "choreaduras" o corrimientos cuando se aplican sobre superficies verticales.

Buenas propiedades disolventes permiten elevar el contenido de sólidos de las formulaciones y obtener así un mayor espesor de película seca.

El disolvente no debe quedar retenido en la película al completarse el proceso de secado, ya que si ello ocurre se puede favorecer el amollado, puede haber una disminución de la resistencia química con la consiguiente reducción de la eficiencia del producto, y obtenerse una película blanda y de baja resistencia a la a-

abrasión.

Los disolventes más adecuados son ciertas cetonas de alto peso molecular (metil-etil, metil-isobutil y metil-isoamil cetona) y algunos ésteres. Como diluyentes pueden utilizarse hidrocarburos aromáticos (tolueno y/o xileno) y el empleo de éstos es aconsejable pues retardan el secado, mejoran la pintabilidad y permiten obtener una película más uniforme.

Agentes tixotrópicos como el aceite de ricino deshidratado o el Aerosil se emplean como aditivos en formulaciones de tipo "high-build", proporcionando las características de falso cuerpo que permiten lograr una película de 80-120 μm por mano, mientras que con las formulaciones normales se obtiene un "film" de 25-30 μm .

Como las resinas no sufren ninguna transformación durante el secado, la película obtenida adquiere rápidamente las propiedades de dureza, resistencia al agua, resistencia a agentes químicos y a la intemperie que caracteriza a la materia prima seleccionada para la formulación.

Una flexibilidad adecuada se logra también en este caso mediante el empleo de plastificantes (p. ej. fosfato de tricresilo) y la adhesión del sistema vinílico al sustrato metálico se mejora por arenado o granallado del mismo y mediante el uso de imprimaciones reactivas, formuladas en base a una resina de polivinil butiral, de mayor polaridad que las que se emplean para las capas de fondo y de terminación.

Las características fundamentales de una película vinílica se resumen en la Tabla IV. Su mayor aptitud se relaciona con la prevención contra la corrosión atmosférica y estructuras sumergidas en agua común o en agua de mar; por ese motivo se las recomienda para la protección del acero estructural expuesto a la intemperie en ambientes industriales y marinos (plataformas "off-shore", superestructura y casco de embarcaciones, etc.). Considerando este aspecto, los productos obtenidos son más confiables que los elaborados con caucho clorado, resinas epoxídicas y poliuretano. Son de fácil repintado.

En cambio, su resistencia a agentes químicos, para exposición continua, hace que en general las pinturas vinílicas no sean aconsejables para ese fin.

Teniendo en cuenta la inercia química de estas resinas, prácticamente todos los pigmentos pueden ser utilizados en las formulaciones. Para capas de fondo anticorrosivas es usual emplear minio o tetroxicromato de cinc; las capas de terminación pueden obtenerse en los colores más variados, lo que permite aunar en una misma pintura propiedades protectoras y decorativas. Desde este último punto de vista debe tenerse en cuenta que el pigmento (por sus características intrínsecas de resistencia química y a la luz) sea compatible con las condiciones de servicio previstas.

Para terminar es importante señalar que en el caso de los "wash-

TABLA IV
RESISTENCIA A AGENTES QUÍMICOS DE UNA PELÍCULA VINÍLICA
(TEMPERATURA AMBIENTE)

AGENTE QUÍMICO	RESISTENCIA	AGENTE QUÍMICO	RESISTENCIA
ACIDOS MINERALES			
SULFURICO DILUIDO (10 %)	B	HIDROXIDO DE SODIO DILUIDO	B
SULFURICO CONCENTRADO	M	HIDROXIDO DE SODIO CONCENTRADO	R
CLORHIDRICO DILUIDO (10 %)	B	HIDROXIDO DE AMONIO DILUIDO	B
CLORHIDRICO CONCENTRADO	R	HIDROXIDO DE AMONIO CONCENTRADO	R
NITRICO DILUIDO (10 %)	B	CARBONATO DE SODIO	B
NITRICO CONCENTRADO	M	AGENTES OXIDANTES	
FOSFORICO DILUIDO (10 %)	B	PEROXIDO DE HIDROGENO	R
FOSFORICO CONCENTRADO	B	HIPOCLORITO DE SODIO	R
ACIDOS ORGANICOS			
ACETICO 20 %	M	DICROMATO DE POTASIO	R
ACIDOS GRASOS NO SATURADOS	M	SALES	
ACIDOS GRASOS SATURADOS	B	EN GENERAL	B
AGUA			
CORRIENTE	B	DISOLVENTES	
DESTILADA	B	HIDROCARBUROS ALIFATICOS	B
DE MAR	B	HIDROCARBUROS AROMATICOS Y CLORADOS	M
REFERENCIAS - B BUENA			
R REGULAR			
M MALLA			
		ETERES Y ESTERES	M
		CETONAS	M

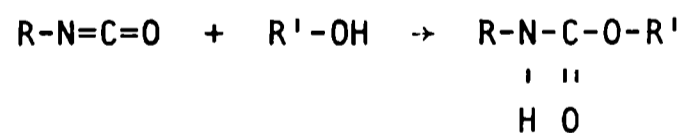
primers" ya citados, una característica fundamental: reaccionan químicamente con el metal de base (acero) con formación de una capa microcristalina compleja (resina-cromato-fosfato-metal), firmemente adherida. Esta película, de muy poco espesor (10 μm) protege fundamentalmente pasivando el metal, lo cual contribuye a prevenir los fenómenos de corrosión. Esta sustancia tiene además una razonable compatibilidad con las superficies húmedas, lo cual facilita las operaciones de pintado en los lugares donde las condiciones ambientales no son satisfactorias. Además, por su baja viscosidad, penetra en los poros, cavidades e irregularidades del metal, lo que hace que la reacción química citada se produzca en la totalidad de la superficie. Estas imprimaciones reactivas son compatibles no sólo con sistemas vinílicos sino también con caucho clorado, pinturas epoxídicas, fenólicas, etc., incrementando el poder protector de las mismas.

También en relación con este tipo de pinturas el CIDEPINT ha realizado numerosos desarrollos, fundamentalmente en lo relativo a la protección de carena y línea de flotación de embarcaciones.

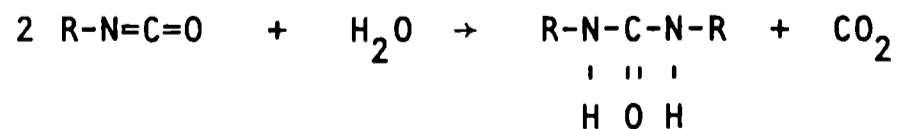
PINTURAS POLIURETANICAS

Las pinturas poliuretánicas (poliisocianatos) se caracterizan por la presencia en su molécula del grupo $-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-$, pudiendo contener además otros grupos funcionales. Los poliuretanos se emplean no sólo como cubiertas protectoras contra la corrosión sino también para el recubrimiento de pisos, elaboración de adhesivos, etc.¹⁷⁻¹⁸.

Durante la formación y curado de los poliuretanos tienen lugar diversas reacciones químicas. El proceso se inicia a partir del grupo hidroxilo de un poliéter, poliéster o alcohol polihídrico, y un grupo isocianato:

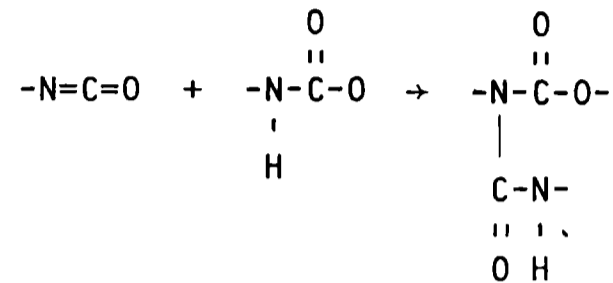


El polímero se obtiene empleando isocianatos difuncionales y polifuncionales y compuestos con grupos hidroxilo terminales. Mediante una adecuada selección de los reactivos se puede llegar a un grado de polimerización y entrecruzamiento elevados, lo que se traduce en resistencia de la película a diversos agentes y alta dureza. En una etapa posterior los grupos isocianato reaccionan con agua:

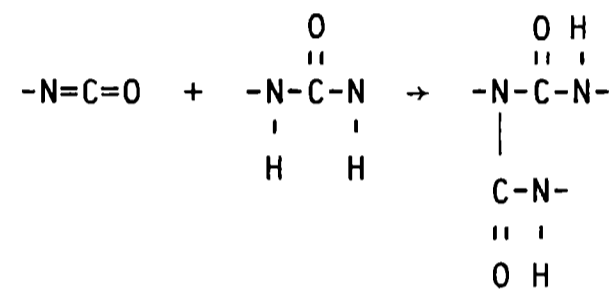


lo que corresponde al mecanismo de curado (formación de una urea sustituida) de todos los productos uretánicos que se comercializan en forma de dos envases.

La citada reacción es la que *corresponde a la formación de polímero lineal*. En la práctica, el *entrecruzamiento* se logra por dos caminos: por el uso de polioles (p. ej. trioles) o bien haciendo reaccionar grupos isocianato terminales del polímero con uniones uretano:

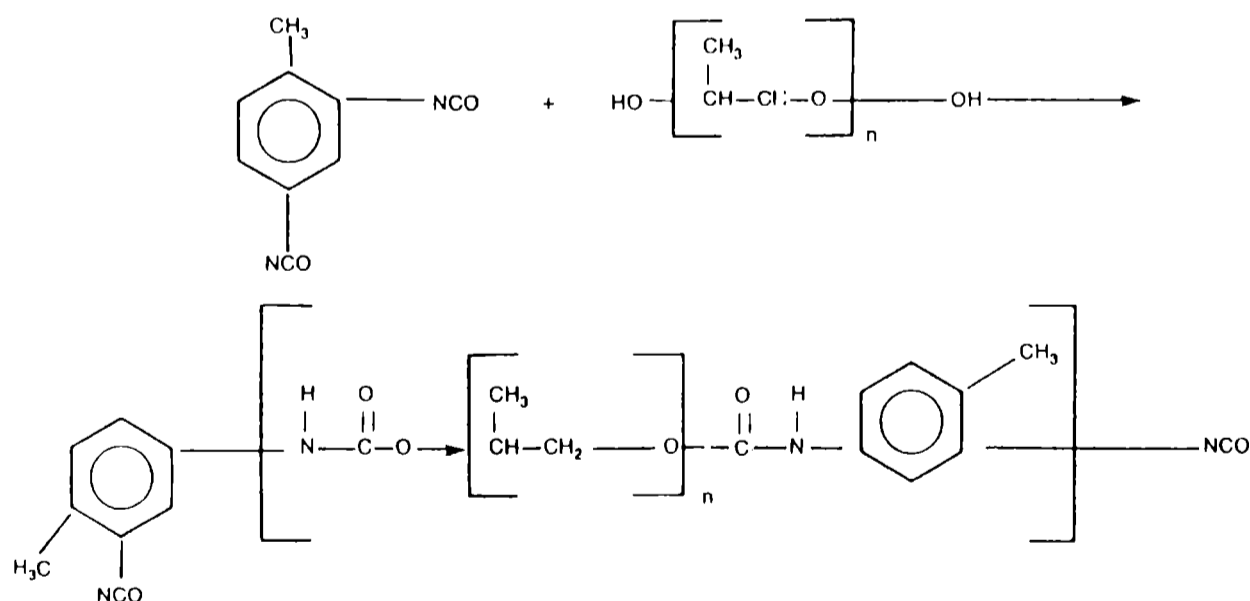


o la reacción del isocianato con grupos urea:



Las expuestas precedentemente son *reacciones que ocurren a temperatura ambiente y que se aceleran por horneado*.

La formación de un poliuretano con grupos isocianato libres quedaría resumida en las ecuaciones siguientes:



ASTM clasifica los poliuretanos de acuerdo con el tipo de curado:

a) *Modificados con aceites*. Se obtienen por reacción de isocianatos con productos de alcoholisis de aceites secantes; secan por oxidación al aire, por la presencia de una estructura no saturada en la molécula que se introduce. No son aconsejables para exposición al agua, a agentes químicos y a disolventes; tienen buena resistencia a la acción de agentes climáticos y la película es de fácil repintado.

b) *De curado por vía húmeda*. Se trata de isocianatos polimerizados por medio de dioles o trioles (poliéteres, alcoholes polihídricos) y que tienen un grupo isocianato terminal que reacciona con la humedad ambiente, produciéndose así la polimerización. Si bien la resistencia al agua y a la intemperie resultan satisfactorias, no se aconseja su utilización frente a reactivos químicos. Tienen una razonable resistencia a disolventes alifáticos y aromáticos y buena resistencia al impacto y abrasión.

c) *Productos de bloqueo (blocked isocyanates)*. El aducto es bloqueado por reacción con ciertos polioles, siendo reactivo a temperatura ambiente; se lo comercializa en un solo envase. La película tiene características de resistencia similares a las del tipo anterior.

d) *De dos componentes*. Se hace reaccionar los isocianatos con polioles de bajo peso molecular, para formar aductos; se tiene así uno de los componentes del sistema. Como segundo componente, envasado separadamente, se utiliza otro poliol. Tiene mayor resistencia al agua, a los disolventes (incluyendo los oxigenados), a la temperatura (hasta 120°C), a la intemperie, elevada dureza, resistencia al impacto, a la abrasión y a agentes químicos. Tanto en este caso como en los dos tipos anteriores, el repintado es difícil, siendo necesario someter la capa existente a un cuidadoso procedimiento de abrasión (con empleo de papel de lija o esmeril) a fin de obtener rugosidad adecuada y facilitar así el anclaje de la nueva mano aplicada.

En la Tabla V se indican las características de resistencia de películas poliuretánicas a diversos agentes.

Los *disolventes* utilizados en las formulaciones poliuretánicas cumplen no sólo con el requisito de ser el medio de disolución del polímero, sino que constituyen también el medio de reacción. La selección se hace teniendo en cuenta la estabilidad del producto durante el almacenamiento y la velocidad de evaporación. Deben estar exentos de grupos hidrógeno reactivos capaces de actuar frente a los isocianatos y su eficiencia se mide en equivalentes de isocianato, es decir el peso en gramos de disolvente que se combina con un gramo equivalente de isocianato. El acetato de etilo, de butilo y de cellosolve son los más adecuados y tienen valores bastante similares de equivalente en isocianato. La metil-etil-cetona y la metil-isobutil-cetona son aceptables. En el caso del tolueno y xileno, se duplican los valores de equivalente en isocianato, por lo que sólo se los utiliza en pequeña proporción, como diluyentes.

Los *pigmentos* empleados no deben reaccionar químicamente con los isocianatos y además deben ser resistentes al agua, ácidos, álcalis

TABLA V
RESISTENCIA DE PELICULAS POLIURETANICAS A DIVERSOS AGENTES

RESISTENCIA A	TIPO MODIFICADO CON ACEITE	CURADO POR VIA HUMEDA	BLOQUEO	DOS COMPONENTES
AGUA.....	R	B	B	B
ACIDOS MINERALES.....	M	R	R	R
ALCALIS.....	M	R	R	R
SOLUCIONES SALINAS.....	R	R	R	R
DISOLVENTES:				
HIDROCARBUROS ALIFATICOS.....	R	B	B	B
HIDROCARBUROS AROMATICOS.....	R	B	B	R
OXIGENADOS.....	M	R	R	B
CALOR, TEMPERATURA MAXIMA.....	100°C	120°C	120°C	120°C
INTEMPERIE.....	B*	B*	B*	B*
ABRASION.....	M	B	B	B
IMPACTO.....	M	B	B	B
REPINTADO.....	R	M**	M**	M**

REFERENCIAS - B BUENA
R REGULAR
M MALA
* AMARILLEO
** EXIGE TRATAMIENTO DE LA SUPERFICIE CON ABRASIVOS

y calor. Teniendo en cuenta las características de reactividad de los poliuretanos frente al agua, las resinas deben ser sometidas a secado antes de su empleo en las formulaciones.

Los extendedores, como barita, tiza y diatomea silícea, refuerzan la película y aumentan su resistencia dieléctrica. Los pigmentos blancos (dióxido de titanio, óxido de cinc) con un tamaño de partícula entre 0,15 y 0,20 μm aumentan la reflexión de la luz visible y particularmente la de la fracción ultravioleta, disminuyendo así la posibilidad de deterioro de la película expuesta al exterior. Entre los pigmentos de color, los más empleados son los óxidos de hierro naturales y artificiales, los amarillos y rojos de cadmio, el óxido de cromo verde, y también algunos pigmentos orgánicos resistentes a la luz y a agentes químicos.

Es conveniente la incorporación de *aditivos antioxidantes* y de *absorbedores de ultravioleta* con el objeto de aumentar la resistencia a la intemperie, ya que la energía radiante, conjuntamente con el calor, humedad y oxígeno, son los factores que provocan el deterioro de los polímeros orgánicos. En el caso particular de los poliuretanos se recomiendan derivados de la benzofenona mono y tri sustituidos, hidroxifenilbenzotriazoles, etc., en una proporción del 2 % con respecto a los sólidos del polímero.

En las formulaciones pueden incorporarse sustancias destinadas a mejorar las condiciones de flujo (*aditivos tixotrópicos*) a fin de aumentar la capacidad de nivelación de la película y eliminar marcas de pincel. También es conveniente la utilización de estas sustancias para controlar el escurrimiento o "sagging" cuando se aplican capas de alto espesor en superficies verticales.

Los poliuretanos, tanto de uno como de dos envases, pueden ser también formulados incorporándoles alquitrán de hulla, como ya se indicó anteriormente para el caso de las resinas de caucho clorado y epoxídicas. Se logran así películas de hasta 300 μm , con buena existencia al corrimiento. En este caso particular, los "tar pitch" utilizados deben estar completamente exentos de agua²⁰.

Las formulaciones de terminación (esmaltes poliuretánicos) tienen las características de alto brillo de las resinas utilizadas. Cuando se quiere reducir este brillo, particularmente en el caso de los productos para capas intermedias (a fin de mejorar la adhesión o con fines decorativos) se incorporan *agentes mateantes*, tales como estearato de aluminio, diatomea silícea o sílice finamente dividida.

En dos oportunidades, y a solicitud de un usuario, el CIDE-PINT ha contribuido, mediante la preparación de especificaciones, al desarrollo de productos poliuretánicos para la protección de una estructura de hormigón de una planta de tratamiento de agua (cloración).

ASPECTOS COMPLEMENTARIOS

En la actualidad, productos elaborados a base de las resinas mencionadas precedentemente dominan el panorama de la protección en medios de alta agresividad y satisfacen no sólo las exigencias de durabilidad y efecto barrera, sino que en muchos casos permiten formular pinturas con excelentes propiedades decorativas. Secan rápidamente, lo que facilita la aplicación de manos sucesivas, adquiriendo la película en lapsos breves (salvo en el caso de las epoxídicas, que requieren siete días de curado) características de dureza y resistencia que permiten el rápido manipuleo de los materiales así protegidos.

Sin embargo, los resultados en servicio no dependerán sólo de las propiedades del producto utilizado, ya que también juegan otros factores que deben ser tenidos en cuenta por los usuarios.

En primer término se debe considerar lo relacionado con las *condiciones ambientales existentes en el momento de la aplicación*, es decir la temperatura ambiente, humedad relativa, agentes químicos que puedan estar presentes y contaminación biológica.

En segundo lugar se deberá *llevar el sustrato metálico a un adecuado grado de limpieza*, para aprovechar al máximo las posibilidades que brinda la formulación elegida. El grado de complejidad del tratamiento dependerá del estado de la superficie a pintar (grado de ataque) y del metal involucrado (acero, aluminio, galvanizado), siendo necesario diferenciar entre preparación y pretratamiento²¹. En el primer caso se hace referencia exclusivamente a la limpieza que se realiza para quitar del sustrato óxidos, grasas, aceites, partículas de polvo, sales, etc., por métodos tanto físicos como químicos. El uso de pretratamientos implica introducir cambios químicos de variada complejidad y naturaleza. Ambos aspectos no se excluyen sino que se complementan, es decir que un sistema protector anticorrosivo podrá aplicarse directamente después del arenado o granallado (es decir sobre el metal limpio y rugoso) o emplear previamente una imprimación reactiva o "wash-primer".

Cuanto más se acerca la superficie de base a una condición ideal de limpieza (Sa 3 de la Escala Sueca SIS 05 59 00-1967) tanto mayor será la durabilidad y protección que brinde el recubrimiento. De esta manera queda compensada la mayor inversión inicial, que oscilará entre el 15 y el 40 % del costo total de la operación de pintado.

La acción del material abrasivo aplicado por "chorreado" proporciona superficies más o menos rugosas, es decir con un perfil de diferente magnitud, que dependerá de las condiciones iniciales de la superficie, del tipo de abrasivo utilizado y de la intensi-

dad del tratamiento (tiempo, distancia, ángulo de incidencia y presión). Se deberá lograr la rugosidad mínima compatible con una buena limpieza y que asegure el correcto anclaje de la pintura a aplicar. Valores excesivos implicarán la necesidad de mayores espesores de película y en consecuencia mayor consumo de pintura. Valores de R_t (mayor distancia entre el pico más alto y el valle más profundo, no necesariamente consecutivos) del orden de 40-50 μm son los aconsejables en la mayor parte de los casos que se presentan en la práctica.

El tercer aspecto es la *forma de aplicación de las pinturas*, es decir el conjunto de operaciones que se realizan para llevar la pintura al estado de película. Esta operación²² implica un consumo de energía en forma de trabajo manual (pincel o rodillo), uso de aire comprimido (soplete convencional) o funcionamiento de una bomba neumática (soplete sin aire o "airless spray"). La selección del método más adecuado es función de las características particulares de cada producto. Si bien la mayoría de los materiales considerados puede ser aplicado por cualquiera de los procedimientos enunciados precedentemente, las pinturas vinílicas, por ejemplo, sólo proporcionan superficies uniformes por sopleteado. Además, este método es recomendable para cualquier tipo de pintura cuando se trata de recubrir superficies muy grandes o de características muy complejas.

Otro factor es la *calidad de la mano de obra de aplicación*, ya que de ella depende lograr una película de espesor uniforme y sin corrimientos o irregularidades, fallas éstas que podrían reducir la vida útil del sistema utilizado.

Para terminar es conveniente resaltar la importancia del *diseño de especificaciones modernas y adaptadas a las características operativas de la estructura, planta, equipo o pieza considerada*. Las especificaciones deberán estar formuladas de manera que permitan descartar rápidamente los productos mal formulados. Deberán tener en cuenta las materias primas existentes en cada país, a fin de reducir al mínimo las necesidades de importación, y la existencia de industrias con alta tecnología capaces de llevar a cabo los respectivos desarrollos y deberán definir claramente los *espesores de película seca* de cada uno de los productos a aplicar.

BIBLIOGRAFIA

(1) Rascio, V.- La problemática de la protección anticorrosiva del acero por medio de pinturas. Rev. Iberoamericana de Corrosión y

Protección, 16 (6), 347-355 (1985).

- (2) Paul S.- Surface coatings, Science and Technology, 248-260. J. Wiley & Sons, New York, EE.UU. (1985).
- (3) Parker, E. H.- J. Paint Technology, 38 (497), 357-364 (1966).
- (4) Parker, E. H.- Chlorinated rubber; en: "Treatise on Coatings", Ed. Myers & Long, Vol. 1, Part 1, 129-210. M. Dekker, New York, EE.UU., 1967.
- (5) Rascio, V., Giúdice, C. A. y Benítez, J. C.- Journal Oil Col. Chem. Assoc., 65, 148-154 (1982).
- (6) Oil and Colour Chemists.Association.- Paint Technology Manuals, Part 1, Non convertible coatings. Chapman and Hall, Londres, G. Bretaña, 1969.
- (7) Giúdice, C. A., Benítez, J. C., del Amo, B. y Rascio, V.- CIDE-PINT-Anales, 2/1986, 23-40.
- (8) Allen, R. A.- Epoxy resins. Fed. Series on Paint Technology,; Philadelphia, EE.UU. (1972).
- (9) Munger, C. G.- Corrosion prevention by protective coatings. NACE Publication, Houston, Texas, EE.UU. (1984).
- (10) Somerville, G. R.- Epoxy resin coatings. En: "Treatise on Coatings" (Ed. Myers & Long), Vol. 1, Part 1, 225-264. M. Dekker, New York, EE.UU. (1967).
- (11) Paul S.- Epoxy resins. En: Surface Coatings, Science and Technology. J. Wiley & Sons, New York, EE. UU., 217-247 (1985).
- (12) Rascio, V.- Pinturas vinílicas para carena y línea de flotación. Navitecnia, marzo-abril, 69-80 (1969).
- (13) Rascio, V. y Caprari, J. J.- Pinturas anticorrosivas para la protección de carenas de barcos. II. Sistemas oleorresinosos y vinílicos para línea de flotación. LEMIT, serie II, nº4, 111-152 (1969).
- (14) Steel Structures Painting Council.- Steel Structures painting manual. I, 160-1978 (1966).
- (15) NACE Publication 6H177.- Vinyl coatings for resistance to atmospheric corrosion. December (1977).
- (16) Federation of Societies for Paint Technology. Vinyl resins. Unit 19th, Federation Series on Coatings Technology, Filadelfia, EE.UU. (1972).
- (17) Damussis, A. y Frisch K. C.- Urethane coatings. En "Treatise on Coatings (Ed. Myers & Long), Vol. 1, Part 1, 453-516. M. Dekker, New York, EE.UU. (1967).
- (18) Wicks, Z. W.- Progress in Organic Coatings, 9, 3-28 (1981).

- (¹⁹) Caprari, J. J., Rodríguez Presa, H., del Amo, B., Lasquibar, C.-
J. Oil Col. Chem. Assoc., 66 (1), 6-11 (1983).
- (²⁰) Field, L. E.- J. Oil Col. Chem. Assoc., 67 (2), 44-47 (1984).
- (²¹) Caprari, J. J.- Manual ECOMAR de Preparación y Pretratamiento
de Superficies Metálicas para Pintar. SENID, Buenos Aires,
(1981).
- (²²) Caprari, J. J., Rascio, V.- Aplicación de Pinturas. En: Manual
ECOMAR de Corrosión y Protección, SENID, Buenos Aires (1981).

**ESTUDIO REOLOGICO PARA EVALUAR LA RESISTENCIA
AL ESCURRIMIENTO (SAGGING) DE PELICULAS
DE PINTURAS TIXOTROPICAS ***

C. A. Giúdice, B. del Amo*** y V. Rascio******

- * Trabajo presentado al II Congreso Iberoamericano de Corrosión Y Protección, Maracaibo, Venezuela, Noviembre 1986.**
- ** Miembro de la Carrera del Investigador Científico del CONICET y Responsable del Area Planta Piloto del CIDEPINT.**
- *** Miembro de la Carrera del Investigador Científico del CONICET.**
- **** Director del CIDEPINT; Miembro de la Carrera del Investigador Científico del CONICET, del Comité International Permanent pour la Recherche sur la Préservation des Matériaux en Milieu Marin y de la Society for Underwater Technology.**

SUMMARY*

The rheology brings a knowledge about some paint characteristics connected with brushing, rolling or spraying, levelling and sagging.

This paper is related to the results of some experiences made for evaluating the shear stress involved in sagging phenomena and the thixotropic structure build up at rest on a series of high build chlorinated rubber anticorrosive paints formulated with different castor oil contents.

The research was carried out by means of a procedure proposed by the authors, which was carefully described. The paints were rheologically examined by applying firstly a high breakdown shear rate and finally recording, after several rest times for allowing the rebuilding of the thixotropic structure, the maximum shear stress at sag shear rates.

It can be seen that the samples with higher breakdown shear rate showed lesser shear stress for all sag shear rates and rest times selected.

Besides, it was observed that the shear stress and the build up at rest of the experimental samples increased according to the thixotropic agent addition. This permitted the obtention of high dry film thicknesses.

Additional technological tests were performed to confirm the rheological results.

Full agreement was observed between the results given by both trials.

* Giúdice, C. A., del Amo, B. y Rascio, V.- Rheological study for sag resistance evaluation of thixotropic paint films. CIDEPINT-Anales, 59 (1987).

INTRODUCCION

La reología es la ciencia que estudia el flujo y la deformación de la materia.

Una representación adecuada para definir los parámetros reológicos correspondientes a una pintura líquida aplicada sobre una superficie, estaría constituida por una masa rectangular, formada por múltiples capas superpuestas que conforman un modelo geométrico, y donde la lámina superior puede moverse mientras la inferior permanece fija.

Si una fuerza F actúa sobre la lámina superior de área A , arrastrándola con una velocidad V a lo largo del eje de abscisas, la tracción ejercida sobre toda la superficie se denomina esfuerzo de corte:

$$\tau = F/A \text{ (dinas.cm}^{-2}\text{)}$$

Apenas comienza el movimiento en la capa superior, debido a la acción del esfuerzo de corte, éste se transmite a la que está debajo y así sucesivamente a todas las capas que constituyen la masa de líquido (y), hasta llegar a la base, que se mantiene fija.

La velocidad específica de deformación está definida por:

$$\gamma \text{ (s}^{-1}\text{)} = V \text{ (cm.s}^{-1}\text{)} / y \text{ (cm)}$$

El coeficiente de viscosidad surge de la relación entre el esfuerzo y la velocidad de corte. Usando el sistema c.g.s., resulta:

$$\eta \text{ (poise)} = \tau \text{ (dinas.cm}^{-2}\text{)} / \gamma \text{ (s}^{-1}\text{)}$$

Los fluidos se pueden clasificar en newtonianos y no newtonianos. El coeficiente de viscosidad, a una temperatura y presión dadas, es una constante para los primeros, mientras que para los segundos depende del esfuerzo de corte aplicado, de la velocidad a la cual se realizó la deformación o del tiempo de aplicación del esfuerzo.

Entre los fluidos que presentan una dependencia de su viscosidad con el tiempo de acción del esfuerzo de corte aplicado se encuentran los tixotrópicos. En ellos la pérdida de estructura es temporal y dependiente del tiempo; cuando se interrumpe el esfuerzo y el tiempo de recuperación es suficientemente grande, el sistema retorna a su estado original.

Un completo conocimiento de la reología y sus aplicaciones es de fundamental importancia para comprender ciertos aspectos vinculados con el empleo de las pinturas¹:

- a) Durante el estacionamiento (almacenamiento) que tiene lugar después de la elaboración, etapa en la que tiende a ocurrir la sedimentación del pigmento, están involucradas muy bajas velocidades de corte.
- b) Durante el pintado con pincel, rodillo o soplete se ejercen sobre ellas altas velocidades de corte.
- c) Inmediatamente después de la aplicación sobre un sustrato y previo a la conversión en una película sólida, etapa en la que se produce nivelación o en la que por acción de la gravedad puede sufrir escurrimiento, cortinado o "sagging", nuevamente están sujetas a muy bajas velocidades de corte.

De lo expuesto precedentemente se puede inducir que la reología permite acceder al conocimiento de diferentes propiedades, con el objeto de alcanzar determinadas características en productos en desarrollo o bien en aquéllos cuya eficacia es conocida pero que deben ser optimizados en función de las diversas variables a tener en cuenta durante la aplicación (método empleado, temperatura ambiente, espesor de película a obtener, etc.).

Los estudios reológicos permiten además establecer la influencia que ejercen sobre la viscosidad los distintos componentes y la relación en que los mismos se deben encontrar en la formulación, como así también seleccionar las condiciones de aplicación más adecuadas para que la película de pintura exhiba un aspecto satisfactorio (buena nivelación y mínimo escurrimiento, cortinado o "sagging"), compatible con el máximo espesor que sea posible aplicar por capa. De esta manera se reducen los costos de mano de obra (al reducir el número de capas de un sistema para un espesor dado) y en algunas oportunidades el lucro cesante (p. ej. inmovilización de una estructura, embarcación, pieza de un equipo, etc.).

Las pinturas de tipo alto espesor ("high-build systems"), destinadas a la protección en medios altamente agresivos (atmósfera marina o industrial, soluciones de ácidos, bases y sales), tienen gran importancia pues permiten lograr elevados espesores de película húmeda por mano (usualmente entre 100 y 200 μm) cuando están adecuadamente formuladas, ya que evitan los problemas de "sagging" ya mencionados.

El presente trabajo se refiere al resultado de una serie de experiencias realizadas a fin de evaluar el esfuerzo de corte involucrado en el fenómeno de "sagging" y su cinética de recuperación, referidos al caso de una serie de pinturas anticorrosivas de caucho clorado en cuya elaboración se empleó "castor oil" como agente tixotrópico.

Se describen separadamente los diversos aspectos experimentales involucrados, es decir lo relativo a composición y elaboración de las muestras estudiadas, y los ensayos reológicos efectuados sobre las mismas.

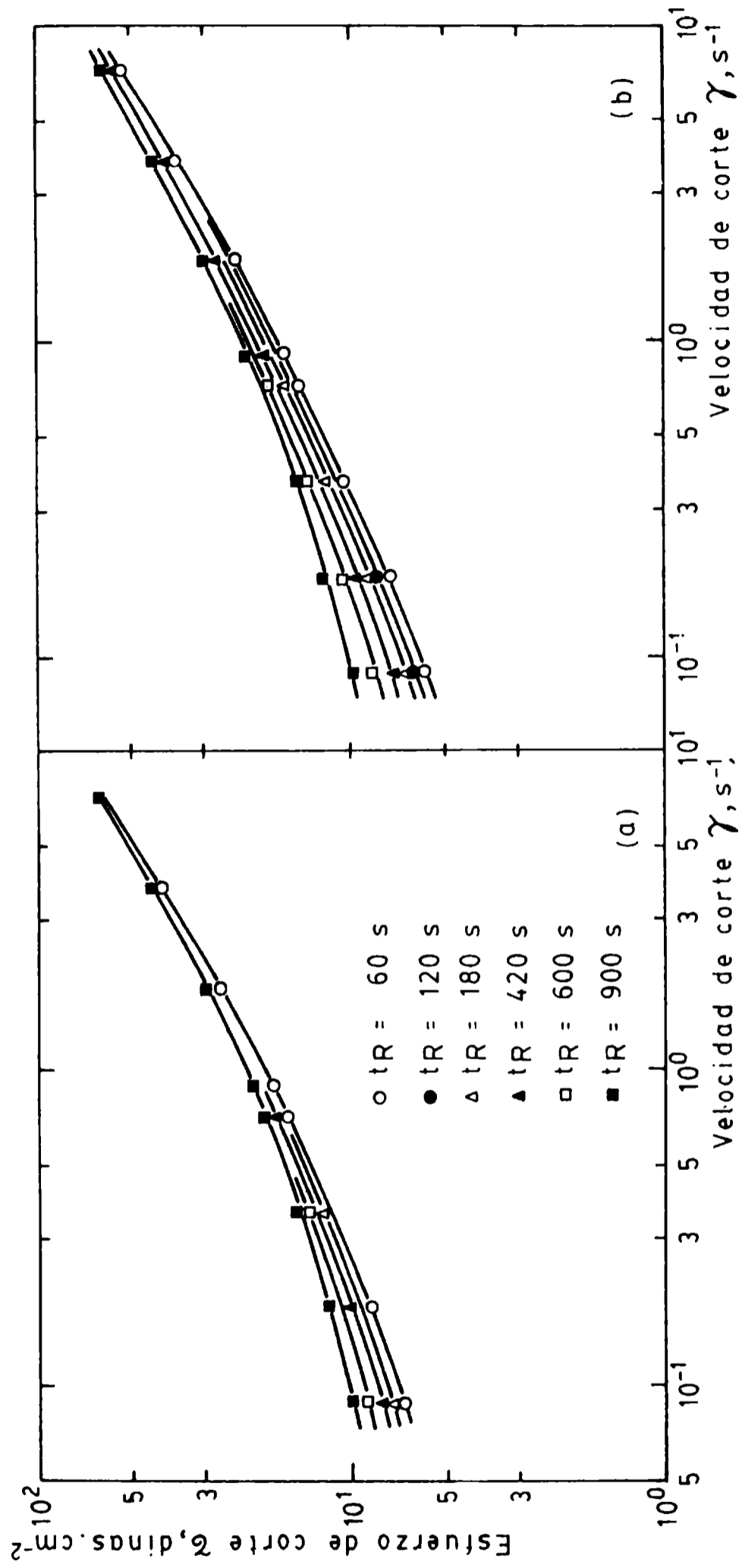


Figura 1.- Dependencia de τ vs $\dot{\gamma}$ en función de la perturbación previa,
 muestra A: a) $\dot{\gamma} = 5.10^2 \text{ s}^{-1}$; b) $\dot{\gamma} = 1.10^3 \text{ s}^{-1}$

PARTE EXPERIMENTAL

COMPOSICION Y PREPARACION DE LAS MUESTRAS

Se formularon tres muestras de pinturas anticorrosivas, pigmentadas con tetroxicromato de cinc, óxido férrico artificial (rojo) y sulfato de bario, con un vehículo constituido por caucho clorado grado 10 disuelto en xileno y Solvesso 100. Se emplearon como plastificantes parafinas cloradas 42 y 70 %.

Se utilizó como aditivo reológico aceite de ricino hidrogenado estabilizado ("castor oil"), el que se incorporó a la pintura en forma de gel, luego de finalizado el proceso de dispersión de los pigmentos.

Dicho gel fue preparado activando el aditivo en xileno (15 por ciento en peso), mediante la aplicación de un esfuerzo de corte, y trabajando a una temperatura de 40-45°C, hasta alcanzar una estructura coloidal estable. Para mantener la temperatura en el rango de valores mencionado se empleó una cuba de doble pared, por cuyo interior se hizo circular agua termostatzada.

La composición de las muestras experimentales se indica en la Tabla I. La tecnología de elaboración y las condiciones operativas del molino de bolas durante el proceso de dispersión de los pigmentos fueron similares a las utilizadas en un trabajo previo², contemplando la influencia ejercida por los diferentes componentes y de acuerdo con la bibliografía especializada³.

ENSAYOS REOLOGICOS

Las pinturas fueron examinadas en un viscosímetro Haake RV2 y un programador PG 142.

El método que se propone consiste en ejercer sobre el sistema una perturbación previa, aplicando una velocidad de corte de 500 ó de 1000 s⁻¹, valores estos seleccionados arbitrariamente, hasta alcanzar el equilibrio. Para tal fin se operó en la posición 500 del cabezal doble DMK 50/500 y con el sistema de medición MV II.

Posteriormente se permitió la recuperación de la muestra, dejándola en reposo durante un tiempo (t_p) de 60, 120, 180, 420, 600 ó 900 segundos.

Finalmente el sistema fue ensayado a una velocidad ($\dot{\gamma}$) comprendida en el rango de 0,09-7,20 s⁻¹, a fin de calcular el correspondiente esfuerzo de corte (τ) máximo o instantáneo. La secuencia experimental arriba mencionada, es decir perturbación previa, recuperación en reposo y evaluación del esfuerzo (τ) a una dada veloci-

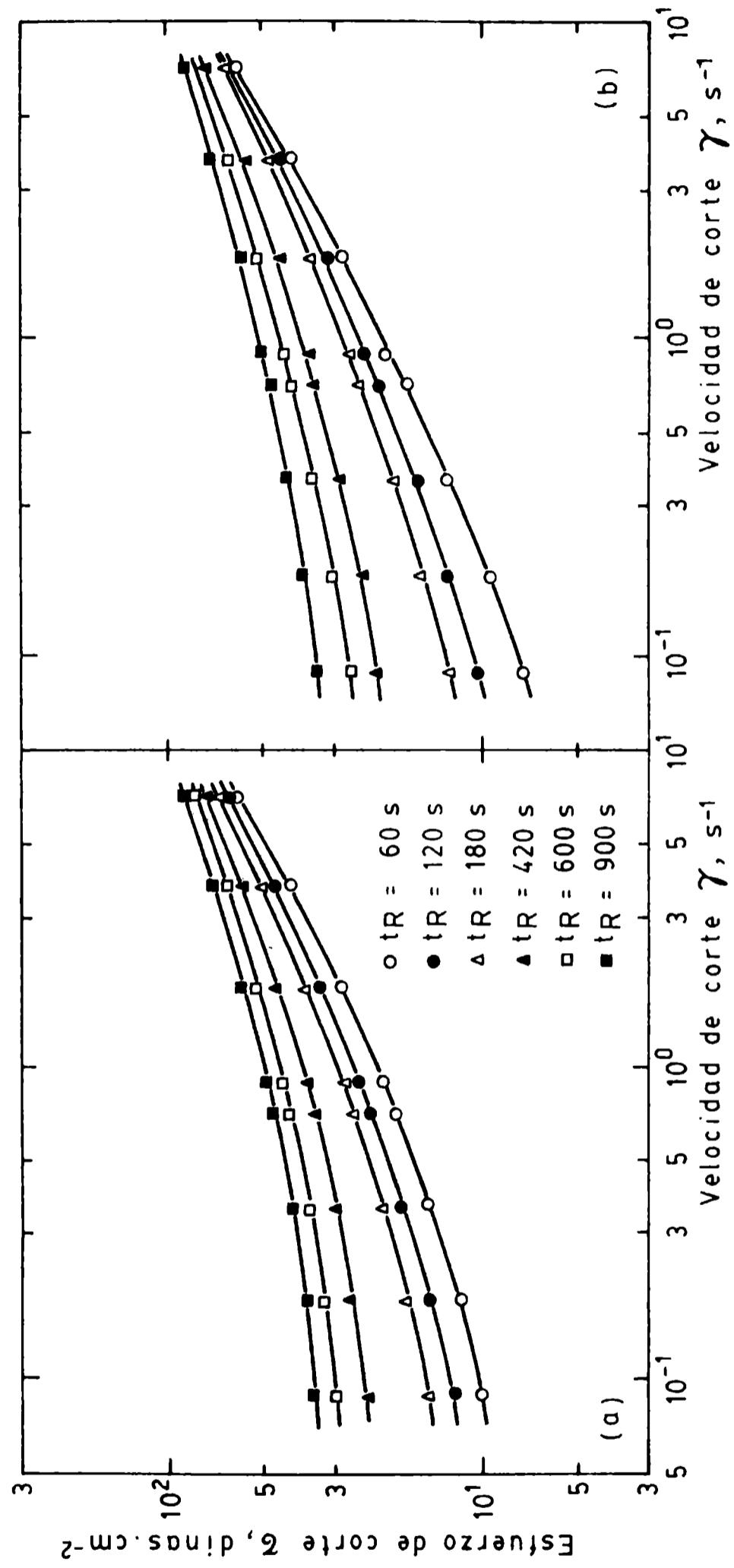


Figura 2.- Dependencia de τ vs $\dot{\gamma}$ en función de la perturbación previa, muestra B: a) $\gamma = 5.10^2$ s⁻¹; b) $\gamma = 1.10^3$ s⁻¹

TABLA I

a) Composición de la pintura (g/100 g):	
Tetroxicromato de cinc.....	18,2
Oxido férrico artificial rojo.....	5,6
Sulfato de bario.....	10,9
Caucho clorado grado 10.....	15,2
Parafina clorada 42 %.....	5,2
Parafina clorada 70 %.....	10,0
Xileno.....	27,9
Solvesso 100.....	7,0
b) Gel de "castor oil" incorporado a 100 g de pintura (g):	
Muestra A.....	3,3
Muestra B.....	6,7
Muestra C.....	10,0

dad (γ), se cumplimentó en cada determinación.

Estas experiencias se llevaron a cabo en la posición 50 del cabezal citado, empleando el mismo sistema de medición MV II.

Se trabajó a una temperatura³ de $20 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

Se realizaron además ensayos de laboratorio para evaluar el espesor crítico (máximo espesor de película húmeda que puede ser aplicado sin que se produzca "sagging") a fin de confirmar la validez de los resultados reológicos⁴. Estas determinaciones se llevaron a cabo aplicando las pinturas con un extendedor de luz regulable, agitadas débil o enérgicamente previo a dicha aplicación, en espesores crecientes. El sustrato, una chapa de acero doble decapado SAE 1020, se colocó en posición vertical después de efectuada la aplicación y se evaluó mediante observación directa del operador a qué valor de espesor de película húmeda resultaba perceptible el escurrimiento ("sagging").

RESULTADOS Y DISCUSION

Los valores experimentales obtenidos para cada una de las pinturas formuladas se graficaron en un sistema de coordenadas esfuerzo de corte (τ) vs velocidad (γ), en función de los tiempos de reposo (t_R) considerados. Los mismos se presentan en las Fig. 1, 2 y 3.

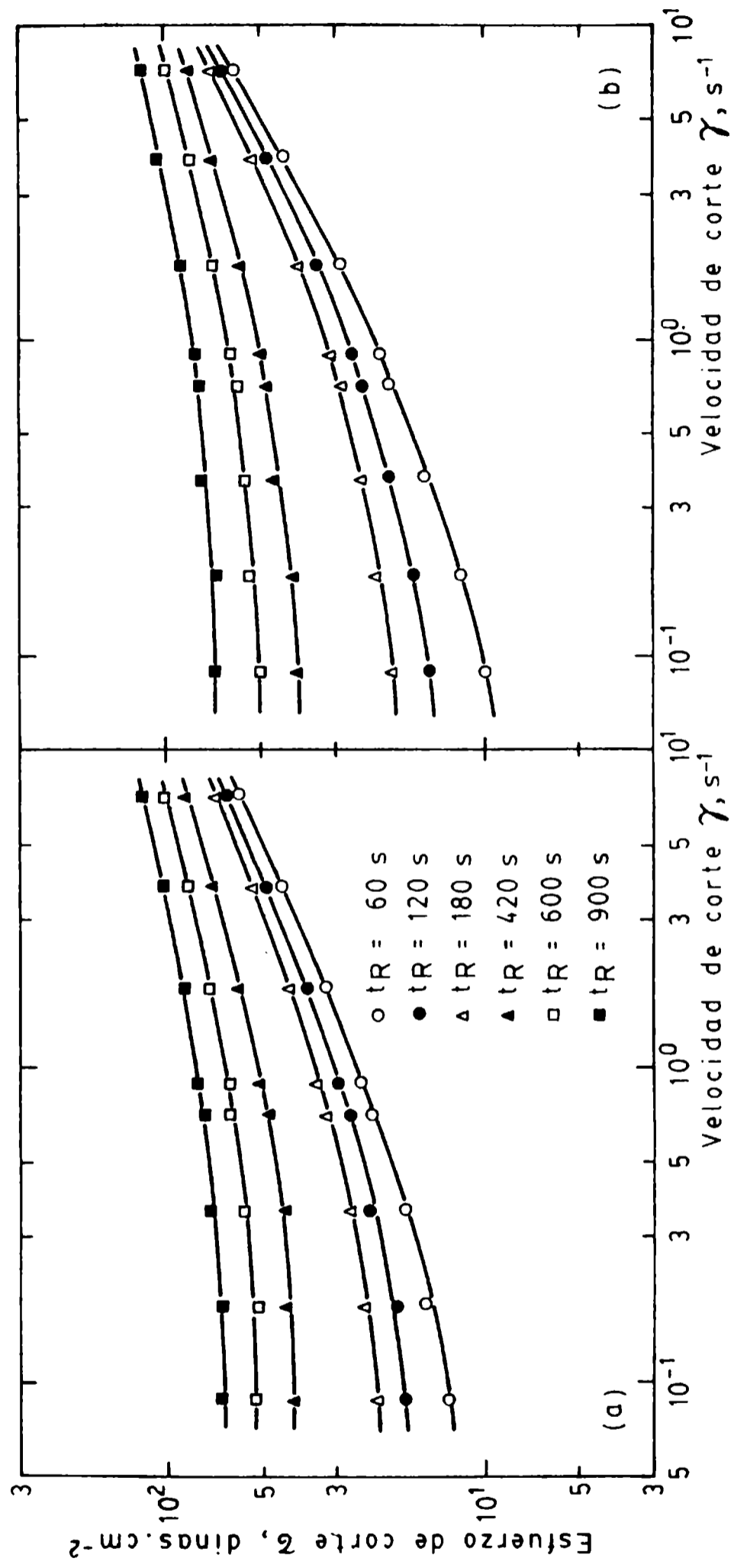


Figura 3.- Dependencia de τ vs $\dot{\gamma}$ en función de la perturbación,
 Muestra C: a) $\dot{\gamma} = 5.10^2$ s⁻¹ ; b) $\dot{\gamma} = 1.10^3$ s⁻¹

La Fig. 4, resultante de las anteriormente mencionadas, muestra la dependencia del esfuerzo de corte (τ) en función del tiempo de reposo (t_R), para un valor de velocidad (γ) de $0,1 \text{ s}^{-1}$. Este valor fue seleccionado dado que caracteriza satisfactoriamente el fenómeno de escurrimiento⁵⁻⁶.

El análisis de las figuras mencionadas permite inferir que las muestras más fuertemente perturbadas en la etapa inicial presentaron esfuerzos de corte inferiores en todo el intervalo de velocidades (γ) y tiempos de reposo (t_R) considerados. Esta influencia fue aún más marcada para los valores más bajos de velocidad.

TABLA II
ESPEJOR CRITICO DE PELICULA HUMEDA

Muestra	Contenido de gel (%)	Tipo de agitación	Espesor crítico de película húmeda (μm)
A	3,3	Fuerte	20/25
B	6,7	Fuerte	90/100
C	10,0	Fuerte	190/200
A	3,3	Débil	25/30
B	6,7	Débil	110/120
C	10,0	Débil	220/230

El mayor contenido de aditivo gelante condujo a un incremento de los esfuerzos de corte para cada una de las velocidades consideradas y paralelamente a una mayor cinética de recuperación del sistema.

Los resultados del ensayo tecnológico se presentan en la Tabla II. Los valores incluidos en la misma indican que el incremento del contenido de gel y la disminución de la magnitud de la perturbación previa condujeron a un mayor espesor crítico de película. Estos resultados son totalmente concordantes con los obtenidos en el estudio reológico, ya que el esfuerzo de corte (τ) es directamente proporcional al espesor crítico⁶.

Finalmente es importante señalar que las muestras, en los correspondientes espesores críticos de película y mantenidas en ambiente de laboratorio después de su aplicación, presentaron un satisfactorio nivelado cuando previo al pintado fueron agitadas en forma energética durante 5 minutos⁷.

Mostraron además buenas condiciones de aplicación con pincel, rodillo o soplete con o sin aire comprimido⁸⁻⁹; la viscosidad rema-

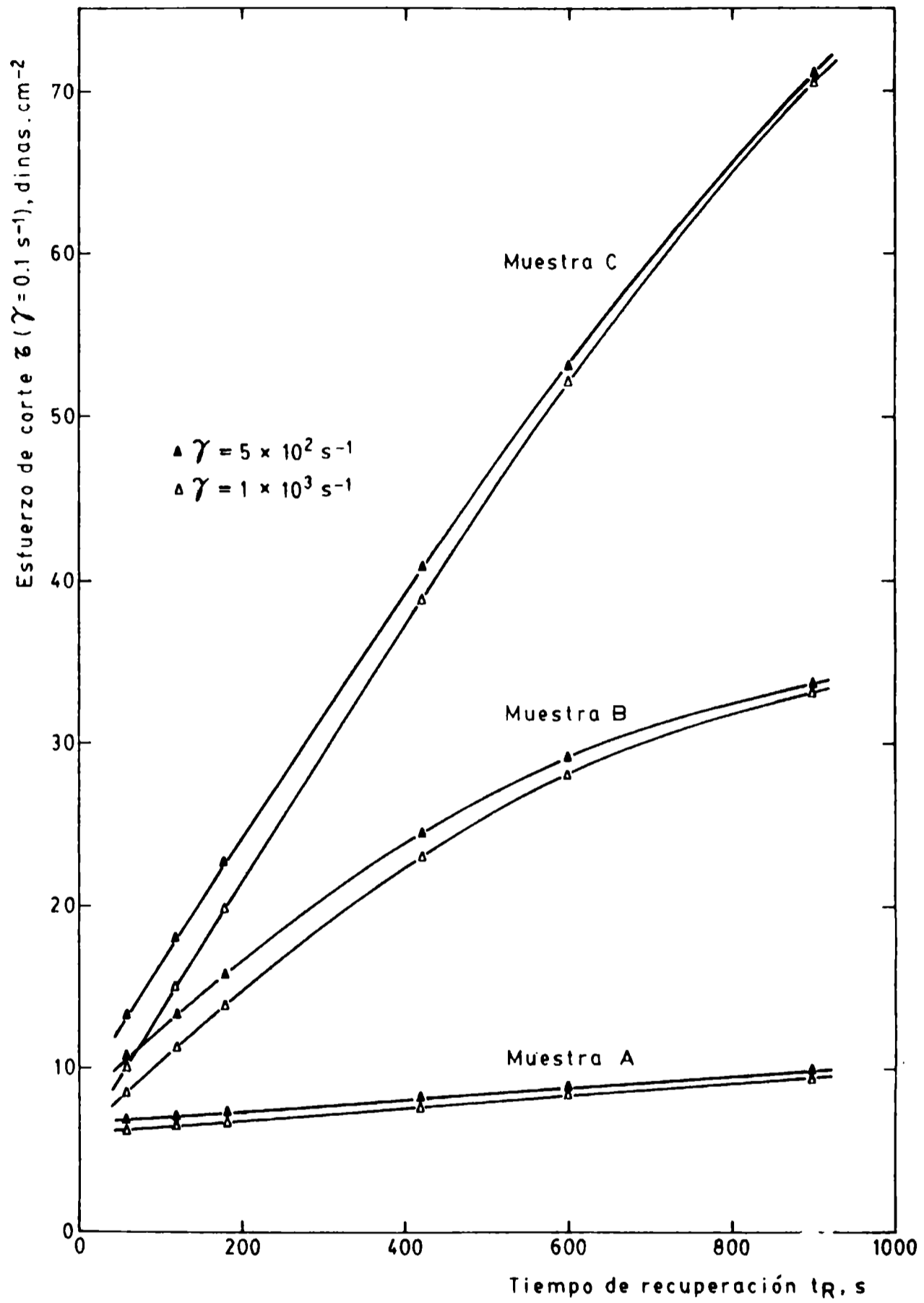


Figura 4
 Evolución en reposo del esfuerzo τ
 (velocidad de corte $0,1 \text{ s}^{-1}$)

nente fue en todos los casos de aproximadamente 2 poise (velocidad $\dot{\gamma} = 5000 \text{ s}^{-1}$), dado el comportamiento newtoniano de las muestras por destrucción de la estructura tixotrópica a esa elevada velocidad de corte.

CONCLUSIONES

1. El método de ensayo reológico propuesto (perturbación previa a alta velocidad de corte y posterior recuperación en reposo) resultó adecuado para evaluar el esfuerzo de corte y su cinética de recuperación a las muy bajas velocidades involucradas en el escurrimiento de la película luego del pintado sobre superficies verticales.

2. El incremento de la magnitud de la perturbación previa condujo a una disminución de los valores del esfuerzo de corte correspondientes a las velocidades que se desarrollan en el escurrimiento; en consecuencia se obtiene un menor espesor crítico de película.

3. Las muestras con 6,7 y 10,0 % gramos en peso de gel de castor oil, calculado sobre la pintura, presentaron un adecuado valor de esfuerzo de corte y satisfactoria cinética de recuperación, lo que permitió la obtención de una película húmeda con alto espesor crítico (90-120 y 190-230 μm , respectivamente).

BIBLIOGRAFIA

- (1) Patton, T. C.- Paint Flow and Pigment Dispersion. Wiley Interscience Publishers, New York, EE.UU. (1979).
- (2) del Amo, B., Giúdice, C. A., Rascio, V.- J. Coat. Technology, 56 (719), 63-69 (1984).
- (3) Nielsen, L. E.- Polymer Rheology. M. Dekker Inc., New York, EE.UU. (1977).
- (4) Papo, A., Torriano, G.- J. Oil Col. Chem. Assoc., 63 (1), 10-14 (1980).
- (5) Patton, T. C.- J. Paint Technology, 38 (502), 656-666 (1966).
- (6) Patton, T. C.- J. Paint Technology, 40 (522), 301-306 (1968).
- (7) Camina, M., Howell, D. M.- J. Oil Col. Chem. Assoc., 55 (10), 929-939 (1972).

(⁸) Pierce, P. E., Donegan, V. A.- J. Paint Technol., 38 (492), 1-8 (1966).

(⁹) Kuge, Y.- J. Coatings Technology, 55 (701), 59-64 (1983).

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas por el apoyo económico brindado.

**METODO DE CALCULO Y DETERMINACION DE LA
DENSIDAD DE CORRIENTE DE INTERCAMBIO**

V. F. Vetere*

*** Responsable del Area Estudios Electroquímicos Aplicados a Problemas de
Corrosión y Anticorrosión del CIDEPINT.**

SUMMARY*

To determine the rate at which a corrosion process takes place, it is necessary to know the electrochemical reaction involved and the kinetic parameters of that reaction, specially the corrosion current density (i_c).

The papers related to this subject (determination of kinetic parameters) appear to be incongruent, because the same electrode reaction presents different results. The purpose of this paper is to develop a calculating methodology through a system of equations, which interpret the different kinds of the electrode processes. In this way it is possible to establish the corrosion current density and, moreover, it is possible to evaluate the symmetry factor.

The deduction of those equations was based on the steady state conditions, however a chronoamperometric technique was used, which is a non-steady state technique. This application is widely justified by two reasons: firstly, the selected measuring time is long enough, to avoid capacitance currents; then, for a complete series of experiences, the cell geometry, the agitation and the measuring time are kept invariable. On measuring at different times, charge transfer overpotential and mass transfer overpotential may be separated.

The proposed system permits:

a) To evaluate the corrosion current density from the current-potential curves.

b) To eliminate the relative influence of charge transfer and mass transfer processes on the calculation of the corrosion current density (i_c). This fact facilitates the determination of the i_c value (and the symmetry factor value too) in an electrochemical reaction simultaneously controlled by the charge transfer and the mass transfer processes.

c) To work at high and low overpotentials (this was not achieved by using the classical methods).

d) To calculate the i_c value in both cases, when the limiting currents of the direct and inverse reactions are known or unknown.

* Vetere V. F.- A method for the calculation and determination of the corrosion current density. CIDEPINT-Anales, 1987, 75.

INTRODUCCION

Uno de los métodos utilizados para calcular la velocidad de corrosión de los metales en medio acuoso se basa en la determinación de la denominada *densidad de corriente de corrosión*¹.

Para efectuar tal determinación se utilizan las mismas técnicas y criterios de cálculo empleados para la determinación de parámetros cinéticos (en especial densidad de corriente de intercambio) para las reacciones electroquímicas en general².

En la revisión bibliográfica se observa, en lo que respecta a la determinación de parámetros cinéticos, valores dispares para la misma reacción de electrodo, lo cual no es aceptable, ya que de esta forma el verdadero valor de dichos parámetros permanece incierto.

A pesar de que el tema de la determinación de los parámetros cinéticos ha sido en general ampliamente estudiado, su resolución dista de ser completa y por esta razón se considera de interés la presente contribución.

En este trabajo se propone una metodología de cálculo, a través de un sistema de ecuaciones, que trata de interpretar los diferentes procesos de electrodo. Se brinda además una técnica de trabajo novedosa en cuanto a su aplicación. De esta manera se podrá conocer la densidad de corriente de corrosión sin ambigüedades, en una primera etapa. En una segunda instancia se podría evaluar el factor de simetría.

La parte experimental del trabajo ha sido desarrollada con reacciones electroquímicas sencillas, a las que se aplica el método de cálculo mencionado.

La deducción de las ecuaciones se efectuó tomando como base las condiciones de un estado estacionario. Sin embargo, como técnica electroquímica se utiliza la cronoamperometría, que corresponde conceptualmente a un estado no estacionario. Dicha aplicación se justifica, pues por un lado se trabaja a tiempos suficientemente largos como para que no tengan incidencia las corrientes capacitivas, y por otro, al utilizar para una experiencia completa la misma geometría de celda, la misma velocidad de agitación e igual tiempo para la medida, se supone que el gradiente y el espesor relativo de la capa difusional pueden considerarse como aproximadamente constantes a los efectos del cálculo. Además, al trabajar a distintos tiempos, se pueden separar los sobrepotenciales de transferencia de carga y de transferencia de masa.

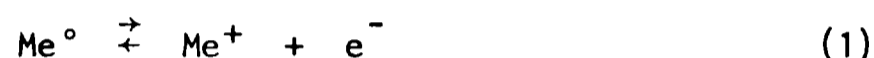
Reiterando, en la primera parte del estudio se desarrolla el sistema de cálculo y en el segundo se describe la técnica cronoamperométrica mencionada.

I. SISTEMA DE CALCULO

CONSIDERACIONES GENERALES

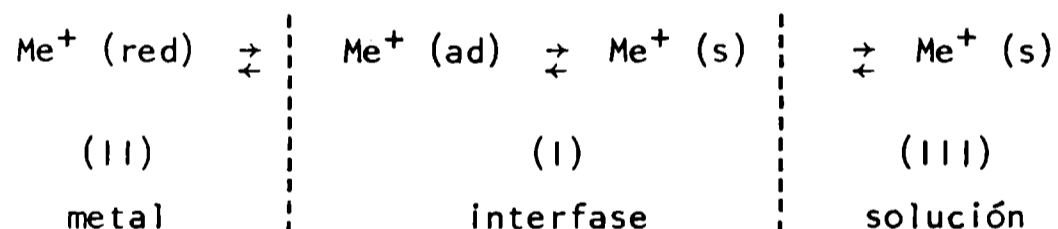
Antes de proceder al desarrollo del trabajo se realizará una descripción, mediante un esquema simplificado, de los pasos fundamentales de un proceso de electrodo gobernado por transferencia de carga-transporte de masa y se mencionarán brevemente los métodos usuales para la determinación de los parámetros cinéticos.

Suponiendo que la reacción global es:



el sistema de electrodo planteado consiste en un metal en contacto con sus iones.

Algunas de las principales etapas de esta reacción de electrodo se pueden esquematizar mediante el modelo que se ejemplifica a continuación³. En el mismo, el proceso se desarrolla en tres etapas. En la primera (etapa I), describiendo la reacción de derecha a izquierda, el ión metálico ubicado en la interfase del lado correspondiente a la solución, $\text{Me}^{+}(\text{s})$, mediante un proceso de *transferencia de carga*, pasa al estado de ión adsorbido sobre la superficie del metal, $\text{Me}^{+}(\text{ad})$, en la interfase, del lado metálico:



A medida que transcurre este proceso se van alterando las condiciones del equilibrio, pues $\text{Me}^{+}(\text{s})$ será cada vez menor y $\text{Me}^{+}(\text{ad})$ cada vez mayor. Por lo tanto, si no existiera un mecanismo que tienda a restituir las condiciones iniciales, el proceso tendería a detenerse. Estos mecanismos por los cuales se contrarrestan los cambios de concentración que se producen en la interfase como consecuencia de la transferencia de carga, son los denominados pasos de transporte de masa.

El paso II de la reacción anterior engloba las etapas de la cristalización y el III los mecanismos de difusión y convección (eventualmente reacción química).

La velocidad de la reacción I dependerá de las velocidades re-

lativas de las etapas I, II y III, siendo la más lenta de ellas la que controlará la velocidad total del proceso.

FUNDAMENTO DE LOS SISTEMAS TRADICIONALES QUE SE UTILIZAN PARA LA DETERMINACIÓN DE LOS PARAMETROS CINÉTICOS

En general, todos los métodos empleados para el estudio de la cinética electroquímica consisten en aplicar al electrodo de trabajo una cierta energía eléctrica e interpretar los cambios producidos por medio de parámetros, tales como *sobrepotencial*, *corriente* y *tiempo*.

Al aplicar esta energía eléctrica se produce una reacción "neta", lo que implica un apartamiento más o menos importante de la condición de equilibrio y por consiguiente la puesta en marcha de todas las etapas antes mencionadas. La magnitud del cambio producido dependerá del retardo cinético relativo de las distintas etapas, como ya se indicó anteriormente.

En el caso particular que se deseen determinar los parámetros cinéticos correspondientes al paso de transferencia de carga, la técnica empleada debe ser capaz de reducir al mínimo el retardo cinético de las otras etapas, de tal forma que el paso más lento y por lo tanto determinante de la reacción global será el de transferencia de carga.

Las técnicas que comúnmente se emplean para determinar los parámetros cinéticos de la transferencia de carga utilizan básicamente dos metodologías para eliminar la contribución de los pasos de transferencia de masa.

Una de ellas se basa en el hecho de que el tiempo de transición del paso de transferencia de carga es, en general, sensiblemente menor a los correspondientes al transporte de masa. De esta forma, realizando medidas a varios tiempos, inferiores a un milisegundo, y extrapolando a tiempo "cero", se obtienen medidas de corriente o sobrepotencial que corresponden únicamente al paso de transferencia de carga.

Este método, en líneas generales, presenta dos objeciones de importancia.

Una de ellas es que si se trabaja a tiempos muy cortos, puede medirse algo de la corriente de carga de la doble capa, lo cual, evidentemente, es una fuente de error.

La otra objeción es que para reacciones de transferencia de carga muy rápidas, resulta imposible eliminar totalmente la interferencia de las etapas de transporte de masa (en especial de la cristalización).

Otra serie de técnicas se basa en el empleo del disco rotatorio⁴, y se fundamenta en que, en las condiciones de trabajo del mismo, la corriente límite del proceso de transporte de masa aumenta con la raíz cuadrada del aumento de la velocidad de rotación del disco:

$$i_{\ell} = B \cdot W^{1/2}$$

donde i_{ℓ} es la corriente límite, B es una constante y W es la velocidad de rotación.

Se puede demostrar que⁴:

$$i^{-1} = i_t^{-1} + i_{\ell}^{-1} = i_t^{-1} + (B \cdot W^{1/2})^{-1}$$

donde i es la corriente medida e i_t la corriente correspondiente al paso de transferencia de carga, para un sobrepotencial dado.

Realizando medidas de i para distintas velocidades de rotación del disco y graficando i^{-1} versus $1/W^{1/2}$ y extrapolando para $1/W^{1/2} = 0$, se obtiene el valor de i_t para cada sobrepotencial en particular.

Este método es muy empleado para determinar los parámetros cinéticos, pero no resulta satisfactorio cuando se trata de reacciones cuya transferencia de carga es muy rápida, pues no se logra por esta técnica eliminar por completo la incidencia del transporte de masa.

De lo expuesto se desprende que en muchas circunstancias no es posible hacer despreciable la contribución de los fenómenos de transporte de masa, lo cual introduce serios errores en los cálculos de los parámetros cinéticos, en especial cuando se trata de reacciones rápidas.

Lo expuesto precedentemente implica la necesidad de disponer de un sistema de cálculo adicional que permita salvar este inconveniente. Estas razones son las que indujeron a desarrollar la metodología de cálculo que se expondrá más adelante.

En otro orden de cosas, aún para el caso que se tratara de una reacción de transferencia de carga "pura", es decir libre de interferencias de otras etapas, las formas de cálculo clásicas de los parámetros cinéticos presentan ciertas dificultades.

En efecto, el punto de partida de estos cálculos se basa, como es sabido, en la ecuación de Buttler-Volmer⁵, la cual, para un paso de transferencia de carga puro, se puede escribir de la siguiente forma:

$$i = i_0 \{ \exp [\beta \eta k] - \exp [- (1 - \beta) \eta k] \} \quad (3)$$

donde i es la densidad de corriente medida, i_0 la densidad de corriente de intercambio, η el sobrepotencial aplicado, β el coeficiente de simetría y k es igual a $Z.F/TR$, donde R es la constante general de los gases, T la temperatura absoluta, Z el número de electrones correspondiente a la etapa de transferencia y F el Faraday.

Dado que el empleo de la ecuación completa para calcular i_0 y β presentaba dificultades de índole práctica en la realización de

los cálculos se plantearon dos simplificaciones de dicha ecuación, que aún en la actualidad son las que se aplican corrientemente.

Una de ellas es la conocida como ecuación de Tafel⁶, basada en que a sobrepotenciales suficientemente grandes (mayores de 100 mV) se puede despreciar el término correspondiente a la reacción inversa, con lo cual se puede transformar la ecuación (3) en la siguiente:

$$\eta = b \ln (i/i_0) - b \ln i - b \ln i_0 = a + b \ln i \quad (4)$$

donde $b = RT/\beta Z F$ ó bien $RT/(1 - \beta) Z F$.

De esta forma, graficando η vs $\ln i$, se obtiene una recta de cuya pendiente se puede calcular β y de la ordenada de origen se obtiene el valor de i_0 .

El inconveniente de este sistema de cálculo es que se debe trabajar con sobrepotenciales relativamente altos, lo cual no siempre se puede lograr sin interferencia de otros fenómenos.

El otro sistema de cálculo se basa en que, a sobrepotenciales muy bajos (menores de 10 mV), la ecuación (3), por desarrollo en serie, se transforma en:

$$i = i_0 k \eta \quad (5)$$

Esta ecuación, conocida como ecuación de "campos bajos"⁶ permite calcular i_0 mediante un sistema muy sencillo.

La principal objeción que se presenta respecto de lo expuesto precedentemente es que en general resulta difícil obtener una reproducibilidad y exactitud razonables en la medida de sobrepotenciales tan bajos. Por esta razón este método se emplea comúnmente en los casos en que sólo se requiere una idea cualitativa sobre el valor de i_0 .

Teniendo en cuenta las dificultades que presentan ambos sistemas de cálculo, también se expone en este trabajo una forma del mismo que permite trabajar en todo el rango de sobrepotenciales, de manera de no estar restringidos al empleo de altos o bajos sobrepotenciales, con los posibles inconvenientes que ello implica.

A continuación, y sobre la base de su necesidad por las razones expuestas, se procederá a describir el sistema de cálculo desarrollado por el autor, que permite calcular los parámetros cinéticos del paso de transferencia de carga en presencia de fenómenos de transporte de masa significativos, y donde además es posible trabajar en todos los rangos de sobrepotencial.

II. DESARROLLO MATEMATICO

CORRECCION POR REACCION INVERSA PARA UN PROCESO DE TRANSFERENCIA DE CARGA PURO

La ecuación (3), como ya se expresó, es la ecuación de Butler-Volmer para un proceso controlado únicamente por transferencia de carga y para el paso de un electrón:

$$i = i_o [e^{\beta \eta k} - e^{-(1 - \beta) \eta k}]$$

Sacando factor común $e^{\beta \eta k}$ resulta:

$$i = i_o \cdot e^{\beta \eta k} (1 - e^{-\eta k}) \quad (3a)$$

Dividiendo por $(1 - e^{-\eta k})$ y haciendo $y = \frac{i}{1 - e^{-\eta k}}$ (3b)

resulta:

$$\frac{i}{1 - e^{-\eta k}} = y = i_o \cdot e^{\beta \eta k} \quad (3c)$$

y sacando logaritmo natural:

$$\ln y = \ln i_o + \beta \eta k \quad (3d)$$

La expresión (3d) tiene la forma de la ecuación de Tafel, pero, como se puede observar, su cálculo puede extenderse a zonas de potencial bajo, donde no es aplicable la ecuación de Tafel.

De acuerdo con lo expuesto precedentemente, se logra ampliar significativamente el rango de potenciales útiles para el cálculo de parámetros cinéticos.

CALCULO DE UNA REACCION GOBERNADA SIMULTANEAMENTE POR TRANSFERENCIA DE CARGA Y TRANSPORTE DE MASA

Si además de la transferencia de masa se agrega algún proceso de transporte de masa, de tal manera que la actividad de las especies electroactivas en la interfase varíe como consecuencia del retardo cinético de estos procesos de transporte de masa, la ecuación

(3) toma la forma siguiente⁷:

$$i = i_0 \left[e^{\beta \eta k} \cdot (C^\circ/C)_D - e^{-(1-\beta)\eta k} \cdot (C^\circ/C)_I \right] \quad (6)$$

donde C° es la concentración de la especie electroactiva en la interfase en un instante dado y C la concentración en el estado de equilibrio electroquímico. Los subíndices D e I representan, genéricamente, las especies que intervienen en las reacciones directa e inversa, respectivamente. El resto de los símbolos de la ecuación (6) tiene los significados ya explicados para la expresión (3).

El cociente C°/C , como está demostrado en la bibliografía⁸, se puede sustituir por:

$$C^\circ/C = 1 \pm i / i_\ell$$

donde i_ℓ es la densidad de la corriente límite.

El signo negativo corresponde, en general, a la reacción directa, dado que la concentración en la interfase disminuye a medida que aumenta la velocidad de la reacción. El signo positivo corresponde a la reacción inversa, pues la concentración aumenta a medida que progresa la reacción directa. De esto resulta:

$$(C^\circ/C)_D = 1 - i/i_D \quad (7a)$$

$$(C^\circ/C)_I = 1 + i/i_I \quad (7b)$$

donde i_D es la densidad de corriente límite correspondiente a la reacción directa e i_I la densidad de corriente límite correspondiente a la reacción inversa.

Sustituyendo estas expresiones en la ecuación (6) se tiene:

$$i = i_0 \left\{ e^{\beta \eta k} (1 - i/i_D) - e^{-(1-\beta)\eta k} (1 + i/i_I) \right\} \quad (8)$$

y sacando factor común $e^{\beta \eta k}$ y ordenando, resulta:

$$i = i_0 e^{\beta \eta k} \left\{ (1 - e^{-\eta k}) - i (1/i_D + e^{-\eta k}/i_I) \right\} \quad (9)$$

Dividiendo por $1 - e^{-\eta k}$ y haciendo $y = i / (1 - e^{-\eta k})$

se llega a la expresión:

$$y = i_0 e^{\beta \eta k} \left\{ 1 - y (1/i_D + e^{-\eta k}/i_I) \right\} \quad (10)$$

En este punto del desarrollo, si se conocen las corrientes lí-

mites de las reacciones directa e inversa, se pueden calcular los parámetros cinéticos. En efecto, ordenando la expresión (10) y sacando logaritmos naturales, resulta:

$$\ln y - \ln \{ 1 - y (1/i_D + e^{-\eta k}/i_l) \} = \ln i_o + \beta \eta k \quad (11)$$

Graficando el primer miembro de la ecuación (11) en función de η , se obtiene una recta similar a la de Tafel, pero que puede aplicarse aún a bajos sobrepotenciales y en presencia de etapas de transporte de masa.

Sin embargo, en muchos casos no es posible realizar la curva de polarización hasta alcanzar la corriente límite, pues el valor de ésta es muy alto. Esto sucede frecuentemente en reacciones muy rápidas o en las corridas anódicas que implican la disolución de un metal. En estos casos se debe proseguir el cálculo de la manera que se expresa a continuación.

Despejando y de la ecuación (6) resulta:

$$y = \frac{i_o e^{\beta \eta k}}{1 + i_o e^{\beta \eta k} (1/i_D + e^{-\eta k}/i_l)} \quad (12)$$

A continuación se calcula la derivada de la ecuación (12) respecto de η . Para hacer más sencillos los pasos intermedios de cálculo se efectúa la sustitución:

$$u = i_o e^{\beta \eta k} \quad (13)$$

$$v = 1 + i_o e^{\beta \eta k} (1/i_D + e^{-\eta k}/i_l) \quad (14)$$

De esta forma, la expresión (12) puede escribirse:

$$y = \frac{u}{v}$$

Derivando:

$$\frac{dy}{d\eta} = y' = \frac{u' v - v' u}{v^2} \quad (15)$$

donde:

$$u' = \frac{du}{d\eta} = i_o \beta k e^{\beta \eta k} = \beta k u \quad (16)$$

$$v' = \frac{dv}{d\eta} = \frac{i_o \beta k e^{\beta \eta k}}{i_D} + \frac{i_o \beta k e^{\beta \eta k} e^{-\eta k}}{i_l} - \frac{i_o k e^{\beta \eta k} e^{-\eta k}}{i_l} \quad (17a)$$

Sacando factor común $i_0 e^{\beta \eta k}$ y ordenando:

$$v' = i_0 e^{\beta \eta k} \left\{ \beta k \left(1/i_D + e^{-\eta k} / i_l \right) - \frac{k}{i_l} e^{-\eta k} \right\} \quad (17b)$$

$$v' = u \left\{ \beta k \left(1/i_D + e^{-\eta k} / i_l \right) - \frac{k}{i_l} e^{-\eta k} \right\} \quad (17c)$$

Sustituyendo en la ecuación (15) los valores de u' y v' dados en la ecuación (16) y en la (17c), se tiene:

$$y' = \beta k \frac{u}{v} - \frac{u^2}{v^2} \left\{ \beta k \left(1/i_D + e^{-\eta k} / i_l \right) - \frac{k}{i_l} e^{-\eta k} \right\} \quad (18)$$

pero $u/v = y$; sustituyendo en la ecuación (18), resulta:

$$y' = \beta k y - y^2 \left\{ \beta k \left(1/i_D + e^{-\eta k} / i_l \right) - \frac{k}{i_l} e^{-\eta k} \right\} \quad (19)$$

Ordenando la ecuación (19) queda:

$$y' = \beta k y \left\{ 1 - y \left(1/i_D + e^{-\eta k} / i_l \right) \right\} + y^2 \frac{k}{i_l} e^{-\eta k} \quad (20)$$

Pero como según la ecuación (10)

$$1 - y \left(1/i_D + e^{-\eta k} / i_l \right) = y / i_0 e^{\beta \eta k} \quad (21)$$

Reemplazando en la ecuación 20 resulta:

$$y' = \frac{\beta k y^2}{i_0 e^{\beta \eta k}} + \frac{y^2 k}{i_l} e^{-\eta k}$$

Ordenando y sacando logaritmos naturales resulta finalmente:

$$2 \ln y - \ln \left(y' - y^2 \frac{k}{i_l} e^{-\eta k} \right) = \ln \frac{i_0}{\beta k} + \beta \eta k \quad (22)$$

El término $y^2 \frac{k}{i_l} e^{-\eta k}$ sólo tiene significación a sobrepotenciales menores que 100 mV y siempre que i_l sea de valor semejante o menor que i_0 .

Por esta razón, si i_l es un valor medible, se puede aplicar directamente la ecuación (22), pero si su valor es tan alto que no puede obtenerse experimentalmente, el término en cuestión es despreciable (*), quedando la ecuación (22) reducida a:

$$2 \ln y - \ln y' = \ln \frac{i_0}{\beta k} + \beta \eta k \quad (23)$$

Entonces, si se grafica $2 \ln y - \ln y'$ vs η se obtiene una recta de cuya pendiente (βk) se extrae el valor correspondiente a β y de la ordenada al origen $\ln i_0/\beta k$ se obtiene el valor correspondiente a i_0 .

La forma práctica de obtener los valores de y e y' es mediante las siguientes aproximaciones:

$$y' \approx \frac{\Delta y}{\Delta \eta} = \frac{y_1 - y_2}{\eta_1 - \eta_2} \quad ; \quad y = \frac{y_1 + y_2}{2}$$

siendo:

$$y_1 = \frac{i_1}{1 - e^{-\eta_1 k}} \quad ; \quad y_2 = \frac{i_2}{1 - e^{-\eta_2 k}}$$

donde los valores i_1 e i_2 son las densidades de corriente experimentales obtenidas a los sobrepotenciales η_1 y η_2 , respectivamente.

Con respecto a lo mencionado en la página anterior y señalado con asterisco (*), es posible comprobar si el término

$$y^2 \frac{k}{i_l} e^{-\eta k}$$

es despreciable o no, aún cuando no se disponga del valor experimental de i_l , y además realizar la correspondiente corrección en el caso que dicho término resulte ser significativo. En efecto, si se grafica $2 \ln y - \ln y'$ vs η se obtiene la recta A o la curva B de la Fig. 1, según que el término en cuestión sea despreciable o significativo. Obsérvese que a partir del sobrepotencial η_A ambas curvas son coincidentes.

Puede decirse entonces que a sobrepotenciales menores que η_A la continuación de la recta A es la extrapolación de la curva B, que representa la expresión exacta de $\ln i_0/\beta k + \beta \eta k$. Es decir que a sobrepotenciales menores que η_A se cumple que:

$$F_A = 2 \ln y - \ln \left(y' - \frac{y^2 k}{i_l} e^{-\eta k} \right) \quad (24)$$

y además

$$F_B = 2 \ln y - \ln y' \quad (25)$$

Despejando i_l de las ecuaciones (24) y (25) resulta:

$$i_l = \frac{y^2 k e^{-\eta k}}{y' \{1 - e^{(F_B - F_A)}\}} \quad (26)$$

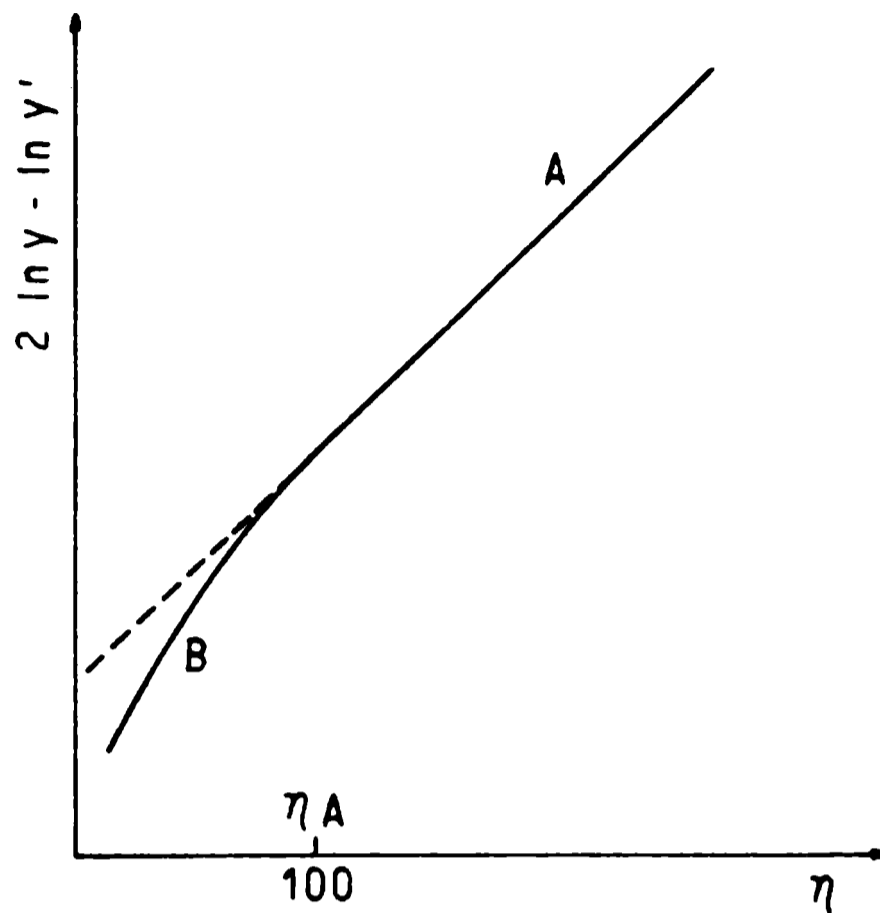


Fig. 1.- Forma general que toma la curva cuando la corriente límite de la reacción inversa es de valor semejante a i_0 (línea continua); la línea de trazos es la extrapolación del tramo recto de dicha curva

De esta forma, con los valores de F_A y F_B es posible, mediante la ecuación (26), obtener un valor estimativo de i_1 y con él poder aplicar la ecuación (22) y obtener una recta en todo el rango de sobrepotenciales, graficando:

$$2 \ln y - \ln \left(y' - \frac{y^2 k}{i_1} e^{-\eta k} \right) \quad \text{vs} \quad \eta$$

CONSIDERACIONES SOBRE LOS ASPECTOS EXPUESTOS

Mediante el desarrollo matemático precedente se ha logrado obtener expresiones que permiten calcular los parámetros cinéticos i_0 y β para procesos gobernados, ya sea sólo por transferencia de carga, o simultáneamente por transferencia de carga y transporte de masa. En este último caso es posible hacerlo tanto se conozcan o no los valores de las corrientes límite.

En los procesos de transferencia de carga "puros" al lograr corregir la medida de la densidad de corriente por efecto de la reacción inversa mediante la ecuación (3b) se puede aplicar para el cál-

culo final la ecuación (3d), que es una recta logarítmica en todo el rango de sobrepotenciales estudiados. Ello representa una considerable ventaja sobre la clásica expresión de Tafel que sólo es válida a sobrepotenciales mayores a 100 mV.

En el caso de las reacciones gobernadas simultáneamente por transferencia de carga y transporte de masa, se puede aplicar para el cálculo de los parámetros cinéticos en cuestión la ecuación (11), si se conocen las corrientes límite, o, en caso contrario, la ecuación (23).

En casos particulares, poco frecuentes, puede ser necesario el empleo de la ecuación (22) o la combinación de las ecuaciones (22) y (26). Se debe aplicar la ecuación (22) cuando la corriente límite de la reacción inversa (i_1) es de valor comparable a i_0 y además conocida; en cambio, la combinación de las ecuaciones (22) y (26) es necesaria cuando i_1 , además de ser pequeño, es desconocido.

III. METODO DE TRABAJO

INTRODUCCION

Como es sabido, el fundamento de los métodos crono-amperométricos consiste en medir la variación que experimenta la corriente en función del tiempo, a partir del instante en que se aplica al sistema un determinado sobrepotencial constante. Si bien la corriente decae constantemente a medida que transcurre el tiempo, en principio es posible diferenciar tres etapas en la curva corriente-tiempo, tal como se muestra en la Fig. 2. La primera de ellas (tramo a) corresponde a la carga de la doble capa; la segunda (b) al paso de transferencia de carga y la tercera (c) al de transporte de masa. La figura sólo representa un esquema alternativo entre los muchos casos prácticos que pueden presentarse, dado que los tiempos de transición de cada etapa son muy variables, como así también el grado de definición de cada paso. De todas maneras, se puede decir genéricamente, que, midiendo en el rango de tiempo correspondiente a la etapa (b) de la Fig. 2, se obtendría el valor de la corriente neta correspondiente al paso de transferencia de carga. Esto no siempre es posible en la práctica porque si la medida se realiza a tiempos muy cortos se corre el riesgo de incluir algo de la corriente capacitiva y a tiempos mayores puede haber contribución de los procesos de transporte de masa, sobre todo para reacciones de transferencia de carga rápidas.

Como esta parte del trabajo se ha realizado con el objeto de aplicar las ecuaciones de cálculo desarrolladas en el primer capítulo

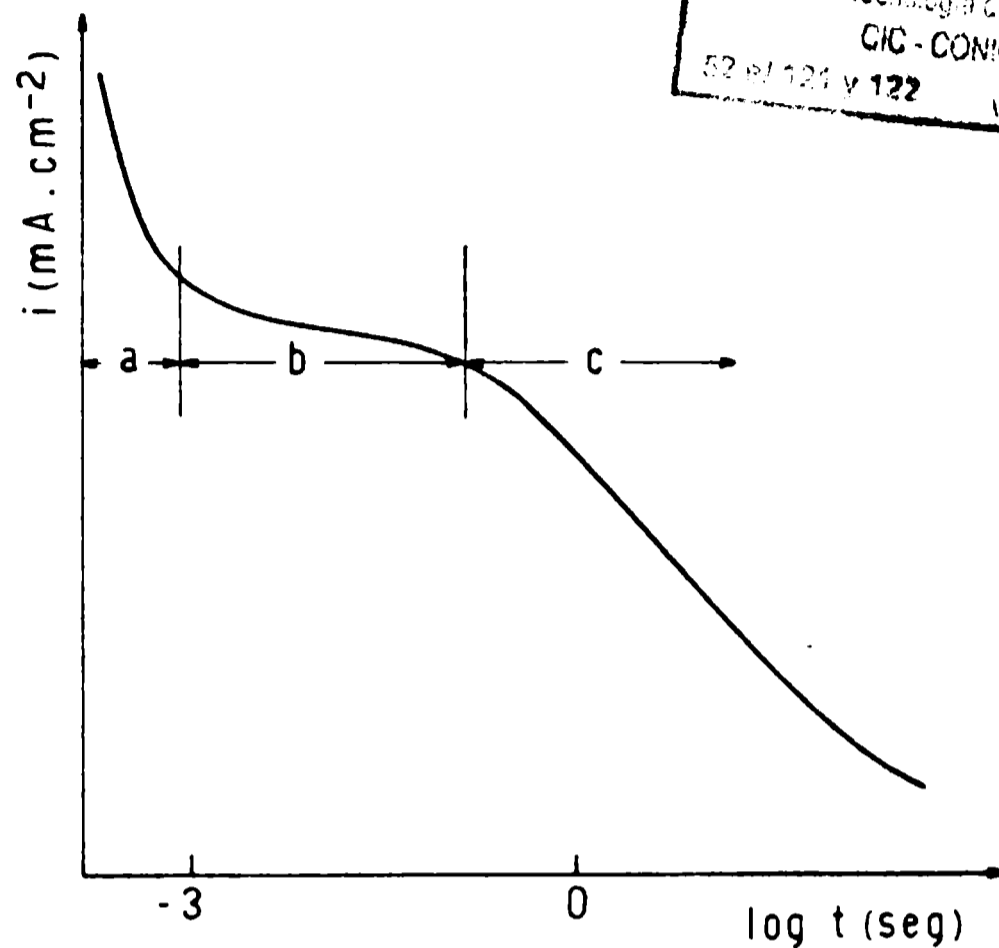


Fig. 2.- Forma general del decaimiento de la corriente en función del tiempo, para un determinado potencial aplicado

lo, se seleccionarán tiempos de medida donde haya contribución de los pasos de transferencia de carga y de transporte de masa a la reacción global. Por otra parte, se trabajará sobre sistemas de transferencia de carga rápida, donde es más difícil obtener los parámetros cinéticos por medio de las técnicas y sistemas de cálculo clásicos.

PARTE EXPERIMENTAL

1. Electrodo de trabajo

Se construye empotrando un alambre de 2 mm de diámetro en una barra de teflón de 12 mm de diámetro y aproximadamente 10 cm de largo. En este caso particular, los materiales empleados fueron cobre y plata, de una pureza superior al 99,8 %.

El extremo que se sumerge en la solución está cortado a 45° para facilitar la eliminación de burbujas de gases que puedan aparecer sobre el electrodo. El esquema del electrodo se ve en la Fig. 3a.

Para que el electrodo en todos los ensayos presente el mismo tipo de estructura superficial, se lo somete antes de cada experiencia al siguiente tratamiento: se lo pule con lija al agua n° 600, se lo desen-

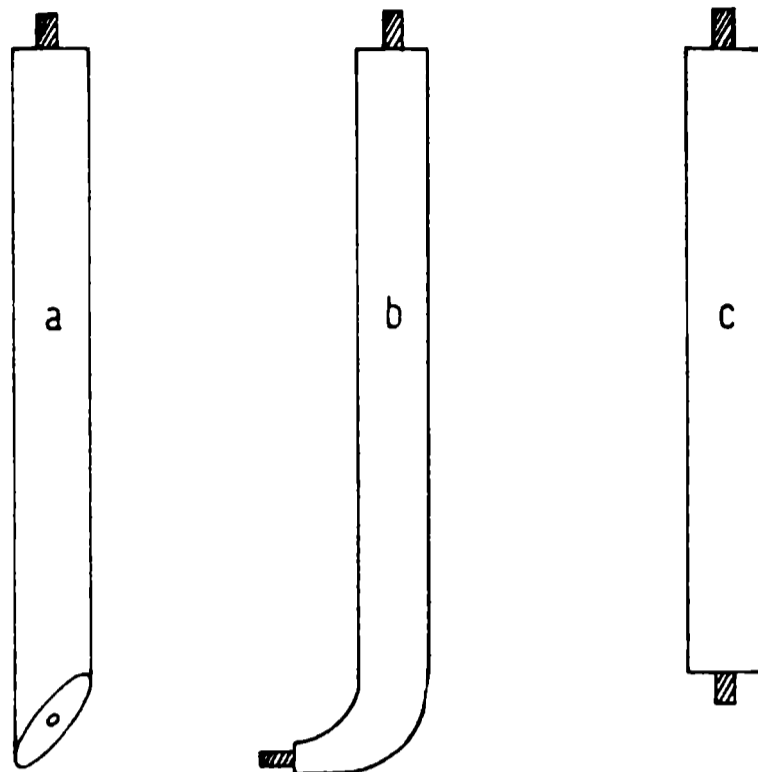


Fig. 3.- Esquema de los electrodos (barra de teflón con contacto metálico): (a) electrodo de trabajo; (b) electrodo de referencia y (c) contraelectrodo

grasa frotándolo con cal húmeda; se lava en agua destilada; y, finalmente, es sometido a electrocristalización, empleando un baño formado por una solución 0,1 M de perclorato del metal, en medio ácido perclórico 1 M. Se trabaja con solución agitada y se aplica una corriente de 2 mA (densidad de corriente del orden de 4 A.dm^{-2}) durante dos minutos. Luego se retira el electrodo, se lo lava con agua y se lo coloca en la solución de trabajo.

2. Electrodo de referencia y contraelectrodo

Se construyen del mismo material que el electrodo de trabajo y se los prepara en forma similar. Las Fig. 3b y 3c muestran, respectivamente, dichos electrodos.

3. Celda

Básicamente está formada por un recipiente de vidrio de unos 200 ml de capacidad, con una tapa que presenta perforaciones para permitir la introducción de los tres electrodos, la paleta del agitador y el tubo de burbujeo de nitrógeno.

El conjunto citado se presenta en la Fig. 4, en cuyo epígrafe se indica la posición de las diversas partes de la celda mencionada.

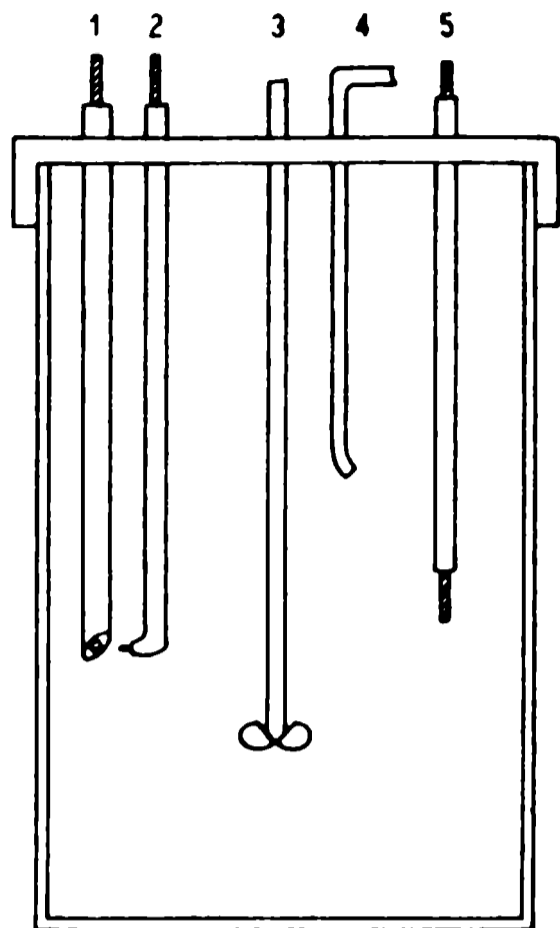


Fig. 4.- Representación esquemática de la celda:
 (1) electrodo de trabajo
 (2) electrodo de referencia
 (3) agitador
 (4) burbujeador de N_2
 (5) contraelectrodo

4. Sistemas ensayados

Se ensayaron los siguientes sistemas electródicos: a) electrodo, plata, solución de perclorato de plata 0,1 M + ácido perclórico 1 M; b) electrodo, cobre, solución de perclorato cúprico 0,1 M + ácido perclórico 1 M; c) electrodo, cobre, solución cloruro cuproso 0,1 M + cloruro de sodio 1 M + ácido clorhídrico 1 M.

5. Forma de trabajo, equipos y circuito

La técnica consiste en el empleo de un sistema de excitación potencioestático, con medida de corriente crono-amperométrica.

Los aparatos fundamentales utilizados son un potencioestato LYP Modelo M-3 y un osciloscopio con memoria marca Tektronix Modelo 5113.

El esquema del circuito empleado se presenta en la Fig. 5. Como se puede apreciar en dicho esquema, se intercala en el circuito del electrodo de referencia, un pequeño circuito potenciométrico (P), para llevar a cero la diferencia de potencial inicial entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia.

El disparo sincronizado del potencioestato y el osciloscopio se logra por medio de la llave de mercurio L.

La técnica de trabajo consiste en agitar la solución durante

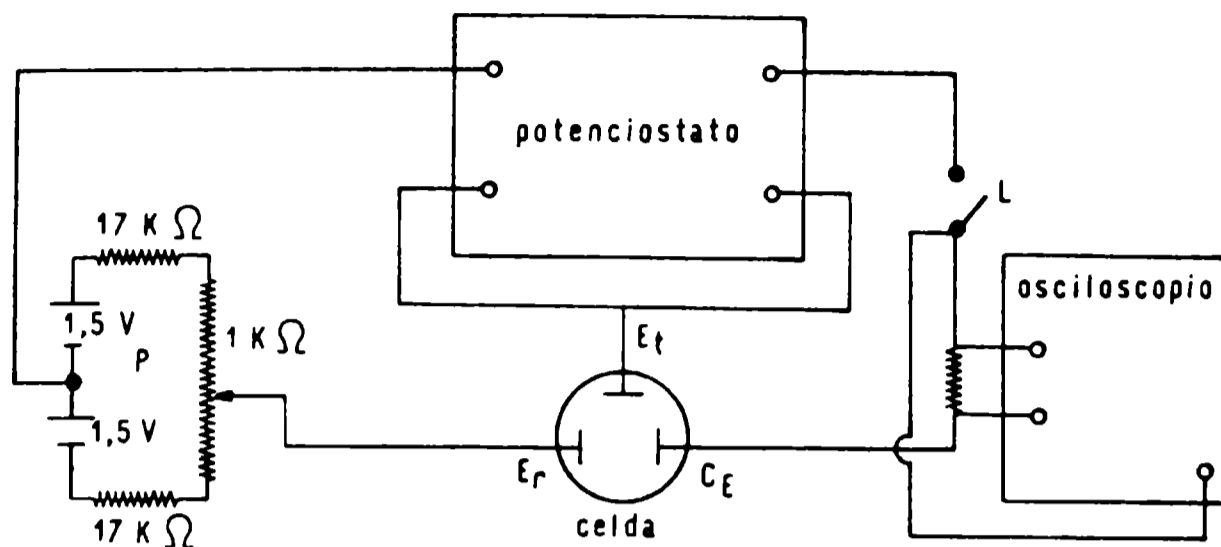


Fig. 5.- Esquema simplificado del circuito empleado: E_t , electrodo de trabajo; C_E contraelectrodo; E_r , electrodo de referencia; P, circuito potenciométrico auxiliar; L, llave interruptora de mercurio

treinta segundos, para homogeneizar la solución. Se suspende la agitación, se selecciona el sobrepotencial deseado, se dispara el conjunto potenciostato-osciloscopio y se mide la corriente en la pantalla del osciloscopio correspondiente al tiempo elegido para cada caso. El procedimiento se repite para cada sobrepotencial aplicado (la caída óhmica se descontó colocando el electrodo de referencia a distintas distancias del electrodo de trabajo y extrapolando la medida de corriente a distancia cero y tomando este valor como "corriente corregida por caída óhmica"¹⁰; se emplearon las distancias 0,5; 1; 2 y 4 cm).

Se realizaron corridas anódicas y catódicas con incrementos de potencial de 20 mV, en un rango comprendido entre 0 y 300 mV (anódicos o catódicos según sea el caso).

Se efectuaron determinaciones con medidas de corriente a tiempos de 0,1 milisegundo, 2 milisegundos, 20 milisegundos y 200 milisegundos.

No se tuvieron en cuenta las medidas realizadas a 0,1 milisegundo pues presentaban acople de corrientes capacitivas. En cuanto a la medida a tiempos de 200 milisegundos, se realizaron sólo experiencias con el electrodo de plata pues se pretendía exclusivamente determinar qué error se introduce con la aplicación de la ecuación (23) cuando una de las corrientes límite era de valor comparable al i_0 de la reacción correspondiente.

Los resultados obtenidos para los diferentes casos se detallan en el punto siguiente.

TABLA I
VALORES EXPERIMENTALES DE LA DENSIDAD DE CORRIENTE ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) EN FUNCIÓN DEL SOBREPOTENCIAL (η) APLICADO

Electrodo.....	Plata-perclorato de plata						Cobre-cloruro de cobre						Cobre-perclorato de cobre						
	2 mb		20 mb		200 mb		2 mb		20 mb		20 mb		2 mb		20 mb		20 mb		
	A	C	A	C	A	C	A	C	A	C	A	C	A	C	A	C	A	C	
Tiempo lectura...	i_a	i_c	i_a	i_c	i_a	i_c	i_a	i_c	i_a	i_c	i_a	i_c	i_a	i_c	i_a	i_c	i_a	i_c	
Forma curva*.....	i_a	i_c	i_a	i_c	i_a	i_c	i_a	i_c	i_a	i_c	i_a	i_c	i_a	i_c	i_a	i_c	i_a	i_c	
η																			
20	144	137	140	133	92	69	33	33	33	33	33	33	33	33	4	4	4	4	4
40	310	279	299	269	208	122	70	70	70	70	69	69	69	69	10	7	10	7	7
60	511	438	489	420	348	158	118	117	117	117	115	115	115	115	18	11	18	11	11
80	759	622	717	589	502	184	181	178	178	178	175	175	175	175	30	16	30	16	16
100	1058	833	981	777	661	203	267	261	262	262	256	256	256	256	48	22	48	22	22
120	1400	1066	1271	979	809	217	385	373	374	374	361	361	361	361	77	31	77	31	31
140	1776	1317	1566	1185	937	227	543	519	523	523	498	498	498	498	122	42	122	42	42
160	2128	1566	1844	1383	1040	234	749	704	711	711	665	665	665	665	191	57	191	57	57
180	2454	1802	2090	1562	1119	239	1005	926	938	938	859	859	859	859	296	77	296	77	77
200	2732	2008	2287	1715	1174	242	1306	1176	1195	1195	1060	1060	1060	1060	450	104	450	104	104
220	2950	2180	2439	1839	1215	244	1637	1439	1467	1467	1282	1282	1282	1282	668	141	668	141	139
240	3115	2318	2551	1936	1244	246	1977	1695	1733	1733	1482	1482	1482	1482	958	189	958	189	186
260	3234	2424	2630	2010	1262	247	2299	1927	1977	1977	1656	1656	1656	1656	1314	251	1314	251	246
280	3319	2503	2686	2064	1275	248	2585	2124	2484	2484	1799	1799	1799	1799	1714	332	1714	332	323
300	3377	2561	2724	2103	1283	249	2823	2282	2352	2352	1911	1911	1911	1911	2118	434	2118	434	419

* Referencia: A, curva anódica; C, curva catódica

6. Resultados obtenidos

En la Tabla I se pueden observar los valores de densidad de corriente correspondientes a cada sobrepotencial aplicado para los distintos sistemas de electrodos ensayados.

Las Fig. 6, 7 y 8 muestran las curvas corriente-potencial correspondientes a los valores de dicha tabla.

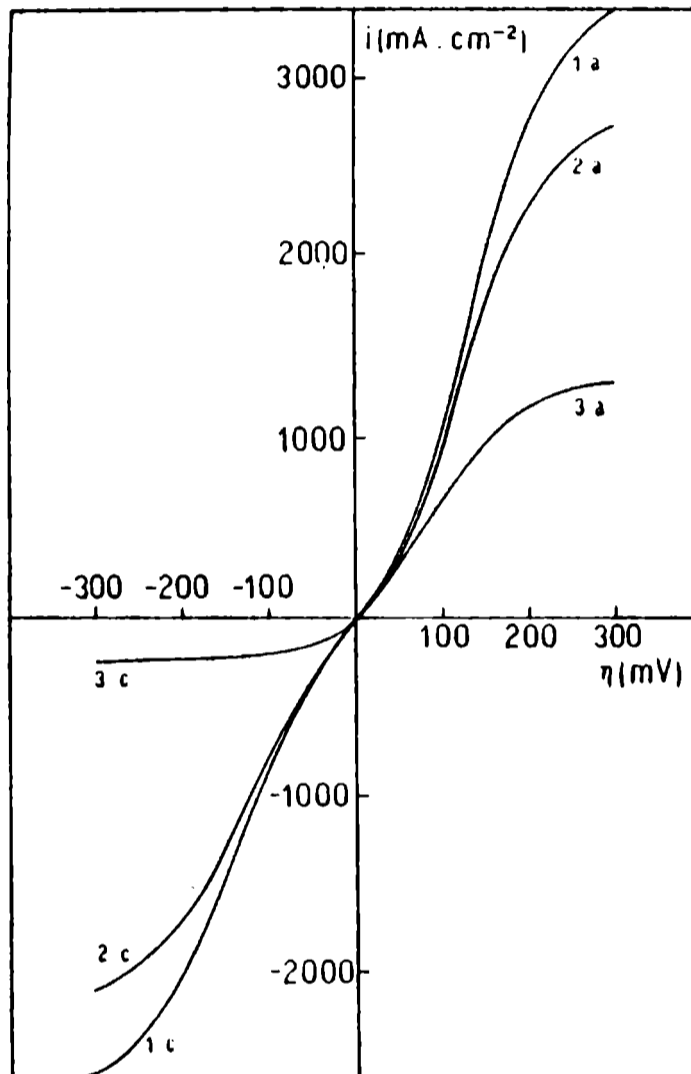


Fig. 6.- Gráfico i vs η
(electrodo plata-perclorato de plata)

Curva	Forma	t lect.(ms)
1a	anódica	2
1c	catódica	2
2a	anódica	20
2c	catódica	20
3a	anódica	200
3c	catódica	200

Para mostrar la forma general que toman los gráficos $\ln i$ vs η y $\ln y$ vs η se tomaron como ejemplo las curvas catódicas, con lectura de la corriente a los 20 ms en relación con los tres electro-

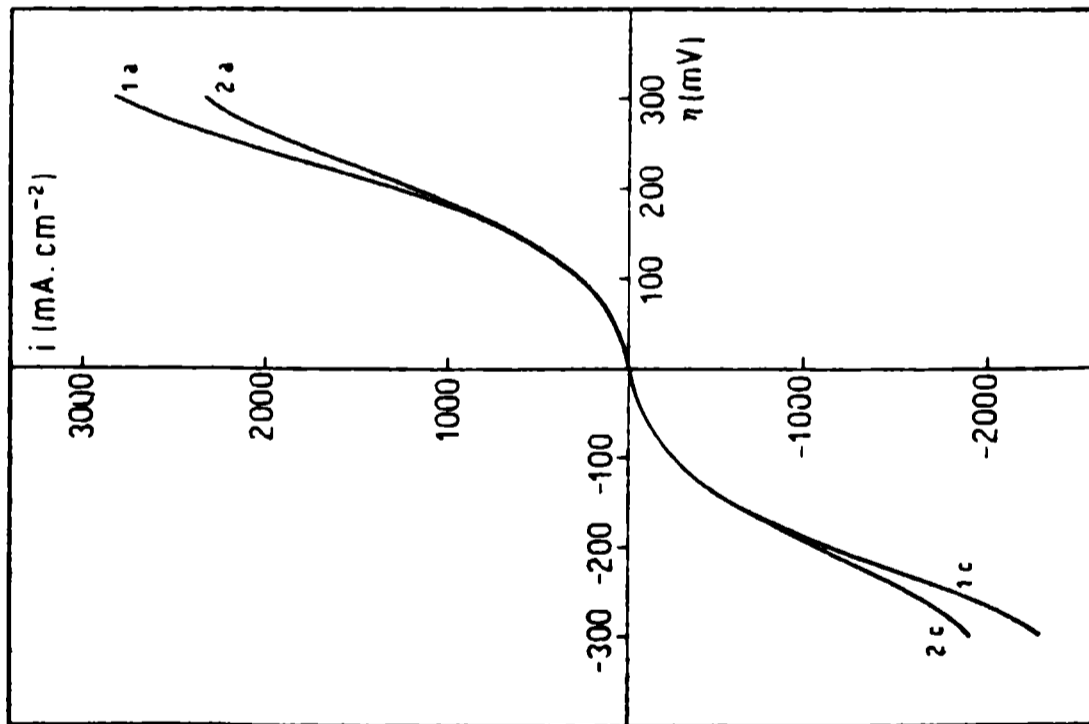


Fig. 7.- Gráfico i vs η
(electrodo cobre-cloruro de cobre)

Curva	Forma	t lect. (ms)
1a	anódica	2
1c	catódica	2
2a	anódica	20
2c	catódica	20

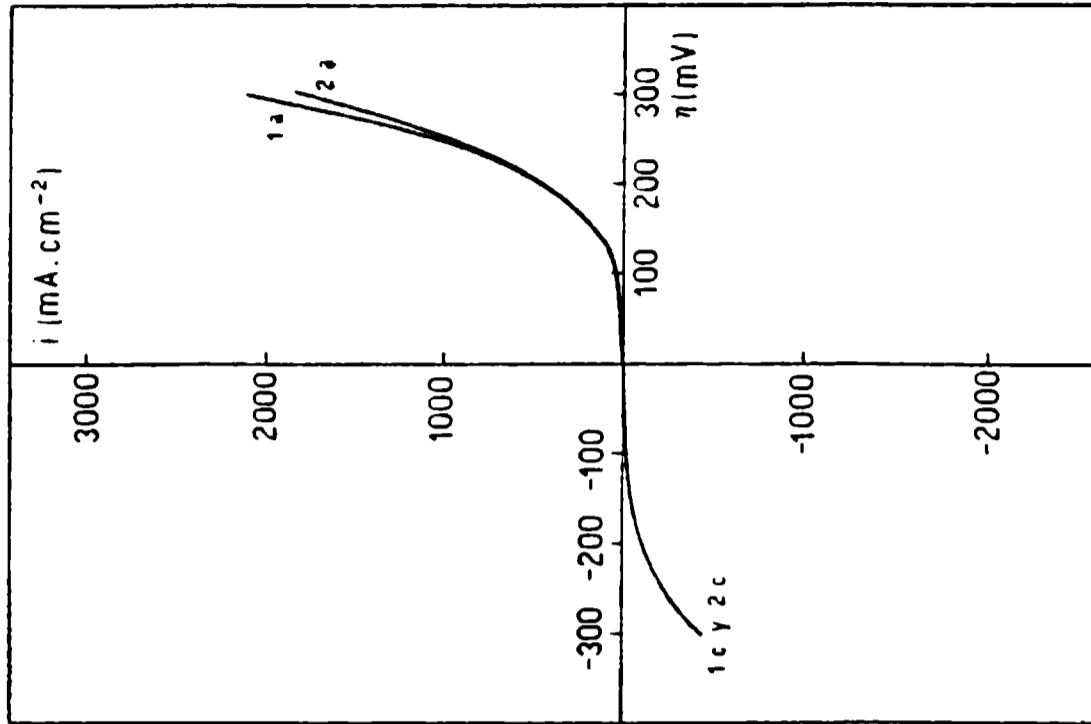


Fig. 8.- Gráfico i vs η
(electrodo cobre-perclorato de cobre)

Curva	Forma	t lect. (ms)
1a	anódica	2
1c	catódica	2
2a	anódica	20
2c	catódica	20

TABLA II
VALORES DE i_0 Y DE β OBTENIDOS A PARTIR DE LAS
ECUACIONES QUE SE INDICAN EN CADA CASO

Electrodo	Tipo de reacción	Tiempo de lectura (ms)	Ecuación aplicada	β	i_0 (mA.cm ⁻²)	
Plata-perclorato de plata	catódica	2	23	0,47	195	
	catódica	20	23	0,47	195	
	catódica	200	23	0,47	195	
	anódica	2	23	0,53	195	
	anódica	20	23	0,53	195	
	anódica	200	23	0,56	153	
	anódica	200	22	0,53	195	
	catódica	2	3d	0,42	182	
	catódica	20	3d	0,41	175	
	catódica	200	3d	0,20	109	
	anódica	2	3d	0,49	181	
	anódica	20	3d	0,47	178	
	anódica	200	3d	0,52	112	
	Cobre-cloruro de cobre	catódica	2	23	0,50	42
		catódica	20	23	0,50	42
anódica		2	23	0,50	42	
anódica		20	23	0,50	42	
catódica		2	3d	0,49	41	
catódica		20	3d	0,48	41	
anódica		2	3d	0,49	41	
anódica		20	3d	0,49	41	
Cobre-perclorato de cobre	catódica	2	23	0,40	4,8	
	catódica	20	23	0,40	4,8	
	anódica	2	23	0,60	4,9	
	anódica	20	23	0,60	4,9	
	catódica	2	3d	0,40	4,8	
	catódica	20	3d	0,40	4,8	
	anódica	2	3d	0,60	4,8	
	anódica	20	3d	0,60	4,8	

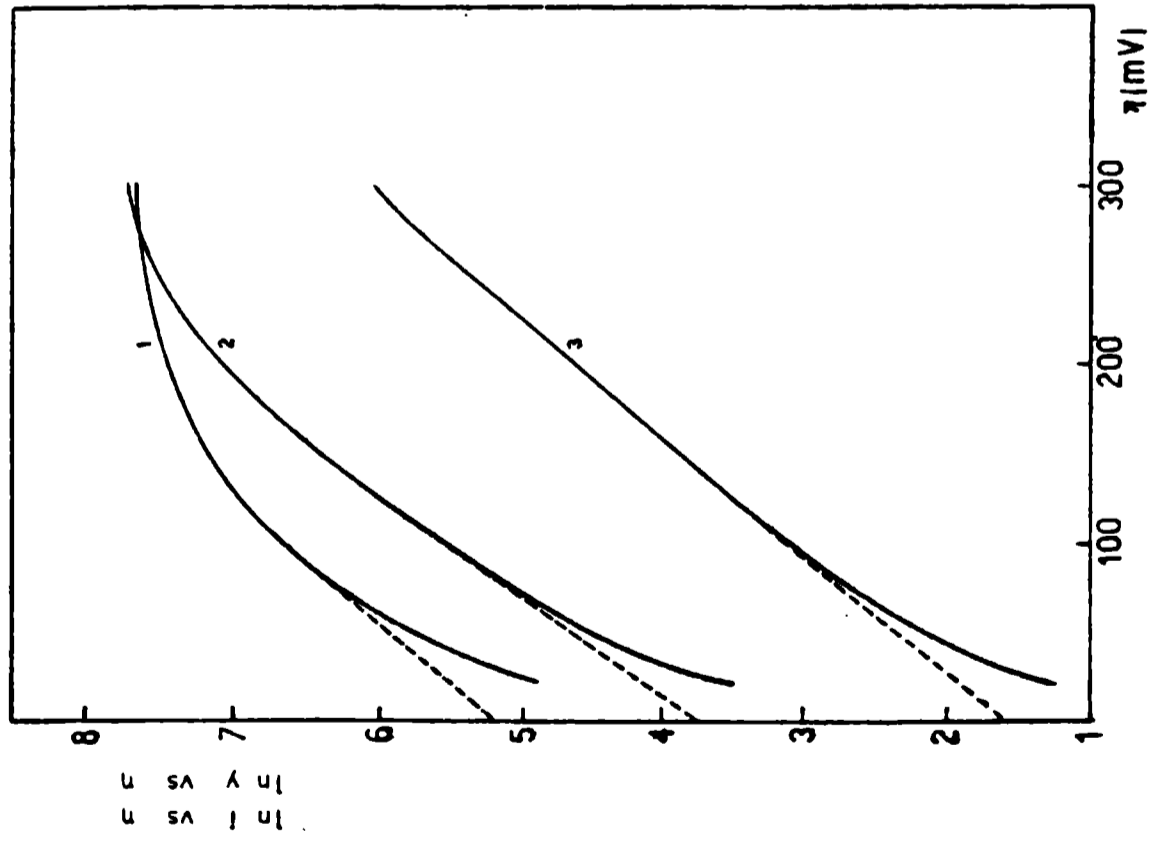


Fig. 9.- Gráfica $\ln i$ vs η (línea llena)
 $\ln y$ vs η (punteado)

Forma: anódica
 Tiempo de lectura: 20 ms

Curva	Electrodo
1	plata-perclonato de plata
2	cobre-cloruro de cobre
3	cobre-perclonato de cobre

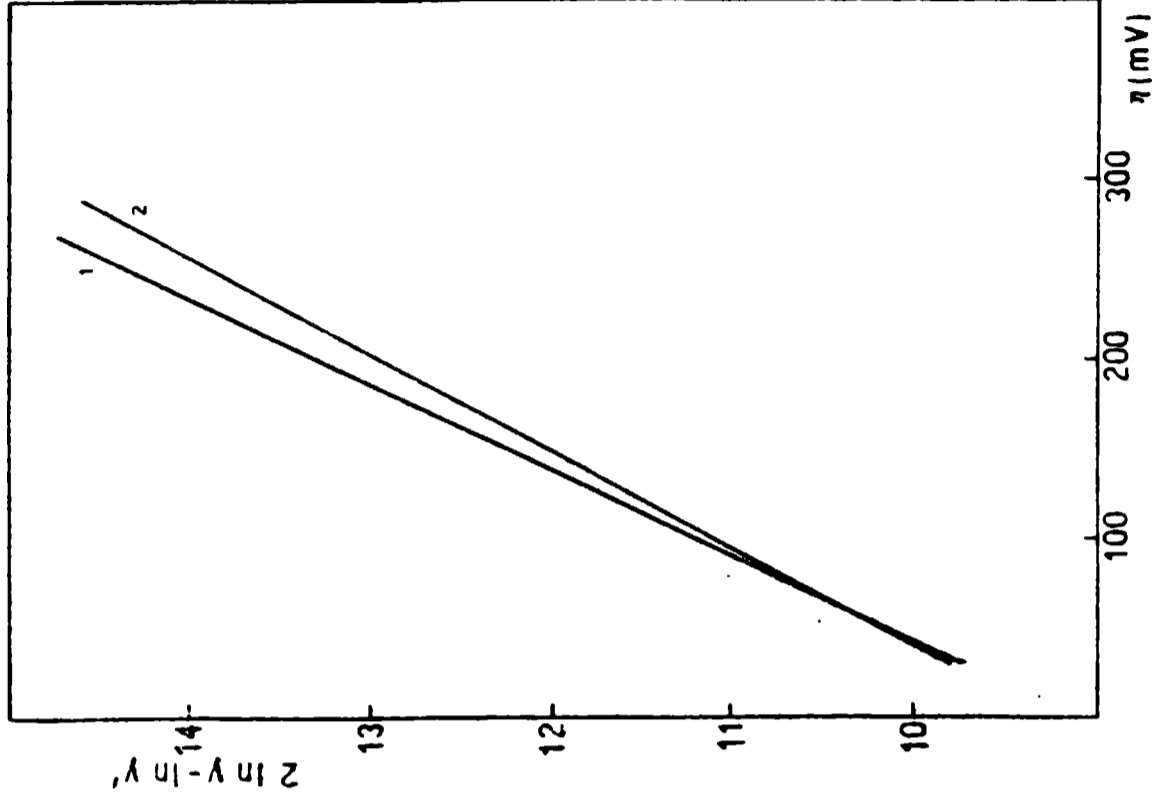


Fig. 10.- Gráfico $2 \ln y - \ln y'$ vs η
 Electrodo: plata-perclonato de plata
 Tiempo de lectura: 2 y 20 ms
 Curva 1: anódica
 Curva 2: catódica

dos ensayados, tal como se muestra en la Fig. 9.

Las Fig. 10 a 14 representan las curvas que se obtienen graficando $2 \ln y - \ln y'$ vs η (ecuación 23) para todos los casos estudiados.

En la Tabla II se detallan los valores de i_0 y β obtenidos aplicando las ecuaciones que se indican en cada caso entre las fórmulas deducidas en el primer capítulo de este trabajo.

DISCUSION DE RESULTADOS

Observando la Fig. 9 se puede ver que en general las representaciones gráficas de $\ln i$ vs η (Tafel) tienen dos tramos curvos: uno a bajos sobrepotenciales, donde la ecuación de Tafel no es aplicable y la otra a sobrepotenciales mayores, donde inciden los fenómenos de transporte de masa. Como puede verse en dicha figura, la curvatura a altos sobrepotenciales es mayor cuanto más grande es el valor de i_0 , para una contribución de transporte de masa semejante, a tal punto que de los tres casos planteados sólo puede aplicarse la ecuación de Tafel para el sistema cobre-perclorato de cobre.

Si en cambio se grafica $\ln y$ vs η la curvatura a bajos sobrepotenciales desaparece por la corrección por reacción inversa, que se consigue mediante la aplicación de las ecuaciones correspondientes, pero subsiste la curvatura a altos sobrepotenciales. Con esta ecuación es posible un mejor cálculo de los parámetros cinéticos.

Las Fig 10 a 14 corresponden a las representaciones gráficas de la ecuación (23), $2 \ln y - \ln y'$ vs η . Puede observarse que se obtienen rectas en todo el rango de sobrepotenciales aplicados, para las corridas anódicas y catódicas, y para tiempos de lectura de 2 y 20 ms (Fig. 10 a 12).

Los gráficos correspondientes a las lecturas a 200 ms (donde la densidad de corriente límite catódica es comparable al i_0 del sistema plata-perclorato de plata), muestran algunas desviaciones de la recta, tal como se observa en las Fig. 13 y 14. No obstante ello de la curva catódica se obtienen, aplicando la ecuación (23), los mismos valores que para los otros tiempos de lectura (Tabla II). En cambio, la aplicación de dicha ecuación para la curva anódica, conduce a resultados erróneos. Esto está de acuerdo con las consideraciones que se hicieron en el primer capítulo, cuando se estableció que para poder simplificar la ecuación (22) y utilizar sin error la ecuación (23) (resultado de dicha simplificación), era necesario que el valor de la corriente límite inversa fuera lo suficientemente grande como para que el término $y^2 k e^{-\eta k} / i_1$ resulte despreciable aún a bajos sobrepotenciales. En este último caso se aplicó la ecuación completa, es decir la (22), y como puede verse en la Tabla II se obtuvieron los mismos valores de los parámetros cinéticos que en los otros casos.

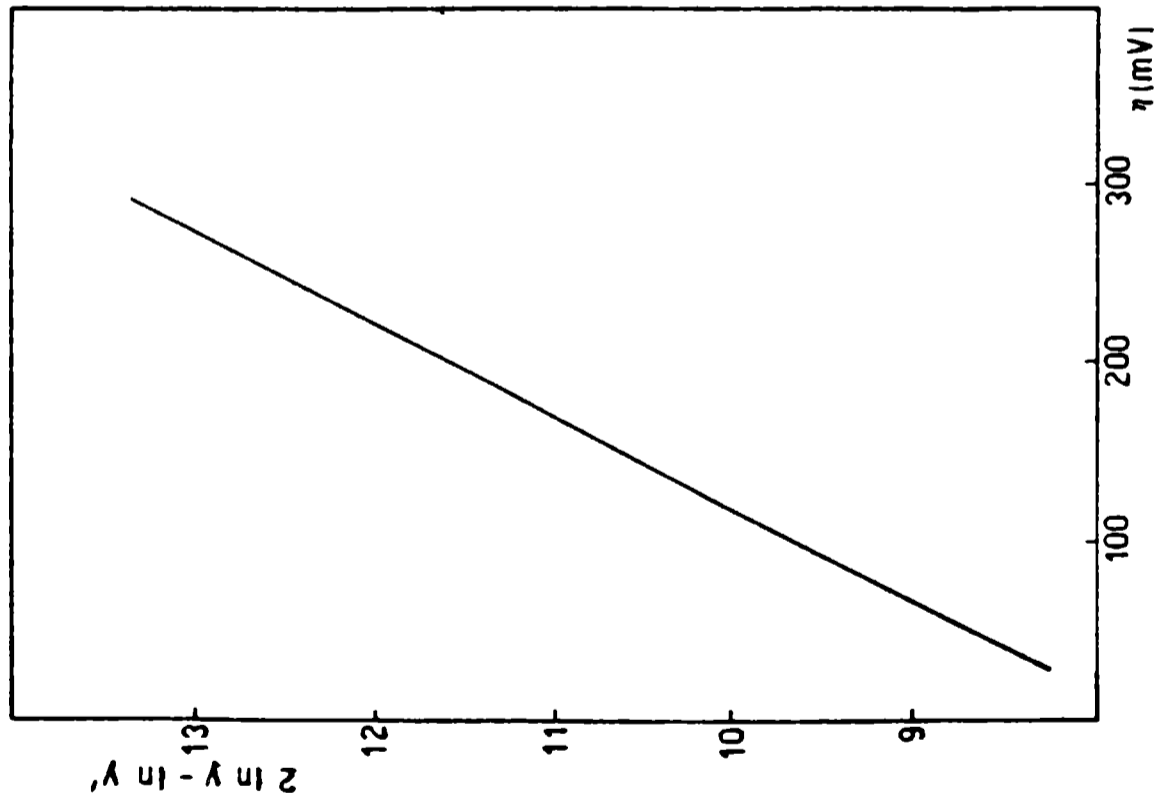


Fig. 11.- Gráfico 2 $\ln y - \ln y'$ vs η
 Electrodo: cobre-cloruro de cobre
 Curva única para τ y 20 ms y forma anódica y catódica

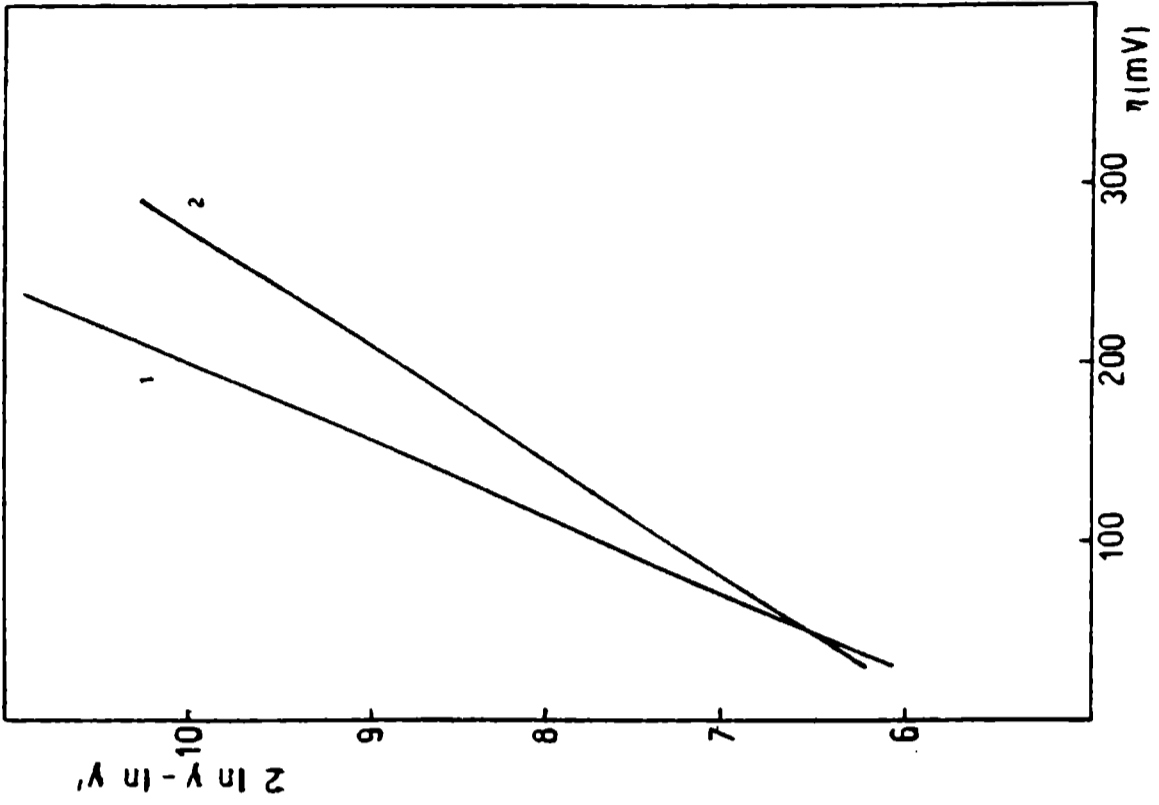


Fig. 12.- Gráfico 2 $\ln y - \ln y'$ vs η
 Electrodo: cobre-perclorato de cobre
 Tiempo de lectura: 2 y 20 ms
 Curva 1: anódica
 Curva 2: catódica

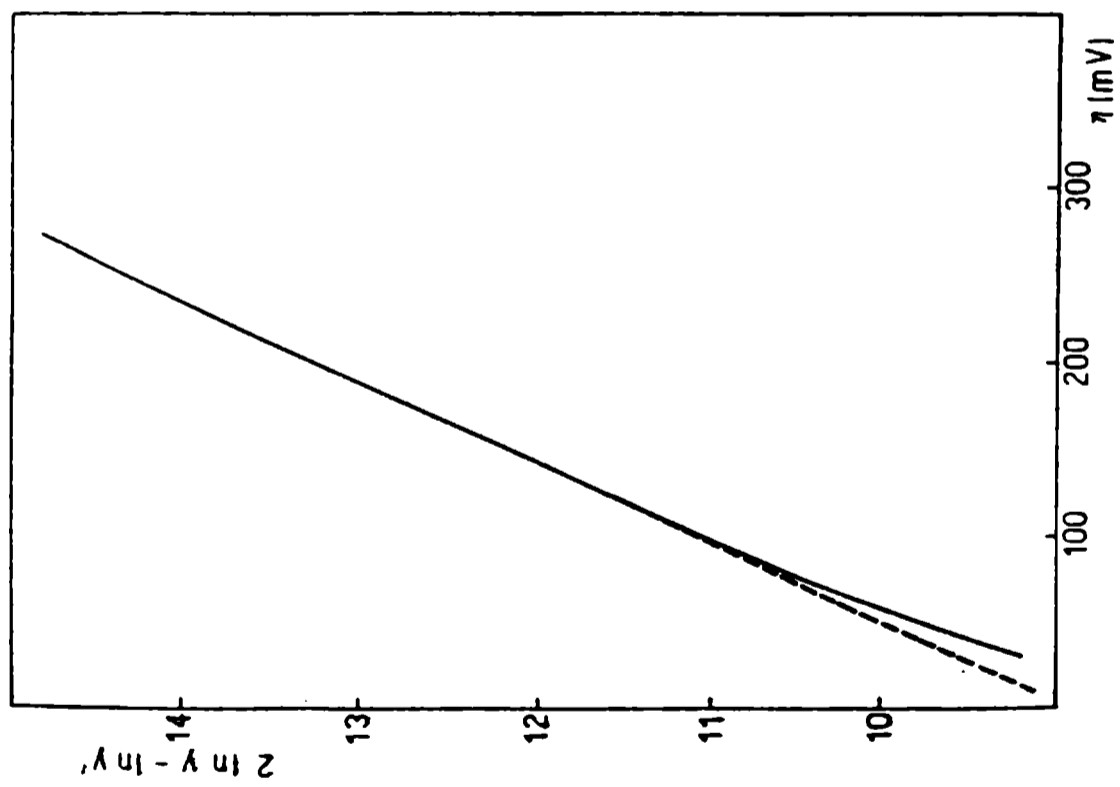


Fig. 13.- Gráfico $2 \ln y - \ln y'$ vs η .
 Electrodo plata-plataclorato de plata
 Tiempo de lectura: 200 ms
 Curva: catódica
 Trazo continuo: experimental
 Trazo punteado: extrapolación

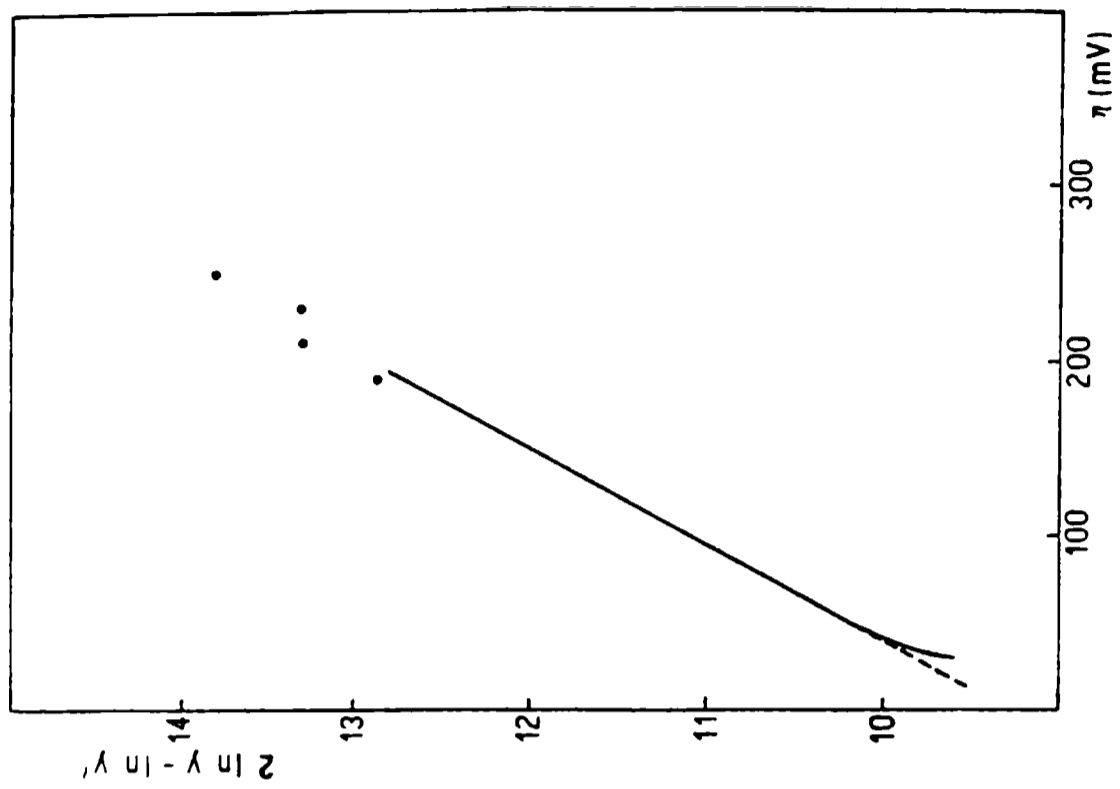


Fig. 14.- Gráfico $2 \ln y - \ln y'$ vs η .
 Electrodo: plata-perclorato de plata
 Tiempo de lectura: 200 ms
 Curva: catódica
 Trazo continuo: experimental
 Trazo punteado: extrapolación

CONCLUSIONES

1. De acuerdo con los resultados de las experiencias realizadas se observa que las ecuaciones deducidas en este trabajo se pueden aplicar satisfactoriamente para obtener los valores de los parámetros cinéticos i_0 y β a partir de las curvas corriente-potencial correspondientes a procesos de electrodo gobernados simultáneamente por fenómenos de transferencia de carga y de transporte de masa.

2. Se observa que la incidencia relativa de dichos fenómenos no introduce variantes en el valor final de los parámetros cinéticos mencionados, siempre que se utilice para el cálculo la ecuación adecuada.

3. La ecuación de aplicación más general es la (23). No obstante a veces es posible utilizar alternativamente otras ecuaciones, como por ejemplo la (3d), aplicable cuando la incidencia del paso de transporte de masa no es muy notable, o la (11), que se puede emplear cuando se conocen los valores de las corrientes límite de las reacciones directa e inversa. Los únicos casos en que la aplicación de la ecuación (23) conduce a errores, es cuando la corriente límite de la reacción inversa es de magnitud similar a la corriente de intercambio de la reacción global (i_0). En estos casos pueden presentarse dos alternativas; que dicha corriente límite sea conocida, en cuyo caso se aplica la ecuación (22), o que se desconozca el valor de la mencionada corriente límite, en cuyo caso se debe recurrir al empleo combinado de las ecuaciones (22) y (26). De todas maneras, la necesidad de aplicar los dos últimos sistemas de resolución mencionados surge cuando al graficar la ecuación (22) no se obtiene una recta.

4. Es importante recalcar que las ecuaciones deducidas son aplicables tanto a bajos como a altos sobrepotenciales, cosa que no se puede lograr utilizando los sistemas de cálculo clásicos, que, como ya se indicó, son, o a campos bajos (sobrepotenciales menores de 10 mV) o a sobrepotenciales mayores de 100 mV (ecuación de Tafel).

5. De lo expuesto se concluye que el sistema de cálculo desarrollado constituye un interesante aporte para el cálculo de los parámetros cinéticos, en especial para reacciones de transferencia de carga rápida donde resulta difícil reducir al mínimo la contribución de los procesos de transporte de masa.

6. La aplicabilidad de este sistema de ecuaciones a la resolución de problemas de corrosión queda comprobada por el hecho de que las velocidades de corrosión de metales en medios acuosos obtenidas por la metodología de cálculo expuesta concuerdan satisfactoriamente con los resultados obtenidos en ensayos de pérdida de peso.

BIBLIOGRAFIA

- (¹) Fontana, M. G., Greene, N. D.- Corrosion Engineering. Mc Graw Hill Book Co, EE.UU. (1967).
- (²) Bauer, H. H.- J. Electroanal. Chem., 16 , 419 (1968).
- (³) Forker, W.- Cinética electroquímica. Manuales Eudeba. Buenos Aires (1971).
- (⁴) Bockris, J., Reddy, A.- Modern Electrochemistry. Plenum Press, New York (1970).
- (⁵) Gallus, Z.- Fundamental of Electrochemical Analysis. Ellis Horwood Series in Analytical Chemistry. England (1976).
- (⁶) Posadas, D.- Introducción a la Electroquímica. Secretaría General de la Organización de los Estados Americanos. Programa Nacional de Desarrollo Científico y Técnico. Washington, EE.UU. (1980).
- (⁷) Costa, J. M.- Fundamentos de Electrónica; Cinética Electroquímica y sus Aplicaciones. Ed. Alhambra, España (1981).
- (⁸) Delahay, P.- New Instrumental Methods in Electrochemistry. Interscience Publisher, EE.UU. (1954).

**SEPARACION SISTEMATICA Y DETERMINACION DE COBRE Y SUS
COMPUESTOS POR ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCION ATOMICA
EN OXIDO CUPROSO INDUSTRIAL**

R. R. Iasi* y R. H. Pérez

*** Responsable del Area Absorción Atómica del CIDEPINT.**

SUMMARY*

Copper (I) dismutation in acid solutions represents a difficulty in the analysis of metallic copper and cupric oxide of cuprous oxide samples destined to the elaboration of antifouling paints.

A modification to the method of Metha and Bharucha is studied in the present paper, consisting in the replacement of a hot saturated solution of potassium iodide with a warm potassium thiocyanate solution for the extraction of copper (I). Under these conditions cuprous oxide dissolves rapidly and quantitatively, with a concomitant pH increase, without modification of copper and copper (II) oxide present in the sample.

Cupric oxide is extracted from the residue by means of hydrochloric acid in an inert carbon dioxide atmosphere; metallic copper, finally, is dissolved with nitric acid. The copper content of these two last solutions is specifically determined by atomic absorption spectrophotometry.

The precision and accuracy of the method was studied and resulted adequate for the control of industrial cuprous oxide employed in the production of antifouling paints.

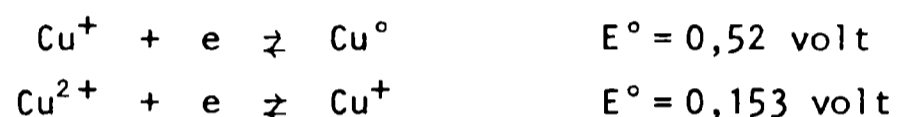
A complete analysis, once the reagents have been prepared, demands no more than thirty minutes.

* Iasi, R. R. & Pérez, R. H.- A systematic separation and determination of copper and its compounds by atomic absorption spectrophotometry in industrial cuprous oxide. CIDEPINT-Anales, 105, 1987.

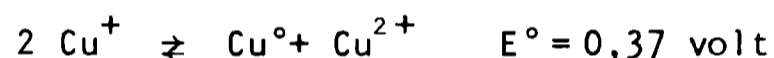
INTRODUCCION

La determinación de cobre y óxido cúprico en óxido cuproso comercial destinado a ser empleado como pigmento en la elaboración de pinturas antiincrustantes es de gran interés práctico, por cuanto el mismo contiene cantidades variables de estas sustancias, que se originan durante el proceso de fabricación o como consecuencia de transformaciones químicas que tienen lugar durante su almacenamiento.

Las dificultades prácticas relativas al empleo de este pigmento tienen relación con la inestabilidad de los compuestos de Cu(I) en soluciones acuosas. Dicha inestabilidad es consecuencia de los valores de los potenciales normales de reducción de los pares $\text{Cu}^+/\text{Cu}^\circ$ y $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ (1):



Por combinación de estas dos reacciones se obtiene la reacción de dismutación:



siendo la constante de equilibrio:

$$k = [\text{Cu}^{2+}] / [\text{Cu}^+]^2 \approx 10^6$$

Este equilibrio puede desplazarse hacia la izquierda si se consigue fijar al Cu(I) con un reactivo químico que produzca con el mismo un compuesto muy estable (ioduro, cianuro, sulfocianuro, etc.). El óxido cuproso sólo podrá ser disuelto sin dismutación desde una muestra que también contiene CuO y Cu° , por medio de un reactivo que además de dar una especie soluble muy estable no ataque a los otros compuestos. En base a las observaciones apuntadas, diversos autores han propuesto métodos de separación y de evaluación cuantitativa de cada una de estas sustancias.

El óxido cuproso es un polvo de color que va del amarillo al rojo, dependiendo el mismo del método de preparación y de las condiciones en las cuales se obtiene (2).

Cualquiera sea el método de elaboración empleado, siempre se encontrarán presentes pequeñas cantidades de cobre en estado elemental y algo de óxido cúprico. Por otra parte, y desde el punto de vista analítico, los métodos de separación en los que se utiliza un ácido como reactivo provocan inmediatamente las reacciones apuntadas, restando de esta manera exactitud al método y haciéndolo inaplicable.

ANTECEDENTES

La determinación cuantitativa de los componentes de una mezcla de cobre, óxido cuproso y óxido cúprico ha sido estudiada por diferentes investigadores, proponiendo diversos métodos que permiten el aislamiento de cada una de estas sustancias. Furman (3) disuelve selectivamente el cobre metálico por medio de una solución de sulfato de plata y el cobre disuelto es determinado iodométricamente previa separación del ión plata como cloruro de plata. Los óxidos remanentes son calentados a ebullición con ácido sulfúrico al 10 %, con lo que se consigue disolver el cobre que estaba como óxido cúprico y la mitad del correspondiente al óxido cuproso, y el cobre así disuelto se determina también iodométricamente. El cobre remanente se solubiliza en ácido nítrico y se determina también con ioduro.

Mehta y Bharucha (4) extraen el óxido cuproso con solución saturada caliente de ioduro de potasio. Sobre el residuo determinan la suma de cobre y óxido cúprico, previa disolución con ácido nítrico. Otra porción del residuo de la extracción con ioduro de potasio es tratada con solución de cloruro férrico en ácido clorhídrico, con lo que se extrae selectivamente el cobre metálico. El óxido cuproso se estima por diferencia.

El método propuesto por Lavruskhina (5) separa el óxido cuproso tratando la muestra con una solución de sulfato de hidrazina y cloruro de potasio en ácido clorhídrico, determinándose entonces Cu(I) en la solución por potenciometría con sulfato cérico. El residuo obtenido es tratado con solución de cloruro férrico, lográndose así la disolución del cobre y dejando un sólido de óxido cúprico que se disuelve en ácido clorhídrico al 20 %.

Ubal dini y Guerrieri (6) han propuesto la conversión del cobre metálico en sulfuro cúprico, tratando la muestra con una solución de azufre en sulfuro de carbono. El producto obtenido se ataca con solución de ácido clorhídrico y cloruro de potasio, disolviéndose de esta manera los óxidos cuproso y cúprico, quedando un residuo de sulfuro cúprico.

Un método interesante es el de Baker y Gibbs (7), en el cual se realiza el ataque de la muestra con solución de ácido clorhídrico 1:9 conteniendo 3 g de sulfato de hidrazina, o bien empleando una solución hidroalcohólica de ácido clorhídrico conteniendo cloruro estannoso. En este último caso la operación se lleva a cabo a 0°C. En dichas condiciones se disuelve selectivamente el óxido cuproso, quedando como residuo cobre y óxido cúprico. Estas dos sustancias son separadas con ácido clorhídrico exento de oxígeno, determinándose sobre la solución el cobre del óxido cúprico por iodometría. El cobre residual se disuelve convenientemente y se determina aplicando el mismo método del caso anterior.

Los métodos normalizados por la American Society for Testing and Materials (8) para la determinación de óxido cuproso y de las impurezas que lo acompañan no constituyen métodos directos de análisis, con excepción de la determinación de cobre elemental. El porcentaje de óxido cuproso se informa como resultado de la aplicación de una fórmula de cálculo que incluye el valor de la determinación de cobre metálico y el contenido de reductores totales, expresado en óxido cuproso. La determinación de los reductores totales se basa en la reoxidación del hierro ferroso equivalente, obtenido por la acción reductora del cobre metálico y del óxido cuproso con una solución de nitrato cérico-amónico estándar, empleando como indicador del punto final de la titulación ortofenantrolina. El cobre metálico es separado de la mezcla por tratamiento a - 10°C con una solución extractante que contiene ácido clorhídrico y cloruro estannoso en alcohol desnaturalizado con 5 % de benceno, en una atmósfera inerte de dióxido de carbono. El residuo de cobre, libre de los óxidos que lo acompañaban, se disuelve en cloruro férrico en atmósfera de dióxido de carbono. La acción reductora del cobre metálico sobre el hierro férrico produce una cantidad equivalente de hierro ferroso, la que se determina con una solución de nitrato cérico amónico.

El contenido porcentual de óxido cuproso se obtiene aplicando la siguiente fórmula de cálculo:

$$\text{Cu}_2\text{O} \% = A - 2,252 B$$

donde A es el contenido porcentual de reductores totales, expresado como óxido cuproso y B el contenido porcentual de cobre metálico.

El contenido de óxido cúprico se determina aplicando la fórmula siguiente:

$$\text{CuO} \% = 1,252 (C - B) - 1,112 D$$

donde C es el porcentaje de cobre total determinado electrogravimétricamente, B el porcentaje de cobre metálico y D el porcentaje de óxido cuproso.

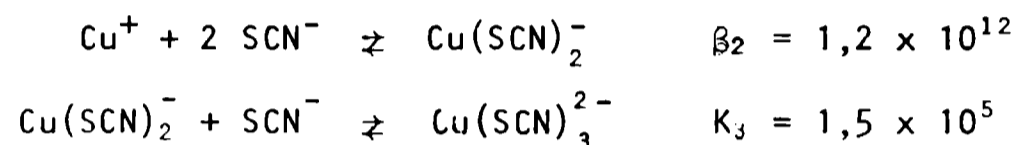
De lo expuesto surge que el método ASTM proporciona resultados analíticos indirectos basados en la aplicación de apropiadas fórmulas de cálculo. La obtención de resultados reproducibles dependerá de la aplicación estricta del método en las condiciones de baja temperatura y atmósfera inerte que se especifican.

METODO ESTUDIADO

A fin de subsanar los problemas derivados de la aplicación de los métodos mencionados precedentemente, se estudiaron ciertas modificaciones al propuesto por Mehta y Bharucha a fin de poder determi-

nar en forma cuantitativa cada uno de los componentes de la mezcla (Cu^0 , Cu_2O y CuO) con un excelente grado de exactitud. Para ello se reemplazó el ioduro de potasio por el sulfocianuro de potasio (pseudohalogenuro) en solución saturada y caliente, que se emplea como extractante del óxido cuproso. Esta sustancia se disuelve en forma rápida con formación de un complejo estable, con evolución del pH hacia medio alcalino fuerte.

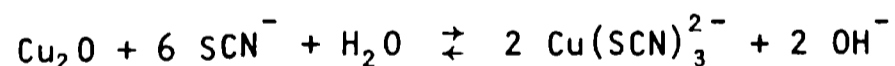
El tiocianato cuproso se obtiene como un polvo blanco amorfo o ligeramente amarillento cuando una solución de sal cúprica es tratada con un sulfocianuro alcalino en presencia de un reductor como el dióxido de azufre. El compuesto que se forma es insoluble en agua pero se disuelve en una solución acuosa de tiocianatos alcalinos, produciendo complejos (⁹):



Estas reacciones de complejamiento muestran la posibilidad de extraer el óxido cuproso con solución de sulfocianuro de potasio. Para la comprobación de la disolución del óxido cuproso se realizaron experiencias tendientes a determinar las condiciones en las que se produce la solubilización por complejamiento del compuesto. Dichas experiencias se efectuaron empleando óxido cuproso recientemente preparado de acuerdo con el método indicado por Donnan y Thomas (¹⁰).

Se observó que la disolución ocurría rápidamente, con una rápida evolución del pH, que pasó del valor inicial 7 a 13. Se trabajó con una masa de 0,200 g de óxido cuproso puro y un volumen de 40 ml de solución saturada neutra de sulfocianuro de potasio, a una temperatura de 80-90°C.

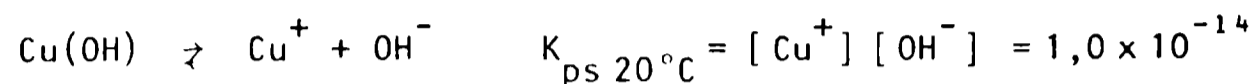
La reacción de complejamiento puede interpretarse mediante la ecuación siguiente:



De acuerdo con esta interpretación, el mecanismo de formación del complejo podría ser desplazado hacia la derecha de dos maneras: la primera, mediante el aumento de la concentración del complejante, y la segunda, neutralizando los iones hidroxilo formados. Las pruebas realizadas para estudiar la velocidad de disolución del óxido cuproso han permitido establecer que velocidades grandes de disolución se logran cuando la solución es saturada a temperatura casi de ebullición. Además, la presencia de óxido cúprico y de cobre metálico no tiene ninguna influencia sobre la reacción de disolución ni se produce dismutación debido al alto pH originado.

A partir de los resultados obtenidos en los ensayos preliminares se elaboró un método de separación y medida de los diferentes compuestos de cobre, adoptándose la espectrofotometría de absorción atómica como método analítico, debido a su gran especificidad y exactitud en la determinación cuantitativa.

En base a los valores de la bibliografía se ha estimado el valor de la constante de formación del complejo, en las condiciones de equilibrio, a partir de la constante del producto de solubilidad del hidróxido cuproso ⁽¹¹⁾:



La constante de formación del complejo ⁽⁹⁾ es:



El valor teórico de la constante de equilibrio de la reacción de disolución del óxido cuproso es, en consecuencia:

$$K = \frac{[\text{Cu(SCN)}_3^{2-}]^2 [\text{OH}^-]^2}{[\text{SCN}^-]^6} = 3,6 \times 10^6$$

La velocidad de disolución del óxido cuproso en sulfocianuro de potasio saturado es tan grande que permite la separación cuantitativa por filtración de las impurezas de cobre metálico y de óxido cúprico, sin que se produzca la alteración de éstos.

Es sabido que el cloruro de amonio y el ácido clorhídrico no atacan al cobre elemental si el tratamiento se realiza en una atmósfera libre de oxígeno. Mediante la eliminación del oxígeno del sistema es posible separar cuantitativamente el óxido cúprico con ácido clorhídrico diluido, permaneciendo inalterado el cobre elemental ⁽¹²⁾; esta dificultad se resuelve trabajando en atmósfera de dióxido de carbono o de nitrógeno.

PARTE EXPERIMENTAL

De acuerdo con lo descrito se procedió a la separación sistemática de los diferentes componentes del óxido cuproso industrial.

En primer término, se transfieren 0,200 g de la muestra del pigmento industrial a un vaso de precipitados de 250 ml, agregando 60 ml de solución saturada neutra de sulfocianuro de potasio. Se calienta a ebullición un minuto; al cabo de dicho tiempo se ha disuel-

TABLA I
COMPOSICIONES DE LAS SOLUCIONES PATRONES

N°	ml de solución patrón de Cu ²⁺ de 100 ppm	Volumen final (ml)
1	0	100
2	5	100
3	10	100
4	15	100
5	20	100

TABLA II
PORCENTAJES DE LOS COMPONENTES DE LAS MEZCLAS PATRONES

Cobre elemental	Oxido cúprico	Oxido cuproso
1,0	5,0	94,0
2,0	4,0	94,0
3,0	3,0	94,0
4,0	2,0	94,0
5,0	1,0	94,0

PESO DE LOS COMPONENTES DE LAS MEZCLAS PATRONES SINTETICAS

Muestra	Cobre (g)	Oxido cúprico (g)	Oxido cuproso (g)
A	0,050	0,250	4,70
B	0,100	0,200	4,70
C	0,150	0,150	4,70
D	0,200	0,100	4,70
E	0,250	0,050	4,70

to la totalidad del óxido cuproso, quedando un sólido constituido por óxido cúprico y cobre metálico.

Se prepara un dispositivo para filtración por vacío que permita una regulación de la succión. A dicho sistema se le adapta una placa filtrante de porosidad n° 3, de unos 75 cm³ de capacidad. Se vuelca el líquido sobrenadante del vaso de precipitados al crisol filtrante y se succiona luego suavemente el líquido, hasta que escurra en su totalidad. Con pequeñas porciones de 20 ml cada una de solución saturada neutra de sulfocianuro de potasio se lava el vaso de precipitados, de manera de trasvasar todo el sólido del mismo al crisol filtrante. Se lava luego el sólido retenido en la placa filtrante con solución saturada de sulfocianuro de potasio hasta asegurar la eliminación total del óxido cuproso de la mezcla retenida. Se continúa luego el lavado con agua destilada caliente a fin de arrastrar el exceso de reactivo extractante. Como resultado de esta operación queda un residuo constituido por cobre elemental y óxido cúprico.

A dicho residuo se agregan en la misma placa filtrante 0,250 g de carbonato ácido de sodio sólido, e inmediatamente 30 ml de solución de ácido clorhídrico 6 M caliente (casi a ebullición), dejándolo en contacto hasta lograr total disolución del óxido cúprico (3 a 5 minutos). El carbonato ácido de sodio se descompone rápidamente en contacto con el ácido caliente, generando una atmósfera inerte de dióxido de carbono, que arrastra al oxígeno del sistema hasta su total eliminación.

Una vez disuelto el óxido cúprico, se succiona la solución resultante, quedando retenidas en la placa las partículas de cobre elemental. Se lava el filtro con una solución acuosa diluída de ácido clorhídrico al 1 % caliente y saturada con dióxido de carbono (esta solución de lavado se prepara volcando 100 ml de ácido clorhídrico 1 % caliente sobre 0,25 g de carbonato ácido de sodio).

La solución separada por succión, que contiene el cobre del óxido cúprico extraído de la mezcla mediante el tratamiento ácido, es transferida cuantitativamente a un matraz aforado de 500 ml. El residuo, constituido por cobre metálico, se disuelve con una pequeña porción de ácido nítrico al 50 % y se lo trasvasa a un matraz de 500 ml previo lavado con agua destilada ácida (1 % de HNO₃) y caliente.

Sobre las dos soluciones se determina directamente cobre por absorción atómica, por comparación con patrones preparados de acuerdo con lo indicado en la Tabla I. Las determinaciones sobre las muestras y sobre los patrones se realizan en las mismas condiciones.

El contenido de cobre de la primera extracción ácida, expresado porcentualmente, se multiplica por 1,2517 para obtener su equivalente en óxido cúprico.

Como se indicó anteriormente, para la comprobación experimental del método se prepararon muestras patrones con cantidades conocidas de los tres componentes. Para ello se partió de productos co-

merciales para análisis, con excepción del óxido cuproso, que fué obtenido por el método de Donnan y Thomas. Este método permitió obtener un polvo de color rojo característico, muy estable frente a los agentes naturales.

El óxido cúprico corresponde al artículo 2766 de Merck y el polvo de cobre es de la firma Glidden Metals SCM corporation, grado 150RXL.

Las muestras patrones fueron preparadas mezclando cada uno de los componentes en las proporciones indicadas en la Tabla II. La mezcla íntima de los mismos se realizó en un recipiente de vidrio de 5 cm de diámetro por 10 cm de altura, en el cual se colocó la masa correspondiente a cada patrón mezclada con 5 g de esferas de vidrio de 3 mm de diámetro, mezclando con un dispersor agitador Red Devil Paint Conditioner durante 1 hora y realizando tres ciclos de mezclado.

Previo a la preparación de las muestras patrones el polvo de cobre se sometió a un tratamiento con solución saturada caliente de sulfocianuro de potasio para extraer el óxido cuproso superficial. Para ello se dejó en contacto durante 15 minutos, posteriormente se lavó con agua caliente y finalmente con una mezcla de etanol-eter etílico 1:1 en volumen, dejando secar al aire.

Las partículas de los materiales utilizados para la preparación de las muestras patrones oscilan dentro de las siguientes dimensiones:

Polvo de óxido cuproso.....	2,6 a 5,2 μm
Polvo de cobre.....	7,8 a 52 μm
Polvo de óxido cúprico.....	2,6 a 7,8 μm

La medida de los diámetros fue realizada microscópicamente.

En la Tabla III se muestran los resultados obtenidos con cada una de las muestras patrones. Las desviaciones de los resultados encontrados respecto de la composición de cada una de las muestras no son significativas, lo cual indica que el adoptado es un método eficaz y de rápida ejecución, hechos estos sumamente importantes en un laboratorio de control donde se procesan muchas muestras simultáneamente.

Para realizar las determinaciones analíticas se empleó un equipo de absorción atómica Jarrell Ash, Modelo 82-519, y una lámpara de cátodo hueco Varian Techtron serie 6H 289. Las medidas fueron realizadas seleccionando como longitud de onda de medida la línea 324,8 nm y usando una corriente de lámpara de 5,0 mA.

Las soluciones estándar empleadas para las medidas se prepararon con soluciones acuosas de cobre conteniendo 0, 5, 10, 15 y 20 ppm, obtenidas por dilución de una solución patrón de 1000 ppm, lograda por disolución de cobre de alta pureza de la British Chemical Standards, n° 137f.

La reproductibilidad de los resultados obtenidos fue establecida sobre una de las muestras, tomada al azar. Se eligió para tal fin

la muestra C, conteniendo 3,00 % de cobre y 3,00 % de óxido cúprico.

Para determinar el grado de reproductibilidad del método se efectuaron 10 ensayos, con estricta aplicación de la técnica de separación y medida propuesta, en una jornada de trabajo. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla IV, presentando el método propuesto una desviación estándar del 3,0 % en valor relativo.

DETERMINACIÓN DE OXIDO CUPROSO

Observando la ecuación que interpreta la disolución del óxido cuproso puede verse que quedan en libertad dos equivalentes de iones hidroxilo por cada mol de óxido cuproso que se compleja. Esto determina que el equivalente químico del óxido cuproso en esta reacción será la mitad de su peso molecular gramo. Los iones hidroxilo equivalentes puestos en libertad se valoran perfectamente con una solución de ácido clorhídrico 0,1 N, empleando para tal determinación del punto final un indicador ácido-base cuya zona de viraje del color corresponda a pH 7,0 o un valor próximo. Los indicadores que cumplen con estas condiciones son el rojo de metilo (pH 4,4-6,8) y el púrpura de bromocresol (pH 5,2-6,8).

Para la comprobación de la factibilidad de determinar el óxido cuproso mediante una volumetría indirecta, se determinó la alcalinidad liberada en la reacción de complejamiento. Se trabajó sobre muestras desconocidas, aplicando los métodos propuestos para la separación y determinación de los tres componentes.

Se pesaron 0,200 g de muestra, transfiriéndolos a un Erlenmeyer de 500 ml. Se añaden 60 ml de solución saturada de sulfocianuro de potasio, ajustado el pH a 7,0. Dicho ajuste se realiza empleando un medidor de pH con electrodo de vidrio y utilizando soluciones diluidas de ácido clorhídrico e hidróxido de sodio.

La mezcla se calienta a 80-100°C, observando la disolución del óxido cuproso rojo. Al cabo de unos minutos quedará sólo un insoluble constituido por el cobre y el óxido cúprico, que no molestan en la titulación. La solución resultante se enfría a temperatura ambiente, se agregan 2 a 3 gotas de rojo de metilo en solución al 0,2 % y se titula la alcalinidad equivalente al óxido cuproso disuelto añadiendo solución de ácido clorhídrico 0,1 N hasta cambio de color del indicador, del amarillo al rojo neto por una gota de exceso.

El cálculo porcentual del óxido cuproso se realiza aplicando la fórmula siguiente:

$$\text{Cu}_2\text{O} = \frac{V_a \cdot N_a}{m} \cdot 7,157$$

TABLA III
PORCENTAJES DE LOS COMPONENTES HALLADOS

Muestra	Cobre	Oxido cúprico
A	0,96	5,06
B	1,80	4,17
C	3,06	3,09
D	3,78	2,10
E	4,95	1,15

TABLA IV
COMPROBACION DE LA REPRODUCTIBILIDAD DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS POR APLICACION DEL METODO PROPUESTO

Ensayo n°	% Cu° encontrado	% CuO encontrado
1	2,90	3,16
2	3,15	3,15
3	2,85	3,20
4	3,00	2,85
5	3,10	3,00
6	3,18	3,00
7	3,15	3,10
8	3,05	3,23
9	3,20	3,07
10	3,00	3,18

Cu° promedio, 3,06
CuO promedio, 3,09

donde V_a es el volumen (ml) de ácido clorhídrico consumido en la titulación, N_a la concentración normal de la solución de ácido clorhídrico y m el peso (g) de la muestra.

La comprobación de la aplicabilidad de los métodos propuestos y de la reproductibilidad de los resultados se estudió haciendo las determinaciones cuantitativas sobre una muestra seleccionada, en la que se estableció el contenido porcentual de cada uno de los componentes y determinando al mismo tiempo el contenido de cobre total por electrodeposición ⁽⁸⁾.

Los valores porcentuales de los óxidos fueron transformados a su equivalente en cobre. De los resultados obtenidos, que figuran en la Tabla V, se observa que el balance numérico de las distintas especies de cobre coincide, encontrándose sólo una pequeña desviación porcentual relativa del 0,55 %, dato promedio de tres determinaciones.

TABLA V
RESULTADOS DEL ANALISIS DE LA MUESTRA TESTIGO
(Balance del contenido de cobre)

% equivalente en Cu		
Cu ₂ O = 89,62 %	79,62	
CuO = 3,83 %	3,06	Cu total = 83,40 %*
Cu ^o = 1,18 %	1,18	

* Contenido total de cobre de todas las especies químicas del cobre presentes en la muestra, determinación por electrodeposición ⁽⁷⁾.

Desviación estándar %:

$$\frac{(83,86 - 83,40) \cdot 100}{83,40} = 0,55$$

Es de destacar que la solubilización del óxido cuproso con sulfocianuro de potasio saturado y caliente, no es modificada por la presencia de estabilizantes (estearatos metálicos).

CONCLUSIONES

1. La sistemática de separación y determinación cuantitativa de los diferentes componentes del óxido cuproso comercial que se propone, es de fácil aplicación, no implica la utilización de condiciones de trabajo extremas en lo referente a bajas temperaturas y equipos especiales y asegura la inalterabilidad de los compuestos a separar.

2. La exactitud lograda por la aplicación del método propuesto se ajusta a las exigencias de las prácticas analíticas usuales. La determinación cuantitativa se realiza con un error relativo del 0,55 por ciento en el método volumétrico y del 3,0 % en el método espectrofotométrico por absorción atómica, valores que son muy aceptables para un material como el considerado.

3. Queda abierta la posibilidad de aplicar estas técnicas no sólo a los pigmentos previo a su utilización en la elaboración de pinturas antiincrustantes, sino también a los separados de dichos productos por extracción con disolventes adecuados.

4. El tiempo que demanda la ejecución de los métodos propuestos es de alrededor de 30 minutos, una vez que se encuentran listos para su uso los diversos materiales y reactivos mencionados.

5. Se pueden realizar varios análisis simultáneamente.

AGRADECIMIENTO

Los autores agradecen al Ing. Quím. Juan J. Caprari sus sugerencias para la realización de este estudio.

BIBLIOGRAFIA

- (¹) Cotton, F. A., Wilkinson, G.- Química Inorgánica Avanzada, Ed. Limusa, pág. 195 (1980).
- (²) Ullmann, F.- Enciclopedia de Química Industrial, tomo II, Sec. II, pág. 76 (1950).
- (³) Furman, N. H.- Scott's Standard Methods of Chemical Analysis, 5th Ed., Van Nostrand, New York, EE.UU., pág. 348 (1939).
- (⁴) Mehta, S. M., Bharucha, R. N.- Proc. Indian Acad. Sci., 29

- (1953); Chem. Abst., 47, 11071 (1953).
- (⁵) Lavruskhina, A. K.- Zhur. Anal. Khim., 1, 73 (1946); Chem. Abst. 43, 2543 (1949).
- (⁶) Ubaldini, I., Guerrieri, F.- Ann. Chim. Appl., 38, 695 (1948); Chem. Abst., 43, 8969 (1949).
- (⁷) Baker, I., Gibbs, R. S.- Ind. Eng. Chem., An. Ed., 18, 124 (1946).
- (⁸) ASTM Designation D-283-52.- Chemical Analysis of Dry Cuprous Oxide and Copper Pigments. Part 28, pág. 89 (1974).
- (⁹) Fisher, R., Peters, R.- Análisis Químico Cualitativo. Ed. Sudamericana, 3a. Edición, pág. 735 (1968).
- (¹⁰) Seidell, A.- Solubilities of Inorganic and Metal Organic Compounds. 3rd Ed., Vol. I, Van Nostrans Co. Inc, New York, EE.UU., pág. 493 (1940).
- (¹¹) Wilson, C. L., Wilson, D. M.- Comprehensive Analytical Chemistry, Vol. IB, Classical Analysis. Elsevier Publ. Co., pág. 171 (1960).
- (¹²) Julietti, R. J., Hart, A.- A Rapid Method for Determining Oxygen in the Oxide of Powdered Copper. The Analyst, 87 (1035), 452 (1962).

**ESTUDIO DE INTERACCIONES POLIMERO-SOLVENTE
POR CROMATOGRAFIA GASEOSA
COPOLIMEROS DE ACETATO DE VINILO Y ALCOHOL
VINILICO CON HIDROCARBUROS Y ALCOHOLES**

R. C. Castells* y G. D. Mazza**

*** CIDEPINT (Responsable del Area Cromatografía) y Facultad de
Ciencias Exactas, UNLP.**

**** Becario del CONICET.**

SUMMARY*

The specific retention volumes of nine hydrocarbons and twelve alcohols were measured at several temperatures within the range 120-150°C, in columns whose stationary phases were poly(vinyl acetate) (PVAc) and four copolymers of vinyl acetate and vinyl alcohol with 94.8, 74.4, 60.9 and 43.4 mole percent of vinyl acetate units (M % VAc).

No chromatographic retention for hydrocarbons was detected in columns loaded with poly(vinyl alcohol) (PVA) or a copolymer with 11.9 M % VAc.

The retention trends are discussed and the polymers solubility parameters (δ_2) were computed from the measured Flory-Huggins χ parameters. The copolymers δ_2 values increase almost linearly with decreasing M % VAc; PVAc, however, has a distinct behavior. The limitations of the approach in the prediction of χ parameters are discussed.

* Castells R. C. & Mazza G. D.- Study of polymer-solvent interactions by gas chromatography. Copolymers of vinyl acetate and vinyl alcohol with hydrocarbons and alcohols. CIDEPINT-Anales, 123, 1987.

INTRODUCCION

Hace algunos años, Patterson y colaboradores¹ demostraron que los parámetros de interacción polímero (2)-solvente (1) de Flory-Huggins (χ) a dilución infinita de 1 en 2 podían medirse rápida y precisamente por cromatografía gas-líquido. Si bien χ depende de la concentración, los valores medidos a dilución infinita son extremadamente útiles como una primera indicación acerca de la compatibilidad entre polímero y solvente, en la verificación de modelos moleculares y en el estudio de la retención de solventes por películas de polímeros.

Los parámetros de interacción se pueden predecir por medio de modelos moleculares con un profundo fundamento teórico; los modelos de Prigogine² y de Flory³, por ejemplo, fueron motivo de excelentes trabajos de recopilación escritos por Patterson⁴ y por Orwoll⁵ respectivamente. Sin embargo los datos requeridos para aplicar estas teorías son difíciles de obtener o directamente no existen para sistemas de interés técnico. No debe por lo tanto sorprender que muchos autores, con este tipo de aplicaciones en mente, hayan recurrido a la relación propuesta por Huggins⁶ y por Scott y Magat⁷:

$$\chi = (v_1/RT) (\delta_1 - \delta_2)^2 + \chi_s \quad (1)$$

en la que v_1 es el volumen molar del solvente, δ_1 y δ_2 son los parámetros de solubilidad de solvente y polímero, respectivamente y χ_s es un término entrópico de corrección, usualmente considerado como un valor fijo, entre 0,3 y 0,5, para todos los sistemas a cualquier temperatura. Los parámetros de solubilidad para líquidos volátiles se calculan a partir de datos de densidad y de calor molar de evaporación (ΔH_v) referidos a igual temperatura; en aquellos casos en que no se dispone de información calorimétrica ΔH_v puede calcularse con la ecuación de Haggemacher⁸, usando los coeficientes de la ecuación de presión de vapor de Antoine y valores tabulados de constantes críticas. Los parámetros de solubilidad de los polímeros se han deducido de mediciones de hinchamiento⁹, solubilidad¹⁰ o viscosidad¹¹ o han sido calculados por el método de contribuciones grupales¹².

Guillet y colaboradores¹³ demostraron que la cromatografía gaseosa constituye una opción ventajosa para la determinación de δ_2 . Reordenando la ecuación (1) se obtiene:

$$(\delta_1/RT) - (\chi/v_1) = [2 \delta_2/RT] \delta_1 - [(\delta_2^2/RT) - (\chi_s/v_1)] \quad (2)$$

Desde que χ_s/v_1 es despreciable en comparación con δ_2^2/RT un gráfico del miembro a la izquierda del signo igual en la ecuación (2) en función de δ_1 debe dar una recta con una pendiente $2 \delta_2/RT$. La

ecuación (2) ha sido usada en varias oportunidades¹⁴⁻¹⁹ con datos medidos sobre polímeros diversos. Siempre se obtuvieron excelentes rectas, incluyendo aquellos casos en que los solventes pertenecen a familias químicas muy disímiles.

Para poder ser estudiado por cromatografía gaseosa, un polímero debe comportarse como si realmente fuera un líquido amorfo. Los polímeros semicristalinos llenan totalmente este requisito a temperaturas levemente superiores a sus puntos de fusión (T_m). Los polímeros amorfos deben trabajarse a temperaturas de 30-50°C por encima de sus temperaturas de transición vítrea (T_g), ya que el equilibrio entre las fases móvil y estacionaria se ve imposibilitado en las cercanías de T_g por la muy lenta difusión del soluto de prueba a través del seno del polímero.

Se ha reportado que T_g para el polímero amorfo poli(acetato de vinilo) (PVAc) está en el rango de 28-32°C²⁰; estudios cromatográficos muy cuidadosos han mostrado que se necesitan temperaturas superiores a 80°C para alcanzar un real equilibrio termodinámico de sorción²¹. El poli(alcohol vinílico) (PVA) es semicristalino, con temperaturas de fusión entre 212 y 267°C, dependiendo de la tacticidad y pureza del polímero; la temperatura de transición de segundo orden de la porción amorfa está entre 70 y 80°C²².

Los copolímeros del alcohol vinílico y del acetato de vinilo pueden prepararse de varias maneras²³⁻²⁴: 1) saponificación parcial de PVAc, ajustando la concentración de la base para dar la composición deseada del copolímero; 2) transesterificación, catalizada por metóxido, de PVAc en etanol o metanol, deteniendo la reacción en la composición deseada; 3) equilibrio, catalizado por ácido, de PVAc o PVA en mezclas de agua-ácido acético, donde el contenido de grupos acetilo del producto final depende de la composición inicial de la mezcla de reacción. Las propiedades de los copolímeros son fuertemente dependientes del método de preparación²²⁻²³. La saponificación parcial conduce a copolímeros en bloque de alto punto de fusión. Los copolímeros obtenidos por el método 3 son al azar y sus puntos de fusión decrecen linealmente a medida que el porcentaje molar de unidades de acetato de vinilo (M % VAc) aumenta ($T_m = 145^\circ\text{C}$ para M % VAc = 10).

También hay una disminución monótona en T_g con el aumento de M % VAc. Por transesterificación se preparan copolímeros de T_g y ordenamiento intermedios.

El PVAc ha sido estudiado por cromatografía gaseosa en varias oportunidades^{14,16,19,21}. El PVA no es adecuado para este tipo de estudios a menos que la temperatura se eleve por encima de 200°C, a la cual comienza la descomposición. En este trabajo se presentan los resultados obtenidos en PVAc, PVA y cinco copolímeros como fases estacionarias, y un grupo de hidrocarburos y alcoholes como solutos, entre 120 y 150°C. El PVA se ha incluido con propósitos comparativos; sin embargo, como se verá más adelante, la retención cro-

matográfica es nula en columnas que contienen PVA o copolímeros con bajo M % VAc como fases estacionarias.

PARTE EXPERIMENTAL

MATERIALES

El PVAc ($\overline{PM} = 500\,000$) y el PVA ($\overline{PM} = 75\,000$) fueron obtenidos de Polyscience Inc. Todos los solutos empleados eran de calidad cromatográfica y se usaron como se recibieron. Los productos químicos empleados en la síntesis de los copolímeros y en la preparación de los rellenos fueron C. Erba RPE. El Chromosorb W 60/80 y el Chromosorb W AW DMCS 60/80 se obtuvieron de Johns-Manville.

PREPARACION DE LOS COPOLIMEROS

Se usaron dos métodos diferentes.

Método A²⁴: el PVA (6 g) se agitó vigorosamente bajo condensador de reflujo a 40°C con una mezcla de ácido acético glacial (V cm³), agua (60 - V cm³) y ácido clorhídrico concentrado (1 cm³) durante 24 horas. Luego de enfriar se realizaron ensayos de solubilidad en agua y acetona sobre muestras de 0,5 cm³ de la mezcla de reacción. Los polímeros insolubles en agua (M % VAc > 30) se precipitaron con agua destilada, lavaron y reprecipitaron dos veces de metanol. Los polímeros insolubles en acetona (M % VAc < 30) se precipitaron con acetona, lavaron y reprecipitaron dos veces de agua. Los productos se secaron en una estufa de vacío a 50°C durante 72 horas. Por este método se prepararon los copolímeros con 74,4, 60,9, 43,4 y 11,9 M % VAc, haciendo V = 60, 55, 50 y 40 cm³ de ácido acético glacial, respectivamente.

Método B²⁵: el PVA (6 g) se agitó vigorosamente bajo condensador de reflujo a 90-100°C con una mezcla de ácido acético glacial (45 cm³), anhídrido acético (45 cm³) y piridina (5 cm³), durante 24 horas. Luego de enfriar, el polímero se precipitó con agua, se lavó, se reprecipitó dos veces de metanol y se secó en una estufa de vacío a 50°C durante 72 horas. El producto contenía 94,8 M % VAc.

CARACTERIZACION DE LOS COPOLIMEROS

Los productos se analizaron por el método de saponificación descrito por Ahmed y Pritchard²⁴. Los espectros infrarrojos se obtuvieron con un espectrofotómetro Beckman 4260, usando películas delgadas depositadas sobre ventanas de fluoruro de bario o bromuro de potasio. Además de la obvia disminución en la intensidad de la

ancha banda de estiramiento H₀ en 3340 cm⁻¹ y el incremento de intensidad de la banda de carbonilo en 1734 cm⁻¹ a medida que se incrementa el M % VAc, hay un cambio interesante en el aspecto de la banda del carbonilo. Esta banda presenta un hombro en 1715 cm⁻¹ en el espectro de los copolímeros; este hombro es muy bajo para el copolímero con 94,8 M % VAc, pero su altura aumenta a medida que M % VAc disminuye y, finalmente, la banda para el copolímero con 11,9 % VAc muestra un pico en 1715 cm⁻¹ con un hombro alto en 1734 cm⁻¹. Este comportamiento ha sido atribuido al enlace de hidrógeno del grupo carbonilo con un grupo oxhidrilo adyacente, y es una indicación cualitativa de la distribución al azar de las unidades acetato de vinilo y alcohol vinílico en la cadena^{2,3,26}. Los espectros de los copolímeros en bloques obtenidos por saponificación de PVAc no muestran adsorción en 1715 cm⁻¹.

COLUMNAS

Las características más salientes de las columnas se sintetizan en la Tabla I. Los rellenos se prepararon en evaporador rotatorio; luego de secarlos al vacío a 50°C durante 48 h, los sólidos que fluyen fácilmente se empaquetaron por aspiración en tubos de acero inoxidable, previamente enrollados, de 1,5 m de longitud y 0,25" de diámetro exterior.

APARATO Y PROCEDIMIENTO

Las medidas se llevaron a cabo en un cromatógrafo gaseoso Hewlett-Packard 5880A, equipado con un detector de ionización de llama. El gas portador fue nitrógeno purificado haciéndolo pasar sucesivamente por trampas conteniendo silicagel, tamiz molecular 5A, y un relleno comercial consistente en un metal muy activo sobre una base cerámica. Los caudales fueron medidos convencionalmente con un caudalímetro de burbuja en la salida del detector; la presión de entrada fue medida periódicamente insertando a través del septum de la cámara de inyección la aguja de una jeringa Hamilton de 10 µl que se conectaba a un manómetro de mercurio. Los caudales de gas portador usados estuvieron entre 10 y 60 cm³.min⁻¹, de manera de obtener tiempos de retención razonables. Los solutos se inyectaron individualmente con una pequeña cantidad de metano, por medio de jeringas Hamilton, tanto en forma de vapor (jeringas de 10 µl) como de soluciones en el solvente adecuado (jeringas de 1 µl). La cámara de inyección y el detector se mantuvieron a 180°C y 200°C, respectivamente.

Cada soluto se corrió al menos cuatro veces a cada temperatura. Los tiempos de retención t_R se midieron en la forma descrita en la discusión sobre el efecto del tamaño de la muestra. Los volúmenes de retención específicos, V_g , se calcularon con la ecuación:

$$V_g = j(F_f/w) (273.15/T_f) (t_R - t_0) (p_0 - p_w)/p_0 \quad (3)$$

donde j es el factor de corrección por compresibilidad del gas portador, de James-Martin, p_0 es la presión a la salida (atmosférica), F_f es el caudal de gas portador medido a la presión p_0 y temperatura T_f del caudalímetro, w es la masa de polímero dentro de la columna, p_w es la presión de vapor del agua a T_f , y t_0 es el tiempo de retención del metano.

RESULTADOS Y DISCUSION

La inyección de 0,005-0,01 μl de alcoholes puros (diluidos en el solvente apropiado), con columnas con PVAc como fase estacionaria, producía picos con coleo; disminuir en uno o dos órdenes de magnitud el tamaño de la muestra, lo que se lograba inyectando vapores de los solutos, conducía a un incremento en la asimetría del pico. Hace algunos años, Martire y Riedl²⁷ notaron que para sistemas con este comportamiento, característico de la adsorción del soluto sobre el soporte sólido con isothermas que se hacen no lineales a muy baja concentración de soluto, se alcanza una región de picos simétricos aumentando el tamaño de la muestra, y que posteriores aumentos conducen a la reaparición de la asimetría. Es razonable suponer que la porción horizontal de una isoterma tipo Langmuir se alcanza con el primer incremento en el tamaño de la muestra; mientras el proceso de disolución permanezca lineal hasta ese punto, debe comenzar a esta concentración una región lineal para la distribución total (es decir adsorción + disolución) resultando en picos cromatográficos simétricos. La asimetría de los picos deberá reaparecer a la concentración de soluto para la cual el proceso de disolución se hace no lineal. Para medir la asimetría se usó la relación de sesgos, η , definida por la ecuación:

$$\eta = (t_m - t_l) / (t_f - t_m) \quad (4)$$

donde t_l y t_f son los tiempos leídos en las intersecciones de las tangentes trazadas por los puntos de inflexión de las partes anterior y posterior con la línea de base, respectivamente, y t_m es el tiempo de retención en el máximo del pico. Los valores de η fueron, típicamente, 0,5-0,7 para muestras de vapor de alcohol y 0,9-1 para muestras líquidas de 0,1-0,2 μl , con aumento de coleo para tamaños de muestras mayores. Cuando se calcularon los tiempos de retención con el método de Littlewood, Phillips y Price²⁸

$$t_R = t_l + t_f + t_m \quad (5)$$

se obtuvieron variaciones menores que 1 % para muestras líquidas entre 0,1 y 2 ó 3 μl ; la ecuación (5) ha sido exitosamente compa-

TABLA I
 CARACTERISTICAS DE LAS COLUMNAS

Identificación de la columna	Fase estacionaria	Soposte sólido	Peso % de fase estacionaria	Solvente usado para preparar el relleno
A1	PVAc	Chromosorb A AW DMCS 60/80	10,0	CHCl ₃
A2	PVAc	id.	5,02	CHCl ₃
B	94,8 M % VAc	id.	10,02	CHCl ₃ + CH ₃ OH 1:1
C	74,4 M % VAc	id.	10,02	CHCl ₃ + CH ₃ OH 1:1
D	60,9 M % VAc	id.	10,00	CHCl ₃ + CH ₃ OH 1:1
E1	43,4 M % VAc	id.	10,01	CHCl ₃ + CH ₃ OH 1:1
E2	43,4 M % VAc	id.	4,58	CHCl ₃ + CH ₃ OH 1:1
F	11,9 M % VAc	Chromosorb W 60/80	9,91	Agua
G	PVA	id.	10,64	Agua

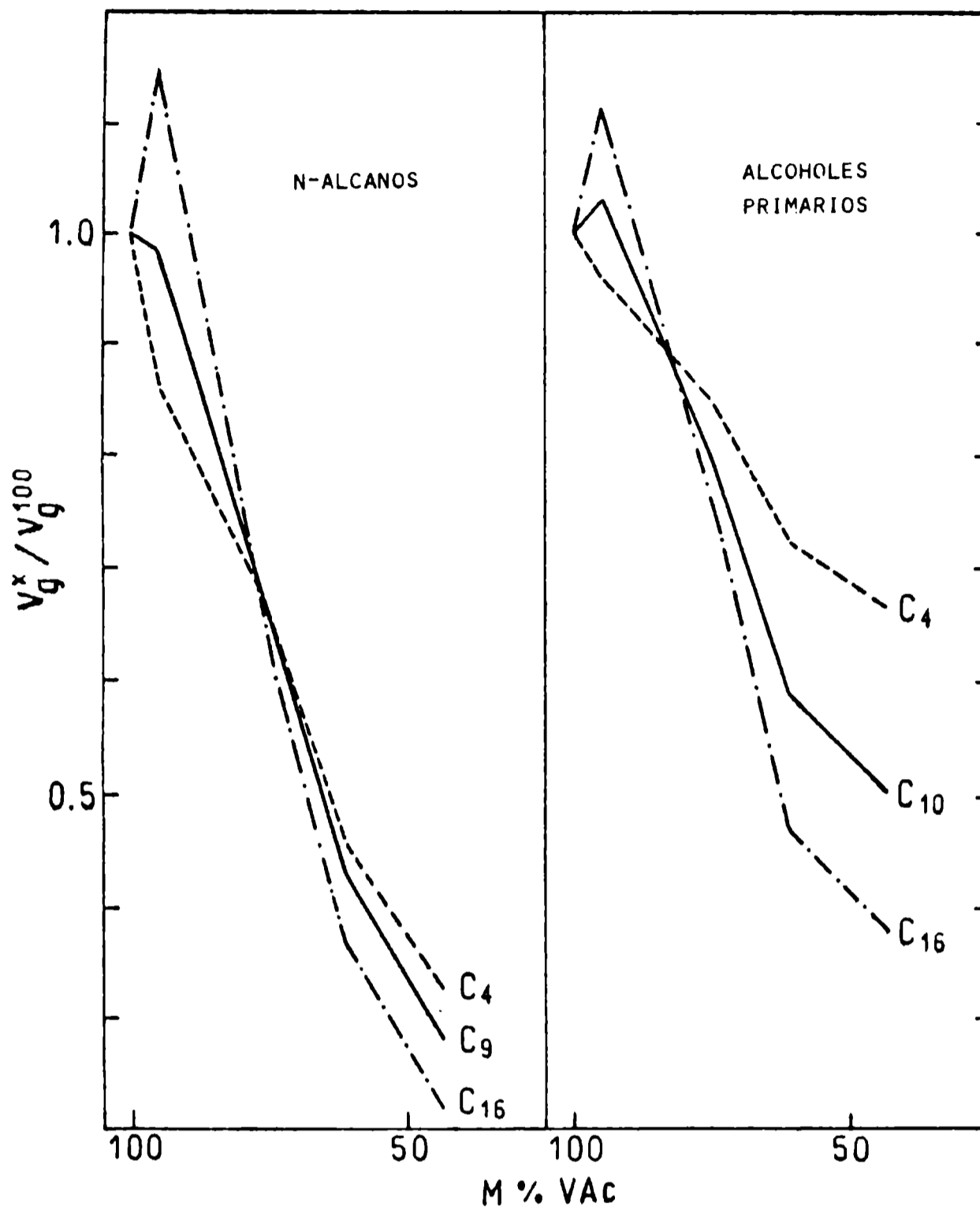


Fig. 1.- Relación V_g^x / V_g^{100} versus M % VAc a 135°C, donde V_g^x y V_g^{100} representan los volúmenes de retención específicos en las columnas que contienen el copolímero de x M % VAc y PVAc, respectivamente

rada por Conder et al²⁹ con otros métodos para calcular t_R a dilución infinita en picos sesgados. En consecuencia, el criterio adoptado para medir los tiempos de retención de los alcoholes fue inyectar cuatro o cinco muestras líquidas con tamaños en el rango de 0,2-2 μ l y aplicar la ecuación (5).

Se estudió un grupo representativo de solutos en las columnas rellenas con 5,02 (A2) y 10,00 (A1) % PVAc; no se encontró evidencia de adsorción de los solutos en la interfase gas-polímero. Los

TABLA II.- VOLUMENES DE RETENCIÓN ESPECÍFICOS V_g ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) PARA LOS SISTEMAS SOLUTO POLÍMERO A 125°C

Soluto	M % VAC				
	100	94,8	74,4	60,9	43,4
n-Nonano.....	8,15	8,02	5,38	3,51	2,28
n-Decano.....	13,07	12,93	8,42	5,32	3,46
n-Undecano.....	20,32	19,05	12,90	7,98	5,22
n-Dodecano.....	31,71	31,06	19,74	12,12	8,35
n-Tetradecano.	73,76	72,48	46,70	27,69	17,51
n-Hexadecano..	175,80	201,70	110,80	65,25	38,76
Benceno.....	13,31	12,52	9,75	6,98	5,15
Tolueno.....	21,10	19,86	15,18	10,67	7,63
Etilbenceno...	31,54	30,70	21,92	15,18	10,68
n-Propanol....	16,92	15,18	14,46	12,84	11,98
n-Butanol.....	27,91	26,72	23,63	20,20	18,56
n-Pentanol....	44,59	43,27	37,70	31,61	28,47
n-Hexanol.....	70,82	67,92	58,68	48,45	42,66
n-Heptanol....	111,20	106,50	90,74	73,39	62,51
n-Octanol.....	173,40	178,20	139,70	108,40	97,25
n-Decanol.....	417,20	429,60	332,10	245,00	209,60
Isopropanol...	10,26	9,15	9,00	7,69	6,94
Sec-Butanol...	16,82	15,16	14,02	11,77	10,31
Ter-Butanol...	22,02	19,86	18,21	15,25	13,59
Sec-Pentanol..	27,00	23,58	21,25	17,43	15,02
Ciclohexanol..	102,00	98,97	90,04	77,63	72,78

alcanos, por otra parte, no mostraron retención a 135°C en la columna que contenía PVA como fase estacionaria (columna G) y los tiempos de retención netos en la columna F (copolímero con 11,9 M % VAc) fueron lo suficientemente cortos como para que no se pudieran medir en columnas de dimensiones ordinarias. Como en el PVA o en los copolímeros con poco grado de acetilación, no ocurre la adsorción de solutos en la interfase gas-PVAc y no hay retención, es válido suponer la ausencia de efectos de superficie de la fase estacionaria en el resto de los copolímeros. El hecho fue experimentalmente confirmado para un grupo seleccionado de solutos, comparando sus volúmenes de retención específicos en las columnas E1 y E2, rellenas con 10,00 y 4,58 % p/p del copolímero de 43,4 M % VAc.

Los volúmenes de retención específicos se midieron a cinco (columnas B, C, D, E1) o seis (columna A1) temperaturas igualmente espaciadas en el rango de 120-150°C. Los resultados a 135°C han sido reunidos en la Tabla II.

La Figura 1 es un gráfico de V_g^x/V_g^{100} versus M % VAc, donde V_g^x y V_g^{100} son los volúmenes de retención específicos a 135°C para un dado soluto en las columnas que contienen el copolímero x M % VAc y PVAc, respectivamente, como fases estacionarias. Los datos para n-butano y n-hexanodecanol se extrapolaron de correlaciones $\ln V_g$ vs N (= número de átomos de carbono) para n-alcanos y alcoholes primarios en las diferentes columnas (coeficientes de correlación de 0,9995). Dos características inesperadas se ponen de manifiesto en este gráfico.

En primer lugar, los miembros más bajos de ambas series homólogas muestran un decrecimiento continuo de V_g con la disminución de M % VAc; los alcanos superiores y los alcoholes primarios tienen un valor máximo de V_g para el copolímero con 94,8 M % VAc. Hay un punto de inversión, donde $V_g^{100} = V_g^{94,8}$, que ocurre a N = 12 en la serie de alcanos y a N = 8 en la de los alcoholes primarios. Por lo tanto, para moléculas de soluto grandes, el PVAc no sigue la tendencia de retención que muestran los copolímeros. La muestra de PVA empleada para preparar los copolímeros hubiera originado, en caso de 100 % de reacetilación, un PVAc de $\overline{PM} = 150\,000$, contra $\overline{PM} = 500\,000$ para la muestra de PVAc utilizada en los experimentos realizados. No puede esperarse ningún efecto de tamaño molecular de la fase estacionaria a estos niveles de peso molecular³⁰⁻³¹. Una explicación podría buscarse en el hecho de que el PVAc producido comercialmente, obtenido en polimerizaciones de alta conversión, usualmente está altamente ramificado, y que la mayor parte de las ramificaciones se rompen durante la saponificación de PVA y no se regeneran durante la reacetilación³². Para los copolímeros estudiados puede esperarse una estructura predominantemente lineal en contraposición con el alto grado de ramificación de la muestra comercial de PVAc; esta diferencia estructural podría ser responsable de la disminución en la solubilidad de los solutos de prueba que poseen moléculas grandes al pasar del copolímero de 94,8 M % VAc al PVAc.

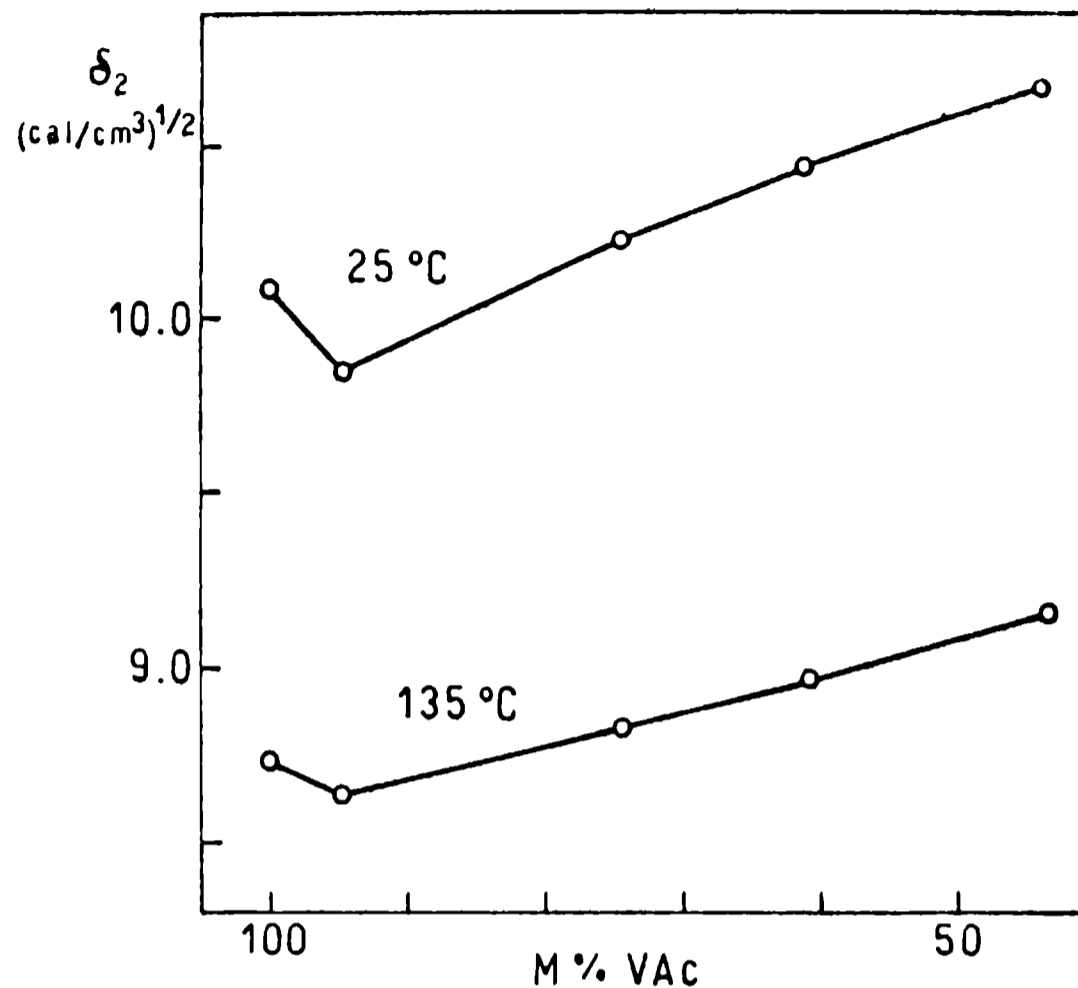


Fig. 2.- Parámetro de solubilidad del polímero (δ_2) como función de M % VAc, a 135°C y a 25°C

La segunda peculiaridad de la Fig. 1 es la disminución en los volúmenes de retención de los alcoholes con el aumento de la concentración de grupos oxhidrilos libres en la fase estacionaria; cuanto más grande es la molécula de alcohol, más notable es este efecto. Es más probable que los alcoholes interaccionen más fuertemente con los OH libres que con los grupos éster del polímero. Sin embargo, cuando aumenta la concentración de OH libres, también aumentan las posibilidades de formación de enlaces por puente de hidrógeno entre las cadenas del polímero, dificultando así la entrada de moléculas extrañas.

Los parámetros de interacción de Flory-Huggins fueron calculados con la ecuación (1):

$$X = \ln(273,15 R v_2 / p_i^0 V_g v_1) - 1 - (p_i^0 / RT)(B_{11} - v_1) \quad (6)$$

donde v_2 representa el volumen específico del polímero, p_i^0 es la presión de vapor del componente volátil puro, y B_{11} es el segundo coeficiente del virial para las interacciones soluto-soluto en la fase vapor. Las presiones de vapor se calcularon por medio de la ecuación de Antoine, usando los coeficientes recopilados por Dreisbach³³ pa-

ra los hidrocarburos y los citados por Riddick y Bunger³⁴ para los alcoholes. Para unos pocos alcoholes las presiones de vapor se interpolaron de los datos experimentales reunidos por Jordan³⁵. Los volúmenes molares de los hidrocarburos se calcularon con la modificación de la ecuación de Racket y los coeficientes propuestos por Spencer³⁶ y los de los alcoholes por medio de la correlación de Watson³⁷.

Los segundos coeficientes del virial se calcularon por medio de la ecuación de los estados correspondientes de McGlashan y Potter³⁸ usando las temperaturas (T_C) y volúmenes (V_C) críticos recopilados por Kudchadker et al³⁹. El número de carbonos efectivo fue tomado igual al número real de átomos de carbono en las moléculas de alcanos, mientras que las sugerencias de Guggenheim y Wormald⁴⁰ se siguieron para los hidrocarburos aromáticos. Se han propuesto varias soluciones⁴¹⁻⁴³, usando parámetros difíciles de obtener y un grado de arbitrariedad relativamente alto para el problema de la medición del segundo coeficiente del virial para vapores con enlaces por puentes de hidrógeno.

Los valores experimentales para los dos propanoles y los cuatro butanoles a varias temperaturas, han sido citados en la recopilación hecha por Dymond y Smith⁴⁴. Cuando se grafican las diferencias entre B_{11}/V_C y los primeros tres términos de la ecuación de McGlashan y Potter en función de $(T_C/T)^{4,5}$ se puede trazar una línea recta de pendiente $-0,35 \pm 0,04$ que pase por los puntos dados y el origen. Se ha supuesto que esta recta era representativa del comportamiento de todo el grupo de alcoholes y su pendiente, junto con los primeros tres términos de la ecuación de los estados correspondientes, se usaron para calcular B_{11} en aquellos casos en que no se disponía de valores experimentales. Los parámetros de interacción no son muy sensibles a los errores en el segundo coeficiente del virial; por ejemplo, un error de 20 % en B_{11} causa una diferencia de 0,01 en el parámetro χ derivado para el n-butanol a 135°C. Los parámetros de interacción a 135°C se dan en la Tabla III.

Los parámetros de solubilidad de los solutos de prueba se calcularon usando la ecuación de Haggmacher y los valores de los coeficientes de Antoine, constantes críticas y volúmenes molares que fueron obtenidos en la literatura mencionada en los párrafos anteriores. Los datos experimentales para cada polímero se ajustaron a la ecuación (2) por el método de los cuadrados mínimos; los valores de δ_2 se calcularon de las tangentes y los valores medios de (χ_2/v_1) se estimaron de las tangentes y ordenadas al origen observadas. Los resultados a 135°C se han resumido en la parte A de la Tabla IV; los coeficientes α y β citados en la parte B de esta tabla resultan del ajuste de los datos a la ecuación:

$$\delta_2 = \alpha + \beta t \quad (7)$$

donde t es la temperatura en grados Celcius. La ecuación (7) sigue u-

TABLA III.- PARAMETROS X DE FLORY-HUGGINGS PARA LOS SISTEMAS SOLUTO-POLIMERO A 135°C

Soluto	M % VAC				
	100	94,8	74,4	60,9	43,4
n-Nonano.....	1,973	1,995	2,395	2,823	3,255
n-Decano.....	2,100	2,101	2,530	2,989	3,420
n-Undecano...	2,222	2,294	2,683	3,163	3,588
n-Dodecano...	2,364	2,385	2,839	3,327	3,699
n-Tetradecano	2,705	2,715	3,154	3,677	4,135
n-Hexadecano.	2,986	2,838	3,437	3,965	4,487
Benceno.....	0,321	0,419	0,669	1,003	1,307
Tolueno.....	0,457	0,547	0,816	1,169	1,504
Etilbenceno..	0,576	0,639	0,976	1,343	1,695
n-Propanol...	0,385	0,516	0,565	0,684	0,760
n-Butanol....	0,379	0,438	0,561	0,718	0,803
n-Pentanol...	0,410	0,468	0,606	0,783	0,887
n-Hexanol....	0,489	0,534	0,680	0,872	0,999
n-Heptanol...	0,552	0,599	0,760	0,972	1,132
n-Octanol....	0,647	0,618	0,860	1,113	1,222
n-Decanol....	0,807	0,772	1,029	1,333	1,490
Isopropanol..	0,362	0,501	0,518	0,675	0,777
Sec-Butanol..	0,313	0,421	0,499	0,674	0,806
Ter-Butanol..	0,298	0,415	0,501	0,679	0,794
Sec-Propanol.	0,336	0,451	0,555	0,753	0,902
Cyclohexanol.	0,432	0,449	0,543	0,692	0,756

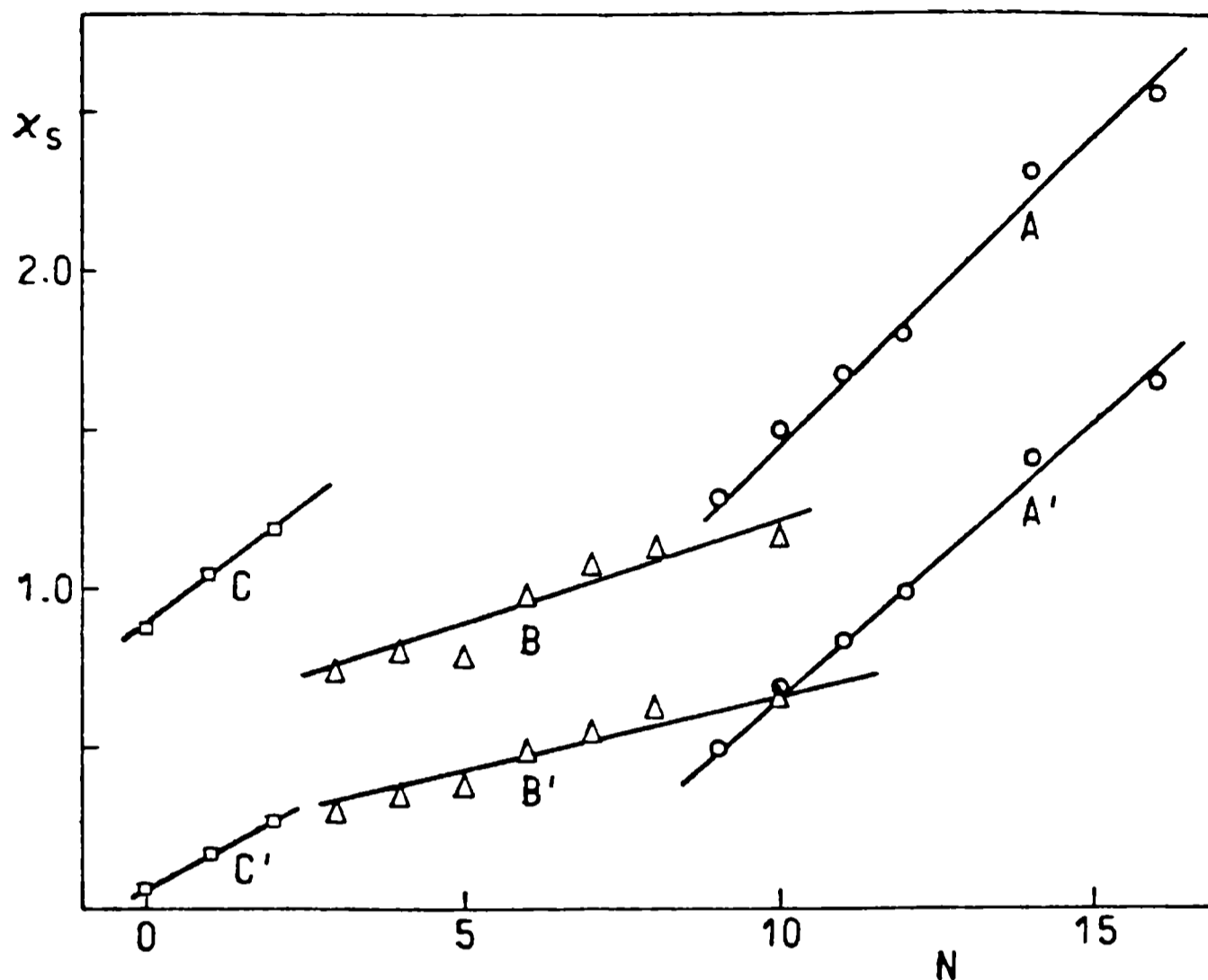


Fig. 3.- Término de corrección de la entropía al parámetro de interacción (X_s) versus el número de átomos de carbono (N) para varias series homólogas a 135°C. A y A': *n*-alcanos en 43,4 M % de VAc y PVAc; B y B': alcoholes primarios en 43,4 M % VAc y PVAc; C y C': hidrocarburos aromáticos en 43,4 M % VAc y PVAc

na propuesta de Fedors⁴⁵ y provee una estimación aproximada del parámetro de solubilidad del polímero a 25°C. Tanto las desviaciones estándar de δ_2 como los coeficientes de correlación se incluyeron en la Tabla IV para dar una mejor idea de la excelente correlación obtenida; esto simplemente corrobora lo encontrado en trabajos previos realizados por otros investigadores¹⁴⁻¹⁹. Los resultados experimentales a 135°C y los valores extrapolados a 25°C se han graficado en la Fig. 2; hay un aumento regular y prácticamente lineal en δ_2 con M % VAc para los copolímeros. El PVAc, sin embargo, tiene un comportamiento diferente, como podría predecirse de las tendencias retentivas discutidas en conexión con la Fig. 1.

La elección de los solutos de prueba aparentemente no tiene efecto sobre los valores de δ_2 resultantes: se obtuvo un valor de 10,1 (cal.cm⁻³)^{0,5} a 25°C, tanto por Guillet y colaboradores¹⁴ usando once hidrocarburos de diferentes tipos como por Fernández-Berridi et al¹⁹ empleando trece solutos pertenecientes a diferentes familias, y es coincidente con el resultado alcanzado en este trabajo.

TABLA IV.- PARAMETROS DE SOLUBILIDAD DE LOS POLIMEROS A 135°C, SU DEPENDENCIA CON LA TEMPERATURA Y VALORES EXTRAPOLADOS A 25°C

	M % VAC				
	100	94,8	74,4	60,9	43,4
A. Resultados a 135°C:					
δ_2^a	8,73 ± 0,09	8,64 ± 0,010	8,83 ± 0,08	8,96 ± 0,07	9,15 ± 0,08
Coef. de correl..	0,9990	0,9987	0,9991	0,9993	0,9992
$(X_{S1})^b$	0,0031	0,0036	0,0047	0,0062	0,0071
B. DEPENDENCIA DE δ_2 CON LA TEMPERATURA:					
α^c	10,382	10,129	10,551	10,785	11,025
β^c	- 0,0122	- 0,0112	- 0,0130	- 0,0138	- 0,0141
Coef. de correl...	0,989	0,987	0,991	0,993	0,995

a (cal.cm⁻³)^{0,5}; los límites de error y las desviaciones estandar están basadas en el análisis por cuadrados mínimos.

b (mol.cm⁻³)

c coeficientes constantes en la ecuación (7)

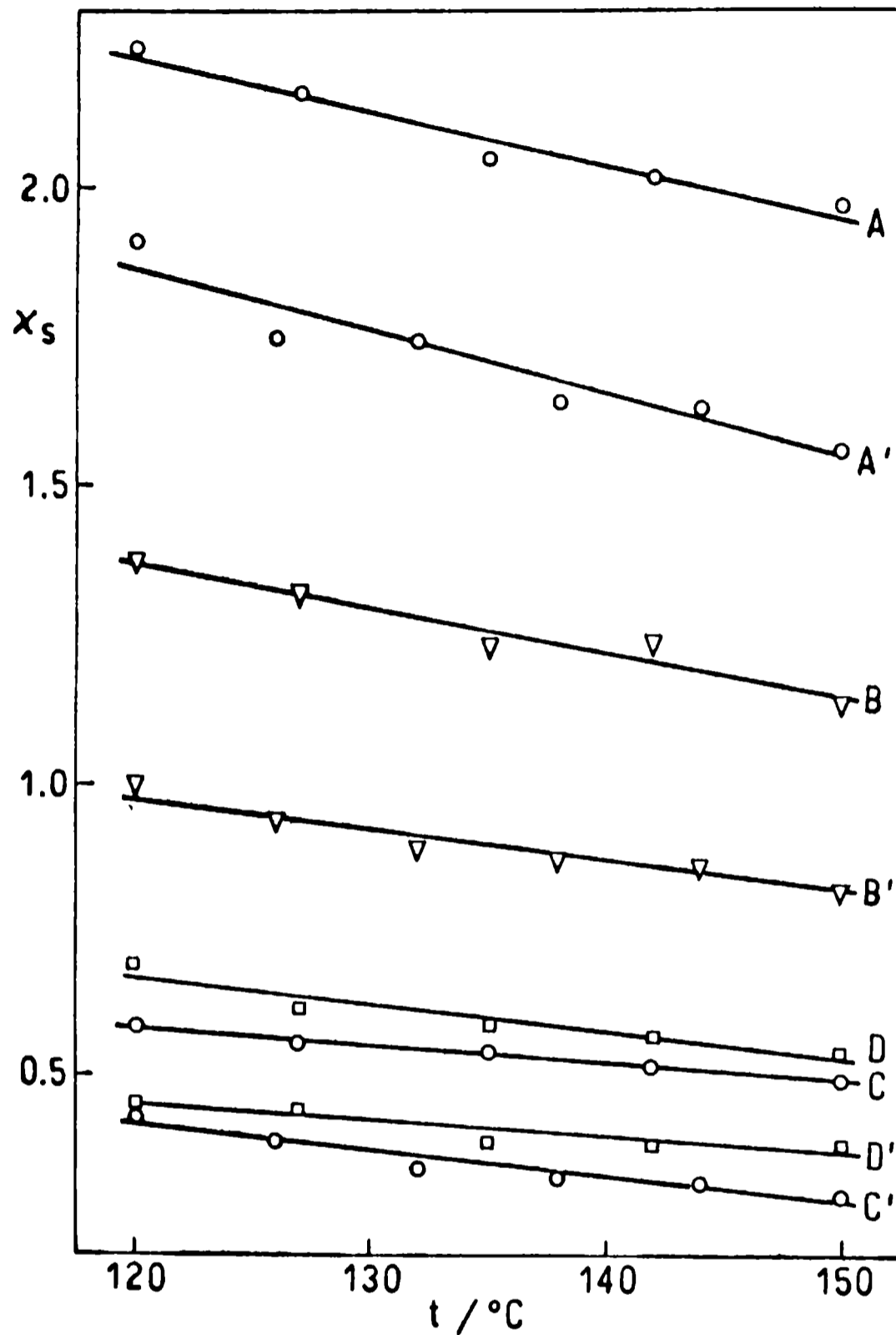


Fig. 4.- Término de corrección de entropía al parámetro de interacción (χ_s) versus la temperatura ($^{\circ}\text{C}$) para varios sistemas representativos. A y A': n-hexadecano en 74,4 M % VAc y PVAc; B y B': n-undecano en 74,4 M % VAc y PVAc; C y C': n-butanol en 74,4 M % VAc y PVAc; D y D', benceno en 43,4 M % VAc y 74,4 M % VAc

Para cada par soluto-polímero se puede estimar el valor de χ_s a cada temperatura por medio de la ecuación (1), usando los valores experimentales de χ y los calculados de δ_2 . Estas estimaciones muestran que los valores de χ_s pueden caer fuera del rango 0,3-0,5 predi-

cho para todos los sistemas y temperaturas, siendo una contribución a χ importante. Más aún, los valores de χ_s así obtenidos muestran una tendencia regular dentro de cada serie homóloga y existe una buena relación lineal entre χ_s y la temperatura, como puede verse en los ejemplos representativos graficados en las Fig. 3 y 4.

Por lo tanto, no hay un valor universal de χ_s que pueda usarse en la predicción de los parámetros de interacción con moderada precisión. La predicción mejora cuando se usan los cocientes (χ_s/v_1) medios, computados para cada polímero, de las tangentes y ordenadas al origen obtenidas aplicando la ecuación (2). Sin embargo, todo parece señalar que los valores de estos cocientes, en contraste con δ_2 , dependerían de la elección de los solutos de prueba y su significado es, al menos, dudoso.

Hay una aparente discrepancia entre la precisión de los valores de δ_2 obtenidos a través de la ecuación (2) y la exactitud de los parámetros de interacción subsecuentemente estimados con estos valores de δ_2 y la ecuación (1). Los orígenes deben buscarse en la forma de graficar: como el término χ/v_1 es pequeño en comparación con δ_1^2/RT , el ajuste de los datos experimentales a la ecuación (2) sobreenfatiza la influencia de los términos de densidad de energía de cohesión. Esta es la razón por la cual los puntos correspondientes a excelentes solventes de un dado polímero caen en la misma recta que los correspondientes a solventes pobres. Por cierto estas no son ideas nuevas en la termodinámica de polímeros en solución; ya fueron adelantadas por Bristow y Watson en el año 1958⁹. Sin embargo esta aproximación ha sido aplicada en varios estudios en los últimos años y es pertinente mencionar sus limitaciones. A pesar de esto, como no se cuenta con otros modelos tan fáciles de aplicar y de mayor precisión, los parámetros de solubilidad siguen siendo una guía útil en la elección de solventes para polímeros y la cromatografía gaseosa es el método más directo para medirlos.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Lic. Raúl L. Pérez Duprat por la obtención de los espectros IR. Este trabajo ha sido subsidiado por la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CIC) y por el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET).

REFERENCIAS

- (¹) Patterson, D.; Tewari, Y. B.; Schreiber, H. P.; Guillet, J. E.-
Macromolecules, 4, 356 (1971).

- (²) Prigogine, I.- "The Molecular Theory of Solutions"; North-Holland Publ. Co; Amsterdam (1957).
- (³) Flory, P. J.- J. Am. Chem. Soc., 87, 1833 (1965).
- (⁴) Patterson, D.- Rubber Chem. Technol., 40, 1 (1967).
- (⁵) Orwoll, R. A.- Rubber Chem. Technol., 50, 451 (1977).
- (⁶) Huggins, M. L.- Ann. N. Y. Acad. Sci., 43, 1 (1942).
- (⁷) Scott, R. L.; Magat, M.- J. Polym. Sci., 4, 555 (1949).
- (⁸) Haggemacher, J. E.- Ind. Eng. Chem., 40, 436 (1948).
- (⁹) Bristow, G. M.; Watson, W. F.- Trans. Faraday Soc., 54, 1731 (1958).
- (¹⁰) Burrell, H.- En: "Encyclopedia of Polymer Science and Technology"; Wiley, New York, Vol. 12, p. 681 (1970).
- (¹¹) Huglin, M. B.; Pass, D. J.- J. Appl. Polym. Sci., 12, 473 (1968).
- (¹²) Blanks, R. F.- Polym.-Plast. Technol. Eng., 8, 13 (1977).
- (¹³) Di Paola-Baranyi, G.; Guillet, J. E.- Macromolecules, 11, 228 (1978).
- (¹⁴) Di Paola-Baranyi, G.; Guillet, J. E.; Klein, J.; Jeberien, H. E.- J. Chromatogr., 166, 349 (1978).
- (¹⁵) Ito, K.; Guillet, J. E.- Macromolecules, 12, 1163 (1979).
- (¹⁶) Merk, W; Lichtenthaler, R. N.; Prasusnitz, J. N.- J. Phys. Chem. 84, 1964 (1980).
- (¹⁷) Lipson, J. E. G.; Guillet, J. E.- J. Coat. Technol., 54 (584), 89 (1982).
- (¹⁸) Di Paola-Baranyi, G.- Macromolecules, 15, 622 (1982).
- (¹⁹) Fernández-Berridi, M. J.; Guzmán, G. M.; Elorza, J. M.; Garijo, L.- Eur. Polym. J., 19, 445 (1983).
- (²⁰) Lindemann, M. K.- En: "Encyclopedia of Polymer Science and Technology"; Wiley, New York, Vol. 15, p. 618 (1971).
- (²¹) Deshpande, D. D.; Tyagi, O. S.- Macromolecules, 11, 746 (1978).
- (²²) Tubbs, R. K.; Wu, T. K.- En: "Polyvinyl Alcohol, Properties and Applications"; Finch, C. A., Ed.; Wiley, Chapter 8, New York (1973).
- (²³) Tubbs, R. K.- J. Polym. Sci. A-1, 4, 623 (1966).
- (²⁴) Ahmed, I.; Pritchard, J. G.- Polymer, 20, 1492 (1979).
- (²⁵) Braun, D.; Cherdron, H.; Kern, W.- "Praktikum der Makromolekularen Organischen Chemie", 3rd Ed., Huthig Verlag; Heidelberg, p. 308 (1979).
- (²⁶) Nagai, E.; Sagane, N.- Kobunshi Kagaku, 12, 195 (1955).

- (²⁷) Martire, D. E.; Riedl, P. J.- J. Phys. Chem., 72, 3478 (1968).
- (²⁸) Littlewood, A. B.; Phillips, C. S. G.; Price, D. T.- J. Chem. Soc., 1480 (1955).
- (²⁹) Conder, J. R.; Rees, J. G.; Mc Hale, S.- J. Chromatogr., 258, 1 (1983).
- (³⁰) Fritz, D. F.; Kováts, E. sz.- Anal. Chem., 45, 1175 (1973).
- (³¹) Martire, D. E.- Anal. Chem., 46, 626 (1974).
- (³²) Referencia 20, p. 232.
- (³³) Dreisbach, R. R.- Advan. Chem. Ser., N° 15 (1955); Ibid., n° 22 (1959); Ibid, n°29 (1961).
- (³⁴) Riddick, J. A.; Bunger, W. B.- "Organic Solvents", 3rd ed., Wiley-Interscience, New York (1970).
- (³⁵) Jordan, T. E.- "Vapor Pressure of Organic Compounds"; Interscience, New York (1954).
- (³⁶) Spencer, C. F.; Adler, S. E.- J. Chem. Eng. Data, 23, 83 (1978).
- (³⁷) Watson, K. M.- Ind. Eng. Chem., 35, 398 (1943).
- (³⁸) McGlashan, M. L.; Potter, J. B.- Proc. Roy. Soc. A, 267, 478 (1962).
- (³⁹) Kudchacker, A. P.; Alani, G. H.; Zwolinski, B. J.- Chem. Rev., 68, 659 (1968).
- (⁴⁰) Guggenheim, E. A.; Wormald, C. J.- J. Chem. Phys., 42, 3775 (1965).
- (⁴¹) Lambert, J. D.- Disc. Faraday Soc., 15, 226 (1953).
- (⁴²) Black, C.- Ind. Eng. Chem., 50, 391 (1958).
- (⁴³) O'Connell, J. P.; Prausnitz, J. M.- Ind. Eng. Chem., Proc. Res. & Develop., 6, 245 (1967).
- (⁴⁴) Dymond, J. D.; Smith, E. B.- "The Virial Coefficients of Pure Gases and Mixtures", Clarendon Press, Oxford (1980).
- (⁴⁵) Fedors, R. F.- Polym. Eng. Sci., 14, 147 (1974).

**ANALISIS DE TRAZAS EN MUESTRAS PETROQUIMICAS
DETERMINACION DE SULFOLANO EN
CORRIENTES DE EXTRACTO Y REFINADO**

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

*** Area Cromatografía, CIDEPIINT.**

**** CIDEPIINT y Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata.**

***** Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata; Responsable del Area Cromatografía del CIDEPIINT.**

SUMMARY*

The determination of sulfolane in extract and raffinate streams originated in the extraction of catalytic reformates is very important to minimize solvent losses in aromatic hydrocarbons production plants.

After studying the behaviour of a series of columns, a method has been developed that enables the analysis of sulfolane both in extract and in raffinate samples.

The procedure involves the use of a column with Superox 20M as the stationary phase under isothermal conditions (200°C). The detection limit lies between 2 and 5 ppm with a FID, but concentrations as low as 0,1 ppm can be routinely determined with a FPD.

* Arancibia, E. L., Nardillo, A. M. & Castells, R. C.- Trace Analysis in Petrochemical Samples: Determination of Sulfolane in Raffinate and Extract Currents. CIDEPINT-Anales, 145, 1987.

INTRODUCCION

El sulfolano (tetrahidrotiofeno-1,1-dióxido) es ampliamente usado como solvente para la extracción de hidrocarburos aromáticos en reformados catalíticos¹⁻³. En plantas de BTX, es muy importante minimizar las pérdidas de solvente y esto hace necesario contar con un método rápido y confiable para determinar sulfolano al nivel de partes por millón, tanto en corrientes de extracto como de refinado. Las concentraciones típicas son 3-10 ppm en el extracto (luego de la extracción con agua) y 10-100 ppm en el refinado.

El comportamiento retentivo del sulfolano en varias columnas cromatográficas ha sido estudiado por una serie de autores. Estos investigadores estaban interesados en la separación del sulfolano⁴⁻⁵ o de los productos de su pirólisis⁶ de otros compuestos sulfurados, o en estudiar los efectos de la temperatura y los sustituyentes en los volúmenes de retención de derivados tiofénicos en fases estacionarias de poliéster⁷ o polisiloxano⁸.

Turgel y colaboradores⁹ han concentrado y separado el sulfolano de otros compuestos sulfurados presentes en muestras de hidrocarburos por adsorción en una columna de alúmina. El sulfolano era eluido con etanol, quemado en una lámpara de Volynskii, y los productos de la combustión eran oxidados con peróxido de hidrógeno; el ácido sulfúrico así generado era titulado con nitrato de bario usando Clorofosfonazo III como indicador. Los autores estiman errores menores que 10-20 % para concentraciones de sulfolano entre 1 y 100 ppm. El método, sin embargo, es demasiado largo para los requerimientos de un laboratorio de control de planta.

Awwad¹⁰ ha reportado un método para medir sulfolano en corrientes de extracto empleando cromatografía gaseosa. El autor empleó una columna de 4' por 1/4" de diámetro externo, rellena con 8 % SE-30 y 2 % Carbowax 20-M sobre Chromosorb W tamiz 80-100. En corridas con temperaturas programadas entre 60 y 200°C, con un caudal de gas portador de 30 ml/min, el sulfolano eluye como un pico de aceptable simetría con un tiempo de retención de aproximadamente 3 minutos, bien resuelto de los hidrocarburos más pesados de la mezcla (ter-butilbenzeno).

En este trabajo se informa un método nuevo y corto para la determinación de sulfolano al nivel de ppm, tanto en la corriente de extracto como en la de refinado.

En el método propuesto la columna es operada isotérmicamente, representando esto una ventaja definitiva en el análisis de trazas del compuesto considerado.

PARTE EXPERIMENTAL

APARATO Y CONDICIONES EXPERIMENTALES

En este estudio se utilizó un cromatógrafo gaseoso Hewlett-Packard 5880A, nivel cuatro, equipado con detectores de ionización de llama (FID) y fotométrico de llama (FPD). Las columnas se hicieron con tubos de acero inoxidable de $1/8''$ de diámetro externo; sus longitudes y las características de los rellenos serán detallados en las secciones siguientes.

Como gas portador se utilizó nitrógeno de grado analítico, que previamente era pasado por trampas para eliminarle la humedad (Analabs HGC-145) y el oxígeno (Analabs HGC-224), con caudales entre 15 y 20 ml/min. El FID se operó a 280°C y el FPD a 200°C . Los gases auxiliares (hidrógeno y aire para el FID, hidrógeno y oxígeno para el FPD) fueron regulados de acuerdo a las instrucciones del manual del aparato. La temperatura de la cámara de inyección se mantuvo en 280°C ; muestras de 1,0 μl fueron inyectadas por medio de jeringas de 2 μl (Hamilton 7002).

REACTIVOS

El sulfolano utilizado fue Merck para espectroscopía. Se preparó una solución madre de concentración 1000 ppm por pesada y dilución con tolueno (Analar). Las muestras de extracto y refinado originadas en la extracción del reformado con sulfolano más 5 % mol de agua a 49°C , se extrajeron ocho veces con agua destilada. Los patrones se prepararon por dilución de la solución madre con estas muestras de extracto (1-30 ppm de sulfolano) y refinado (10-200 ppm).

ACONDICIONAMIENTO DE LAS COLUMNAS

Muchas de las fases estacionarias estudiadas en este trabajo son muy sensibles al agua y oxígeno. Para minimizar su deterioro el acondicionamiento de las columnas se llevó a cabo en dos etapas, haciéndoles pasar un bajo caudal de nitrógeno: 1 hora a $80-100^{\circ}\text{C}$, seguida de 24 horas a una temperatura de 20°C superior a la temperatura de operación.

RESULTADOS Y DISCUSION

El estudio del comportamiento separativo de las diferentes columnas probadas en el transcurso de este trabajo se llevó a cabo con

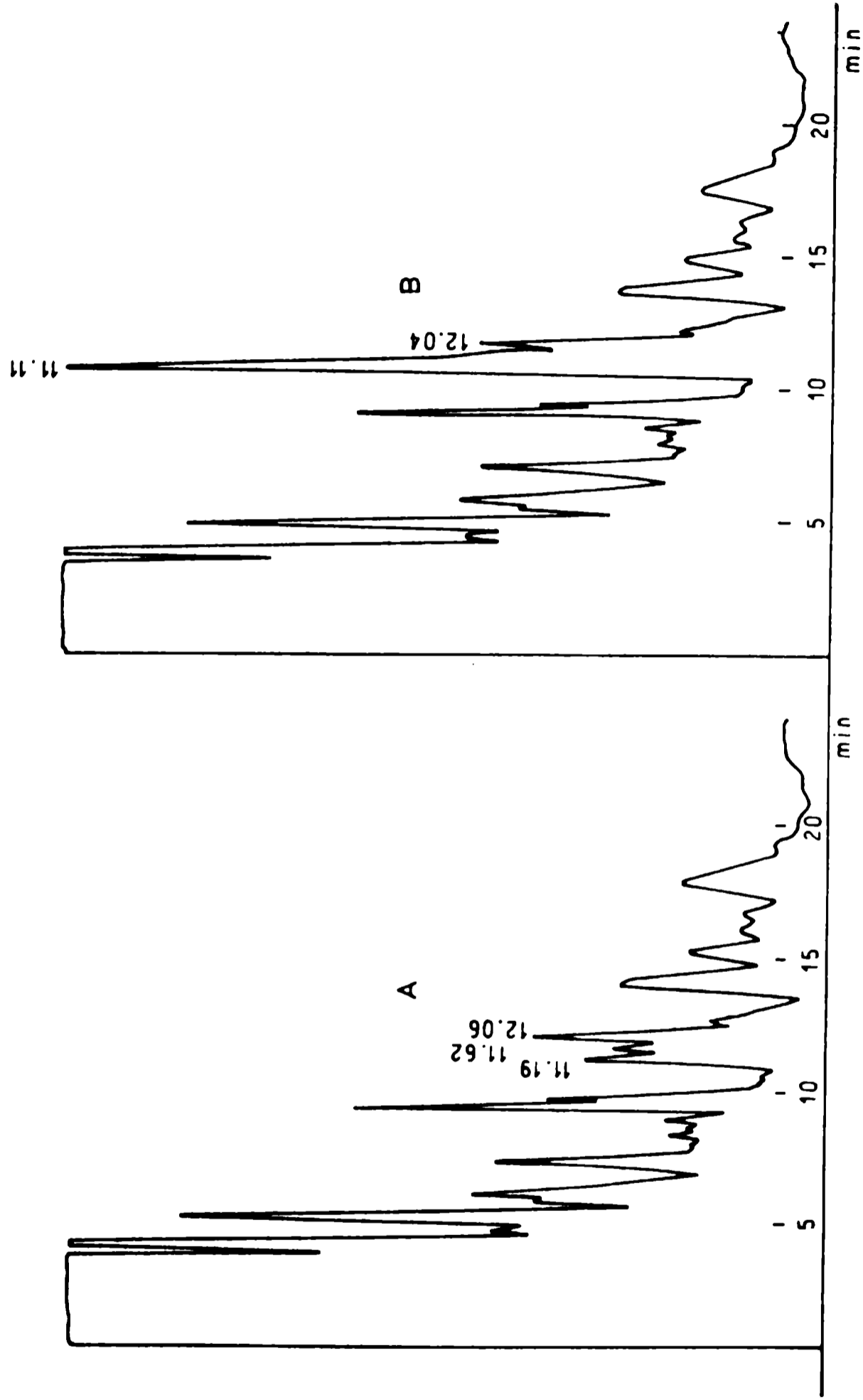


Fig. 1.- Cromatogramas de un refinado libre de sulfolano (A) y del mismo refinado luego de la adición de 76 ppm de sulfolano (B). Condiciones cromatográficas: columna de 3' x 1/8" d.e., rellena con 8 % de SE-30 + 2 % de Carbowax 20 M sobre Chromosorb W tamiz 80-100; temperatura de la columna: 5 min a 100°C, programada hasta 150°C a 10°C/min; detector, FID

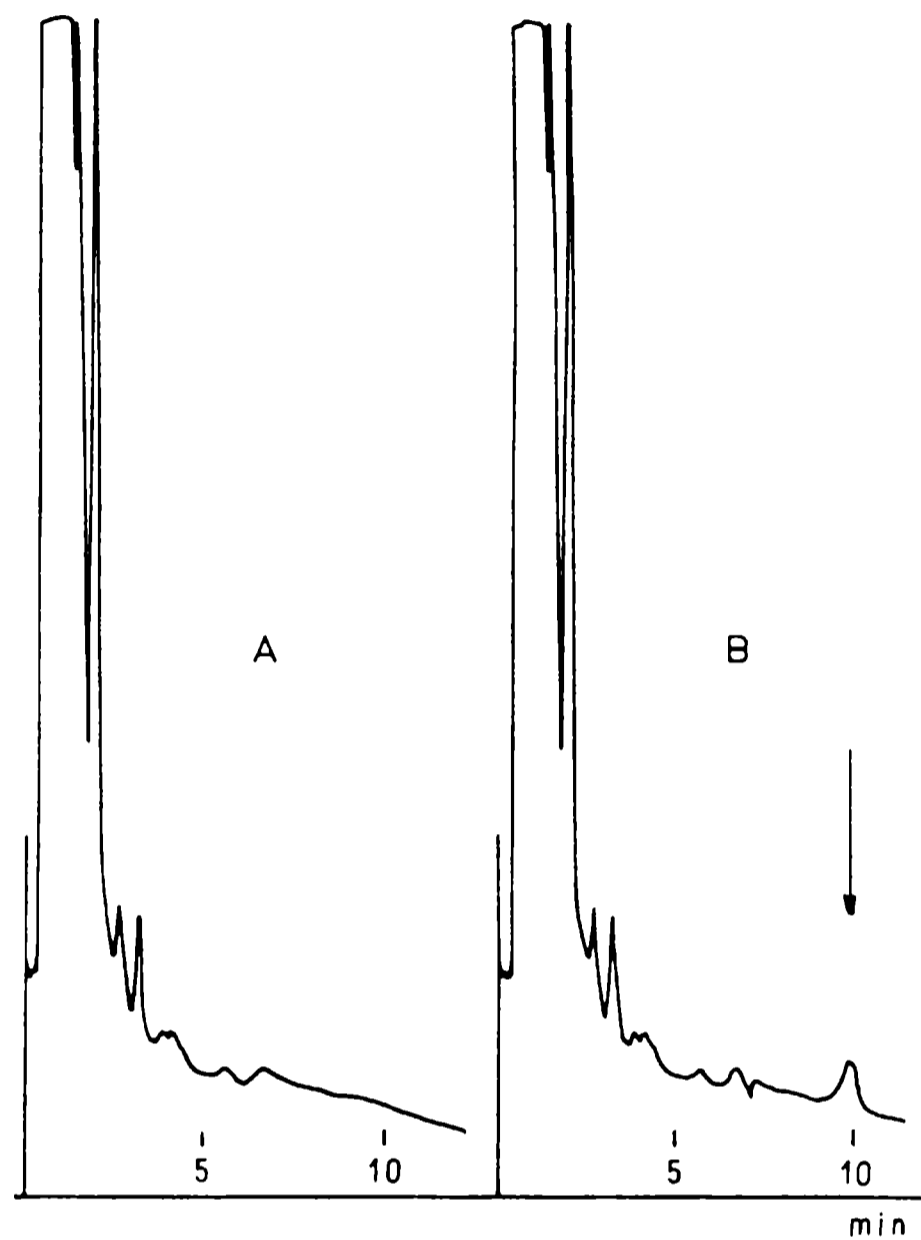


Fig. 2.- Cromatograma de un extracto libre de sulfolano (A) y del mismo extracto luego de la adición de 5 ppm de sulfolano. Condiciones cromatográficas: columna de 5' x 1/8" d.e., rellena con 10 % de Superox 20 M sobre Chromosorb W HP tamiz 80-100; temperatura de la columna, 200°C; detector, FID

el FID. La sensibilidad del FPD para el sulfolano puede modificarse en alguna forma por la elución simultánea de algún otro componente de la mezcla no detectable; por lo tanto, el trabajo con este detector fue pospuesto hasta poder garantizar una buena separación.

TRABAJO PRELIMINAR

La separación del sulfolano de los hidrocarburos de las matrices era aparentemente una tarea fácil, debido a su muy baja volatilidad (PE normal 287,3°C). La primera fase estacionaria elegida fue

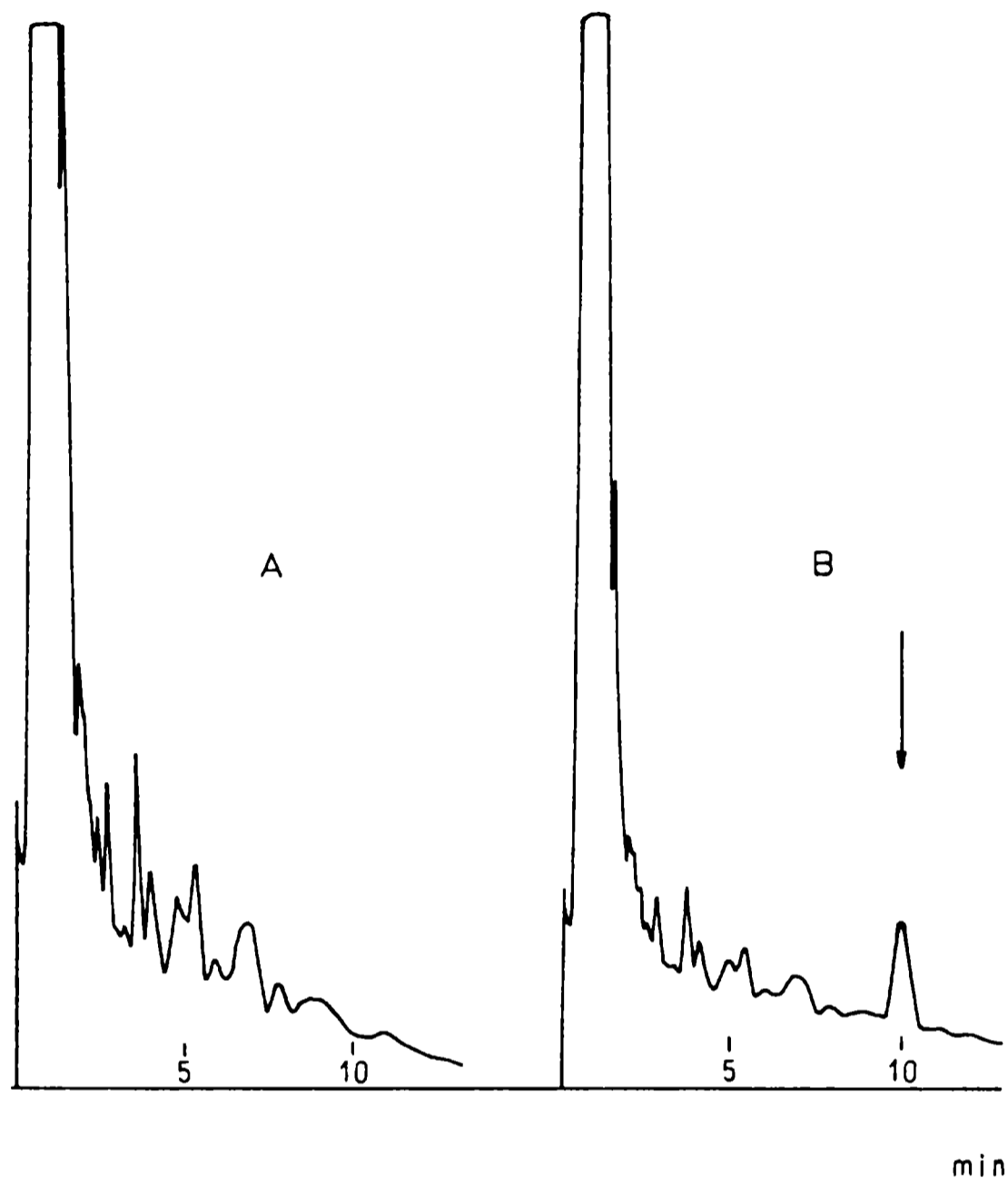


Fig. 3.- Cromatograma de refinado libre de sulfolano (A) y del mismo refinado luego de la adición de 10 ppm de sulfolano. Condiciones cromatográficas como en la Fig. 2; detector, FID

Dexsil 300 GC, de polaridad entre moderada y baja, debido a que su elevada estabilidad térmica (máxima temperatura de operación 450°C) garantizaba una excelente línea de base a alta temperatura, en corridas isotérmicas o de temperatura programada. Sin embargo, tanto los extractos como los refinados, mostraron la presencia de trazas de componentes pesados que eluían cerca del sulfolano en una columna de 6' rellena con 8 % de Dexsil 300 GC sobre Chromosorb WAW DMCS, tamiz 80-100.

Para muestras de extracto se obtuvieron resultados promisorios con una columna de 3 pies que contenía el relleno de Awwad (es decir 8 % SE-30 + 2 % Carbowax 20 M sobre Chromosorb W, tamiz 70-100).

Sucesivos intentos con el refinado usando varias programacio-

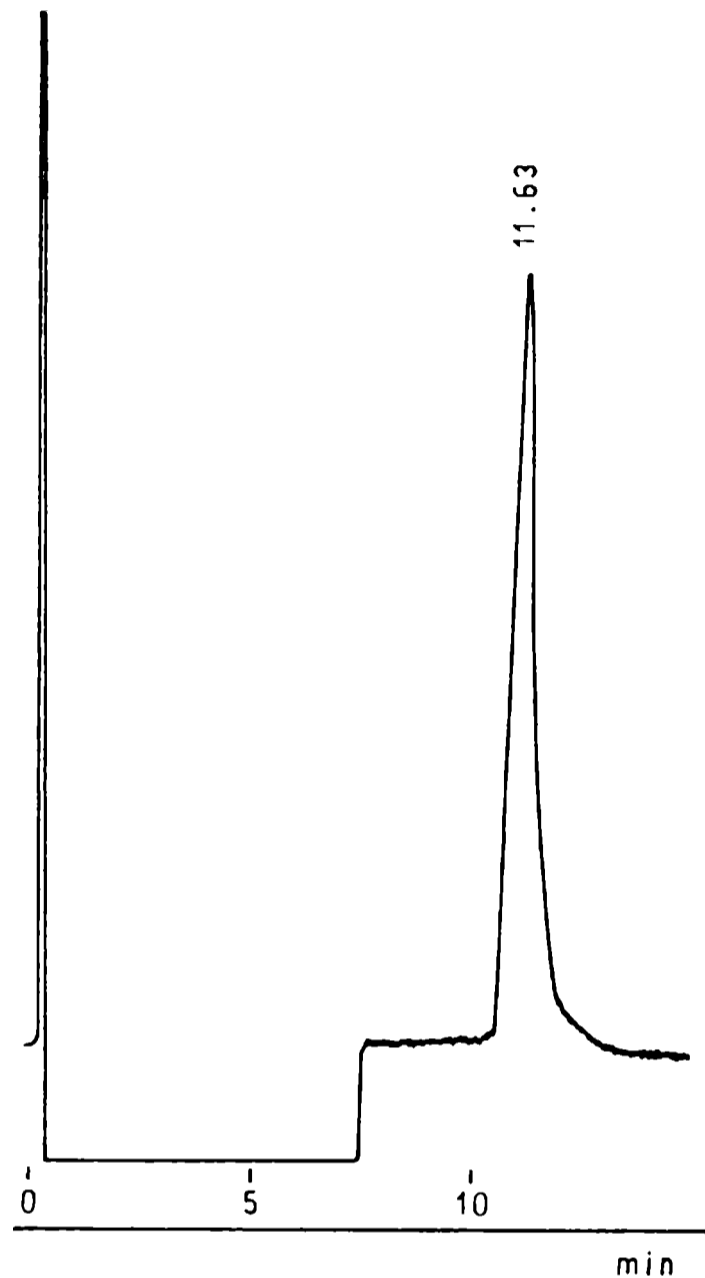


Fig. 4.- Cromatograma de extracto libre de sulfolano adicionado con 1 ppm de sulfolano. Condiciones cromatográficas, como en la Fig. 2; detector, FPD

nes de temperatura fueron infructuosas. En la Fig. 1 se muestran los cromatogramas de un refinado libre de sulfolano antes y después de la adición de 76 ppm de sulfolano. La temperatura de la columna se mantuvo a 100°C durante 5 minutos y luego se programó hasta 150°C a 10°C/min. El sulfolano eluye en una zona densamente poblada, solapándose con el pico de 11,19 min en el refinado. El análisis del extracto acuoso del refinado con el FPD y una columna más selectiva demostró que no había sulfolano residual en él.

Era necesaria una fase estacionaria de mayor polaridad para separar el sulfolano del refinado. Nuevamente se obtuvieron buenos resultados para muestras de extracto con una columna de 6' rellena con 8 % Versamid 900 (una poliamida, máxima temperatura de

operación 275°C) sobre Chromosorb W AW DMCS, tamiz 80-100, a 180°C, pero subsistieron los problemas con las muestras de refinado. Estas muestras eran bien resueltas por una columna de 5 pies rellena con 10 % de OV-275, una cianosilicona de alta polaridad y alta temperatura, sobre Chromosorb W AW, tamiz 80-100, pero los picos del solvente para los extractos eran extremadamente anchos, solapándose con el pico del sulfolano. Un sistema de columnas conectadas en serie, una de 2 pies de OV-275, seguida de una de 3 pies de Versamid 900, operadas a 180°C, permitió el análisis de ambos tipos de muestras, aunque la resolución para los extractos fue más pobre que la que se obtuvo con Versamid 900.

FFAP, el producto de reacción del Carbowax 20 M con ácido 1-nitrotereftálico, es una fase estacionaria de alta polaridad y alta temperatura (260°C), que fue probada y descartada por Awwad. Los resultados obtenidos por los autores con una columna de 5 pies rellena con 15 % FFAP sobre Chromosorb W AW, tamiz 80-100, indica que puede ser usada para el análisis de muestras de extracto y refinado a 215°C. Sin embargo, para el refinado se obtienen mejores resultados con el sistema de columnas acopladas.

El problema completo podría entonces resolverse con una columna de FFAP para el análisis de extractos y un sistema de columnas conectadas en serie (OV-275 + Versamid 900) para los refinados. Sin embargo, el uso continuo de estas columnas presenta algunas dificultades. Con Versamid 900 y en menor grado con FFAP, se observó una marcada disminución en el tiempo de retención de picos importantes en las matrices junto con un incremento notable en la señal de la línea de base. Los tiempos de retención del sulfolano sólo sufrieron cambios pequeños, pero los síntomas de deterioro de las columnas eran claros. Aunque ambas fases estacionarias fueron trabajadas por debajo de las temperaturas máximas indicadas en los catálogos, pueden inyectarse cantidades significativas de impurezas con las muestras. Por ejemplo, las muestras de extracto siempre están saturadas con agua y a temperaturas de columna elevadas es posible la hidrólisis de la poliamida y del poliéter. Bajo estas circunstancias, estas columnas no son adecuadas para análisis de rutina.

METODO PROPUESTO

El Superox 20 M es un polietilenglicol (PM 20 000) preparado bajo condiciones especialmente controladas de manera que se forme un polímero lineal¹¹. Cuando se lo compara con Carbowax 20 M o con FFAP se encuentra que las diferencias en las constantes de McReynolds son pequeñas, pero el Superox 20 M es térmicamente superior: 300°C de máxima temperatura de operación, contra 260°C para FFAP y 225°C para Carbowax 20 M. Los cromatogramas de las Fig. 2 y 3, se obtuvieron con una columna de 5 pies rellena con 10 % Superox 20 M sobre Chromosorb W HP, tamiz 80-100 (Alltech Associates) bajo condiciones isotérmicas (200°C) y usando el FID. Las interferencias en la región del sulfolano son mínimas y no deberían representar

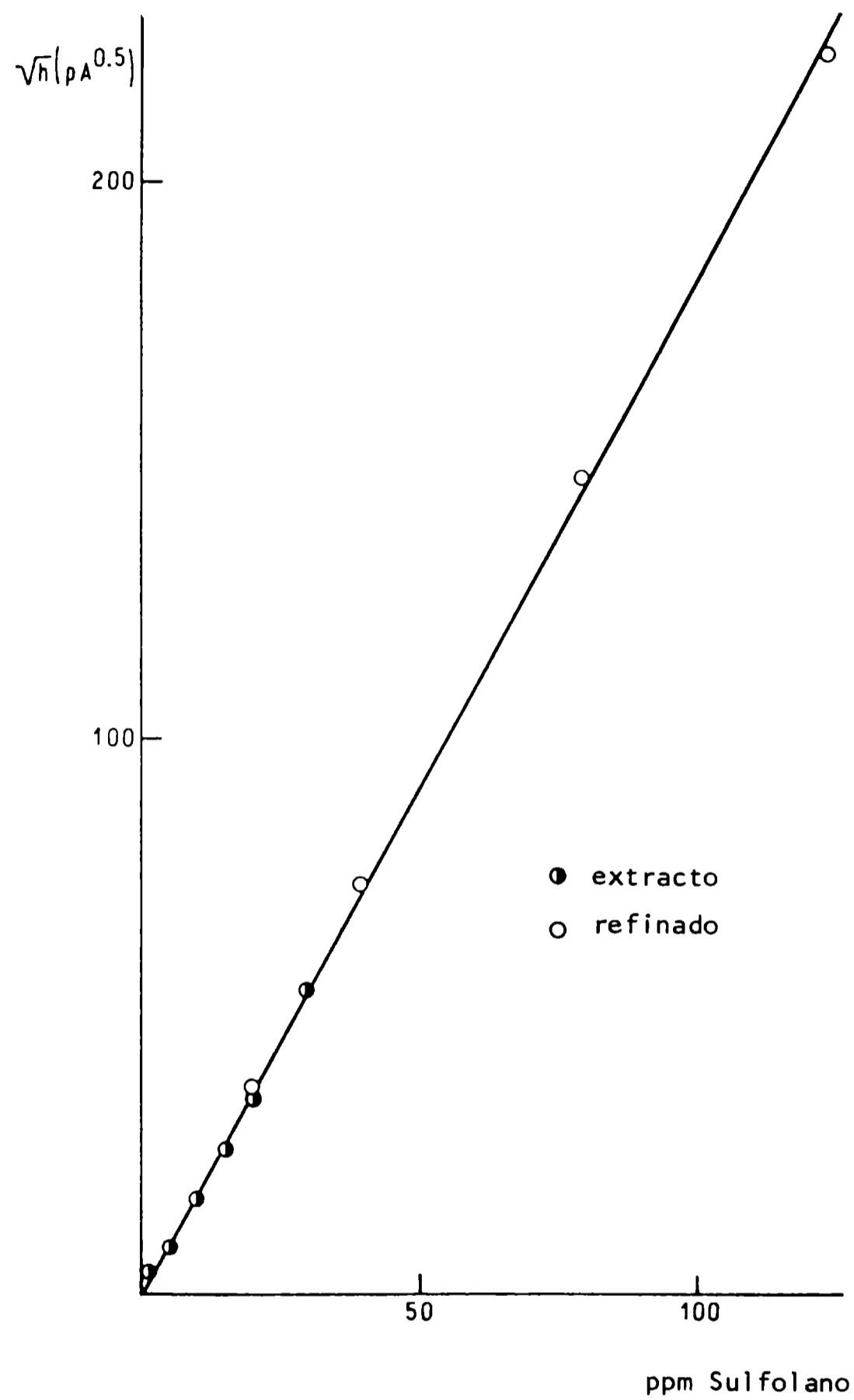


Fig. 5.- Curva de calibración con el detector fotométrico de llama (FPD); raíz cuadrada de la altura de pico (pico-ampere) en función de la concentración de sulfolano en la solución patrón. Volumen inyectado, 1 μl ; condiciones cromatográficas como en la Fig. 2

un problema para la determinación de sulfolano por encima de 2-5 ppm con un FID. Las curvas de calibración, que por brevedad no se incluyen en este trabajo, son lineales entre 5 y 200 ppm.

Se obtiene una gran mejoría usando el FPD. El cromatograma de la Fig. 4 fue obtenido con la misma columna y bajo las mismas condiciones que las de las Fig. 2 y 3, para un extracto conteniendo 1 ppm de sulfolano. No aparecen picos de la matriz y hay un incremento significativo de la sensibilidad.

La Fig. 5 es una curva de calibración obtenida inyectando 1 μ l de muestras standard de extracto y refinado. De acuerdo con Patterson¹² se grafica la raíz cuadrada de la altura de pico (picoampere) en función del tamaño de muestra. Los puntos pertenecientes a ambos tipos de muestras caen sobre una recta común con un coeficiente de correlación de 0,9998.

Concentraciones por debajo de 1 ppm raramente son de interés de laboratorios de control de planta. Sin embargo, se pueden hacer determinaciones de rutina de 0,1 ppm de sulfolano con la combinación Superox 20 M+FPD. La misma columna ha estado en uso con muestras de planta durante seis meses sin indicios de deterioro.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a Petroquímica General Mosconi por la donación de las muestras de extracto y refinado. Este trabajo fue patrocinado por la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CIC) y por el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET).

REFERENCIAS

- (¹) Votter, V. H., Kosters, W. C.- The sulfolane extraction process. 6th World Petroleum Congress, Frankfurt, 1963, pp. 131-145.
- (²) Broughton, B., Asselin, G. F.- Production of high purity aromatics by the sulfolane process. 7th World Petroleum Congress, México, 1967, pp. 65-73.
- (³) Kosters, W. C.- Erdoel U Kohle, 23, 205-208 (1970).
- (⁴) Cates, V. E., Melon, C. E.- J. Chromatogr., 11, 482-478 (1963).
- (⁵) Wallace, T. J., Mahon, J. J.- Nature, 201, 817-818, 1964.
- (⁶) Fadeeva, V. P., Borisova, S. I., Diakur, L. N.- Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. Nauk 1971, 121-128.

- (⁷) Farroha, S. M., Habboush, A. E., Zavaya, Z.- J. Chromatog.Sci., 18, 237-241 (1980).
- (⁸) Habboush, A. E., Farroha, S. M., Savaya, Z. F.- J. Iraqi Chem. Soc., 5, 81-90 (1980).
- (⁹) Turgel, E. O., Maiorov, D . M., Guzel, S. S., Khyamina, A. P.- Zh. Anal. Khim., 29, 1242-1243 (1974).
- (¹⁰) Awwad, A. M.- J. Chromtogr. Sci., 17, 562-564 (1979).
- (¹¹) Verzele, M., Sandra, P.- J. Chromatogr., 158, 111-119 (1978).
- (¹²) Patterson, P. L., Howe, R. L., Abu-Shumays, A.- Anal. Chem., 50, 345-348 (1978).

**INFLUENCIA DE LA DILUCION SOBRE LA PINTABILIDAD
Y RESISTENCIA AL ESCURRIMIENTO ("SAGGING") DE
PINTURAS ANTICORROSIVAS TIPO ALTO ESPESOR**

B. del Amo*, C. A. Giúdice y V. Rascio*****

- * Miembro de la Carrera del Investigador Científico del CONICET.**
- ** Miembro de la Carrera del Investigador Científico del CONICET y Responsable del Area Planta Piloto del CIDEPINT.**
- *** Director del CIDEPINT; Miembro de la Carrera del Investigador Científico del CONICET, del Comité International Permanent pour la Recherche sur la Préservation des Matériaux en Milieu Marin y de la Society for Underwater Technology.**

SUMMARY*

The objective of this paper was to establish rheologically the influence of thinner addition on the workability and sagging of high build anticorrosive paints of the same composition but with different thixotropic agent content (castor oil).

Anticorrosive paints were prepared with a binder based on grade 10 chlorinated rubber, plasticized with 42 % chlorinated paraffin and 70 % chlorinated paraffin. Zinc tetroxychromate, red iron oxide and baryte were employed as pigments. After pigments dispersion, a castor oil gel was incorporated to the samples in different proportion.

Samples were tested by employing a Haake RV2 viscometer with a dual measuring head MK 50/500 and a PG 142 programmer. The selected sensor system was NV and in some cases a reduction gear ZG 10 was used.

The results of the rheological tests allowed the viscosity calculation at infinite shear rate of the different samples considered. The analysis of these values indicates that the thinning with 10 % xylene did not affect markedly samples workability. The airless spray application of paints in vertical steel plates corroborated the conclusions obtained in the rheological test.

The influence of dilution on sagging was very significative, since it modified the shear stress at the shear rates involved in sagging and also the build up kinetics of the system.

The thinned samples with different castor oil levels showed lower dry film thickness without sagging than the original ones.

* del Amo, B., Giúdice, C. A. y Rascio, V.- Influence of thinner addition on brushability and sagging of high build anticorrosive paints. CIDEPINT-Anales, 159 (1987).

INTRODUCCION

El empleo de pinturas de tipo alto espesor en el campo industrial y naval se ha visto notablemente incrementado en los últimos años, pues estos materiales proporcionan películas protectoras con un espesor final de 80-120 μm por mano sin que se produzca escurrimiento ("sagging") durante el secado, cuando se aplican en superficies verticales¹. De esta manera se logra un importante aumento del poder protector, pues existe una relación directa entre espesor de película seca y efecto barrera; ello trae aparejada además una importante disminución en el costo de la mano de obra de aplicación, al reducirse el número de manos del sistema.

Para prevenir el escurrimiento de la película, la pintura debe poseer una alta viscosidad o un adecuado valor límite de fluencia a las bajas velocidades de corte involucradas en la etapa de sedimentación de los pigmentos en el envase y en el nivelado y escurrimiento de la película. Por otra parte, las pinturas tipo alto espesor deben ser fácilmente aplicables (con pincel, rodillo o soplete sin aire comprimido) para lo cual se requiere una baja viscosidad a las altas velocidades de corte que se ejercen durante el pintado².

Usualmente el agregado de un agente tixotrópico adecuadamente dispersado y activado (su máxima actividad la ejerce como gel) imparte a las pinturas las mencionadas características reológicas.

A bajas velocidades de corte la incorporación del gel confiere a la masa una elevada consistencia estructural, la que desaparece cuando se ejercen altas velocidades de corte, hasta alcanzar la viscosidad residual o permanente, intrínseca del producto sin aditivo³⁻⁴.

El objetivo del presente trabajo fue establecer reológicamente la influencia de la dilución sobre la pintabilidad y sobre la resistencia al escurrimiento de películas de pinturas anticorrosivas de igual composición de pigmento, ligante y disolventes, pero con diferente contenido de agente tixotrópico incorporado.

Se utilizó en todos los casos aceite de ricino hidrogenado ("castor oil"), el que se agregó a las formulaciones en distinta proporción.

COMPOSICION Y PREPARACION DE LAS MUESTRAS

Las pinturas anticorrosivas tipo alto espesor se formularon

empleando un vehículo a base de caucho clorado grado 10, plastificado con parafinas cloradas 42 % y 70 %. Se utilizó como disolvente una mezcla de xileno/Solvesso 100 (4/1 en peso). Como pigmentos se emplearon tetroxicromato de cinc, óxido de hierro artificial (ferrite rojo) y sulfato de bario (barita).

El aditivo reológico fue preparado en forma de gel, utilizando una dispersora de alta velocidad. En una primera etapa se humectó el agente gelante con xileno, mediante la aplicación de un esfuerzo de corte⁵. Luego se termostató la muestra a 40-45°C para lograr la activación de las partículas, continuándose con la perturbación del sistema hasta obtener la estructura reológica correspondiente a un gel coloidal muy estable. La temperatura citada fue cuidadosamente controlada, dado que por debajo de dicho rango no se logra suficiente hinchamiento de las partículas y por encima del mismo el gel se disuelve, perdiendo así la estructura necesaria para obtener productos de alto espesor cuando se incorpora a las formulaciones.

Se procedió a la dispersión de los pigmentos en el vehículo citado más arriba, para lo cual se utilizó un molino de bolas de porcelana de 28 litros de capacidad total, cuyas características operativas fueron definidas en base a las conclusiones obtenidas en un trabajo previo⁶.

Posteriormente se incorporó el gel de castor oil a las diferentes muestras, en las concentraciones de 0,4; 0,8; 1,2 y 1,6 %. Esta etapa se realizó en una dispersora de alta velocidad, con cuba termostática a 40-45°C, manteniéndose esta temperatura durante todo el proceso de incorporación del gel.

Finalmente, una alícuota de las diferentes pinturas fue diluida con xileno (10 % en peso).

La composición de las distintas muestras se indica en la Tabla I.

ENSAYOS REOLOGICOS

Las pinturas fueron estudiadas empleando un viscosímetro Haake RV2 provisto de un cabezal dual MK 50/500 y un programador PG 142. El sistema de medida estuvo constituido por un vaso y rotor NV y se trabajó a una temperatura de 20 + 0,1°C. En algunas determinaciones se empleó además un reductor mecánico de velocidad ZG 10.

Las diferentes muestras fueron sometidas a *velocidades de corte* ($\dot{\gamma}$) comprendidas entre 0,1 y 498 s⁻¹ y se evaluó el *esfuerzo de corte* (τ) en condiciones de equilibrio.

Además dichas muestras fueron ensayadas empleando un método

TABLA I

a) Composición de las pinturas (g/100 g):

Tetroxicromato de cinc.....	18,2
Oxido de hierro artificial (ferrite rojo).....	5,6
Sulfato de bario.....	10,9
Caucho clorado grado 10.....	15,2
Parafina clorada 42 %.....	5,2
Parafina clorada 70 %.....	10,0
Xileno.....	27,9
Solvesso 100.....	7,0

b) "Castor oil" incorporado en forma de gel a 100 g de pintura (g):

Muestra C ₀	0,0
Muestra C ₁	0,4
Muestra C ₂	0,8
Muestra C ₃	1,2
Muestra C ₄	1,6

propuesto por los autores en un trabajo previo⁷. Se aplicó una perturbación a una velocidad $\gamma_0 = 498 \text{ s}^{-1}$ (valor éste seleccionado arbitrariamente) hasta alcanzar el equilibrio. Luego se permitió la recuperación en estado de reposo, durante un tiempo t_R de 100, 200, 300, 400, 500, 600 ó 700 segundos. Finalmente se estudió el comportamiento a una velocidad $\gamma_1 = 0,1 \text{ s}^{-1}$, valor que caracteriza satisfactoriamente el fenómeno de escurrimiento o "sagging", a fin de evaluar el esfuerzo de corte máximo o instantáneo.

RESULTADOS Y DISCUSION

Los resultados de los ensayos reológicos obtenidos en condiciones de equilibrio, tanto para las muestras originales como para las diluidas, se graficaron en un sistema de coordenadas esfuerzo de corte τ vs velocidad de corte γ (Fig. 1).

Aplicando la ecuación de Casson modificada por Asbeck⁸:

$$\eta^{1/2} = \eta_{\infty}^{1/2} + \tau_0^{1/2} \gamma^{-1/2}$$

donde η es la viscosidad de la muestra correspondiente a una velo-

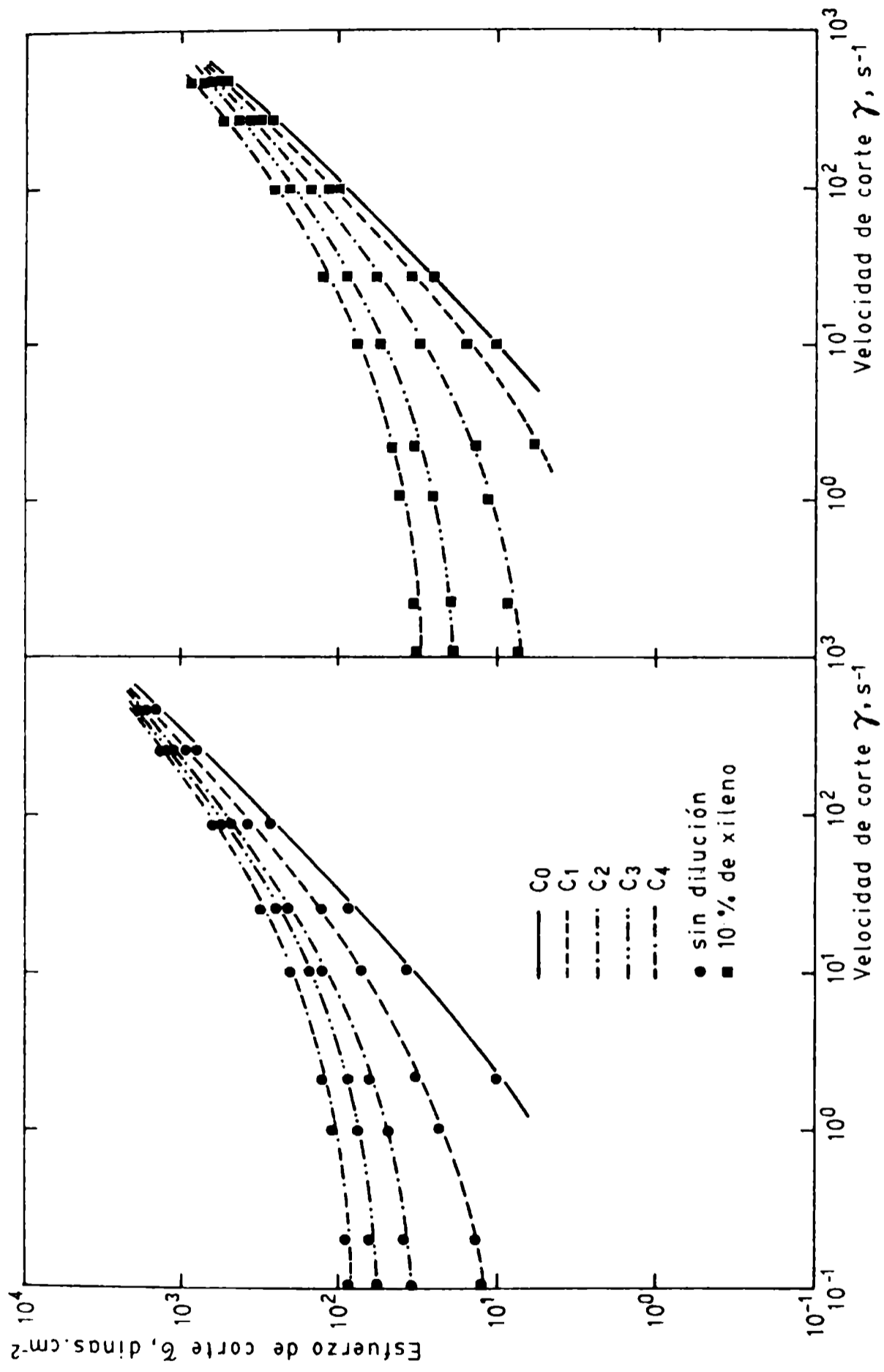


Figura 1.- Esfuerzo de corte (τ) en función de la velocidad ($\dot{\gamma}$) en condiciones de equilibrio

cidad de corte γ , se evaluaron gráficamente la viscosidad a infinita velocidad de corte η_{∞} (a partir de la ordenada al origen de la recta $\eta^{1/2}$ vs $\gamma^{-1/2}$) y el esfuerzo de corte para que la muestra comience a fluir τ_0 (desde la pendiente de dicha recta), Tabla II.

En dicha tabla se observa que las muestras originales (sin dilución) mostraron valores comparables de η_{∞} para las diferentes concentraciones de aditivo incorporado. Similar conclusión se obtuvo con aquellas diluidas con 10 % de xileno. Sin embargo resulta de interés mencionar que los valores de η_{∞} fueron sensiblemente mayores en las muestras originales que en aquellas a las que se agregó diluyente (2,58 - 2,76 y 0,98 - 1,13 poise, respectivamente). Esto corrobora lo citado en la bibliografía^{3,4,9} en lo referente a que a altas velocidades de corte la viscosidad es la intrínseca de la muestra, dado que la estructura tixotrópica fue destruida. Esto último fundamenta que los valores de η_{∞} resultaron prácticamente independientes del contenido de aditivo reológico.

Los resultados experimentales, en lo referente al efecto de la dilución sobre la resistencia al escurrimiento de las películas de pintura, se indican también en la Fig. 1. Seleccionando la velocidad $\gamma_1 = 0,1 \text{ s}^{-1}$ para caracterizar el fenómeno de escurrimiento¹⁰, en la citada figura se observa que los valores del esfuerzo τ_1 (correspondiente a dicha velocidad) en condiciones de equilibrio en el caso de los productos diluidos, son sensiblemente menores que los correspondientes originales. Cabe mencionar que los esfuerzos de corte τ_1 para dicha velocidad de las muestras C_0 original y diluida y el de la C_1 diluida no pudieron ser evaluados experimentalmente por no permitirlo el sistema de medida utilizado.

El hecho de estudiar el escurrimiento interpretando valores de τ_1 se basa en que es posible determinarlo por medición directa a una velocidad γ involucrada en este fenómeno, a diferencia del valor de fluencia τ_0 que sólo puede ser evaluado gráficamente (aplicando la ecuación de Casson o bien considerando el valor correspondiente al punto donde la curva de esfuerzo de corte vs velocidad se hace paralela al eje de las abscisas) y que además corresponde a una velocidad $\gamma = 0$ que no caracteriza satisfactoriamente el escurrimiento de la película. En la Tabla III se observa una proporcionalidad directa entre τ_1 y τ_0 para cada una de las muestras estudiadas.

Paralelamente se constató que la dilución influyó en forma significativa sobre la velocidad de recuperación de la viscosidad estructural. El gráfico de la Fig. 2 permite establecer la importante disminución de la cinética del proceso de recuperación en reposo, evaluada a la velocidad γ_1 y luego de someter las muestras a una perturbación previa a velocidad γ_0 (aplicada hasta alcanzar el equilibrio).

Dado que el esfuerzo de corte τ y la cinética de recuperación son directamente proporcionales al espesor máximo de película aplicable sin que se produzca escurrimiento (espesor crítico), quedan

Tabla II.- Esfuerzo de corte y viscosidad en condiciones de equilibrio

Pinturas	τ_0^* , dinas.cm ⁻²	η_∞^* , poise	τ_1^{**} , dinas.cm ⁻²
Sin dilución:			
C ₀	0,41	2,76	-
C ₁	9,20	2,75	12,92
C ₂	28,11	2,70	34,79
C ₃	51,23	2,61	57,42
C ₄	78,33	2,58	87,62
Dilución con 10 % de xileno:			
C ₀	0,03	0,98	-
C ₁	0,90	0,95	-
C ₂	5,60	1,01	7,21
C ₃	16,42	1,07	19,32
C ₄	27,17	1,13	30,02

* Calculados a partir de la ecuación de Casson
 ** Resultados de ensayos reológicos

TABLA III.- Espesores máximos de película seca sin escurrimiento alcanzados con soplete sin aire comprimido, en ambiente de laboratorio, a 20°C.

Pinturas	Espesor crítico, μm	
	Sin dilución	Dilución con 10 % xileno
C ₀	5-10	2-3
C ₁	25-30	5-8
C ₂	90-100	15-20
C ₃	140-150	40-45
C ₄	190-200	55-60

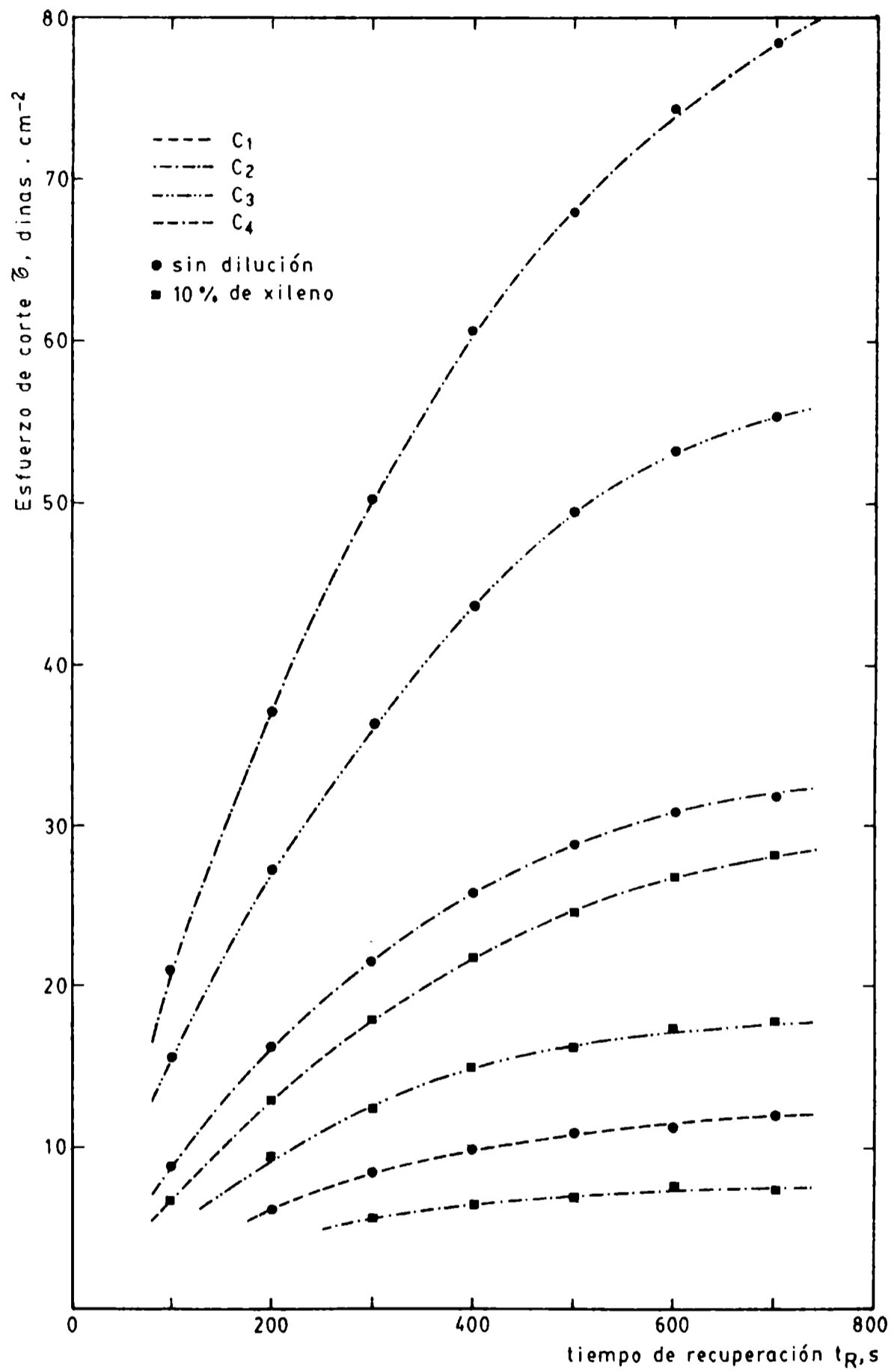


Figura 2

Velocidad de recuperación del esfuerzo de corte τ en reposo, evaluada a una velocidad de corte $\gamma = 0,1 \text{ s}^{-1}$

fundamentados los resultados experimentales indicados en la Tabla III. Estos fueron obtenidos en laboratorio, pulverizando las pinturas mediante soplete tipo "airless" sobre una superficie vertical y evaluando, mediante observación directa, a qué espesor de película resultaba perceptible el escurrimiento.

El análisis de las Fig. 1 y 2 permitió además corroborar los resultados obtenidos en un trabajo previo⁷ en lo referente a la influencia que ejerce el contenido de "castor oil" sobre el esfuerzo de corte τ a las velocidades de corte $\dot{\gamma}$ involucradas en el escurrimiento y sobre su cinética de recuperación. Así por ejemplo, tanto en las muestras originales como en las diluidas, se observó que se lograba un espesor crítico creciente con el incremento del contenido de aditivo en la formulación.

CONSIDERACIONES FINALES

Los valores experimentales de la viscosidad a infinita velocidad de corte (η_{∞}) calculados para las diferentes muestras permitió establecer que la dilución con 10 % de xileno no afectó sensiblemente la pintabilidad, dado que las viscosidades de aplicación de 2,58 - 2,76 y 0,98 - 1,13 poise, respectivamente para las muestras originales y diluidas, están dentro del rango de viscosidades consideradas satisfactorias para la aplicación de este tipo de pinturas, lo cual fue corroborado mediante el pintado en laboratorio, con soplete, sobre superficies verticales.

En función de los resultados de los ensayos reológicos y tecnológicos realizados, resulta factible seleccionar qué muestras son convenientes para emplear como pinturas anticorrosivas tipo alto espesor. Pudo observarse que las pinturas con 1,2 y 1,6 % de "castor oil" (C_3 y C_4 , respectivamente), aptas para alcanzar elevados valores de espesor de película por mano (140-150 y 190-200 μm , respectivamente) sólo son recomendables para emplear en los casos en que las exigencias de terminación del acabado no son significativas, pues debido a los altos valores del esfuerzo τ existentes en el escurrimiento y a su elevada cinética de recuperación, no se logra un correcto nivelado de la película cuando son aplicadas en su espesor crítico.

Referente al mismo aspecto, la muestra C_2 , con un contenido de "castor oil" de 0,8 %, mostró una razonable compatibilización del valor del espesor crítico (90-100 μm de película seca) con un satisfactorio nivelado de la superficie pintada. Por su parte, los productos sin aditivo y el elaborado con sólo 0,4 % de "castor oil" (C_0 y C_1 , respectivamente) si bien nivelaron adecuadamente cuando se aplicaron en los espesores críticos de película, sólo permitie-

ron la obtención de bajos valores de los mencionados espesores (5-10 y 25-30 μm , respectivamente).

Lo indicado precedentemente cambia radicalmente cuando se analizan los resultados obtenidos con las muestras diluidas, ya que si bien todas lograron un satisfactorio grado de nivelación, ninguna de ellas permitió aplicar espesores críticos de película significativos (inferiores a 55-60 μm), aún considerando la pintura con mayor contenido de aditivo, lo que evidencia los efectos perjudiciales de la dilución sobre este tipo de productos.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Bruss, H.- Paint and Varnish Production, 53 (13), 41 (1963).
- (2) Bruss, H.- Paint and Varnish Production, 51 (8), 43 (1961).
- (3) Patton, T. C.- J. Paint Technol., 38 (502), 656 (1966).
- (4) Patton, T. C.- Paint Flow and Pigment Dispersion. J. Wiley & Sons, New York, EE. UU. (1979).
- (5) Anónimo.- Pitture e Vernice, 56 (4), 13 (1980).
- (6) Giúdice, C. A., Benítez, J. C., Rascio, V., Presta, M.- J. Oil Col. Chem. Assoc., 63 (3), 151 (1980).
- (7) Giúdice, C. A., del Amo, B., Rascio, V.- CIDEPINT-Anales, 59-73 (1987).
- (8) Asbeck, W. K.- Official Digest, 33 (432), 65 (1961).
- (9) Anónimo.- Pitture e Vernice, 56 (3), 13 (1980).
- (10) Patton, T. C.- J. Paint Technology, 40 (522), 301 (1968).

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas por el apoyo económico brindado.

RECUBRIMIENTO POR SINTERIZADO CON PINTURAS EN POLVO
I. ESTUDIO PRELIMINAR SOBRE VARIABLES DE COMPOSICION
Y CONDICIONES DE APLICACION PARA EL RECUBRIMIENTO
DE PIEZAS METALICAS

A. J. Damia* y J. J. Caprari**

- * Becario de Iniciación del CONICET.**
- ** Miembro de la Carrera del Investigador Científico del CONICET y Responsable del Area Propiedades Protectoras de Películas de Pinturas del CIDEPINT.**

SUMMARY*

Nowadays, with the escalating of raw materials prices and a worldwide shortage of some essential components required by the paint industry, it is not surprising that new techniques, which improve the overall efficiency of paint application methods, should now be considered and introduced as replacement of conventional processes.

New techniques introduced included anodic and cathodic electrophoretic painting, the use of water borne primers and top coats, non-aqueous dispersions and powder coatings. All these methods have a common purpose: to reduce the dependence of organic coatings of costly organic solvents and thinners. The need to improve coating efficiency and to reduce the volatile content of the paints contributes also to reduce environmental pollution.

Powder coatings takes impulse in the last ten years due to development of new resins, pigments of high purity, very small particle size and special treatments to increase resistance, additives which improve adhesion, facilitates dispersion and contribute to levelling and curing processes. Chemical properties of these substances and their influence on film formation and behaviour are described in this paper.

Different elaboration methods are mentioned and also the procedures employed for produced the granulation and fine grinding of the final products.

Application methods by conventional fluidized bed, electrostatic fluidized bed and electrostatic spraying are extensively treated.

In those cases in which heating is used (conventional fluidized bed), the variables which influence on coatings applied on pieces formed by different metals and which thereby differ in their calorific capacity value, are analyzed.

Besides, a comparative operational diagram between application immersion methods in conventional fluidized bed and in liquid solvent-base paints are including, pointing out the different number of operations necessary in one and in the other case.

Security factor is also considered, both from the ecological and toxicological point of view and explosion risks.

* Damia A. J. and Caprari J. J.- A study on the technology of powder coatings. CIDEPINT-Anales, 175 (1987).

INTRODUCCION

En las actuales circunstancias, en que el cambio tecnológico se hace presente en forma permanente a nivel industrial con el objeto de mejorar la eficiencia de producción, ahorrar materias primas y energía y por lo tanto producir con menores costos, las fábricas de pintura, cuyos productos forman parte de una gran cantidad de operaciones industriales, adecua su progreso a las necesidades que se presentan diariamente.

Las nuevas técnicas de aplicación que se han introducido a escala industrial, como ser el empleo del soplete sin aire comprimido, el pintado electrostático y la electroforesis catódica, han incorporado al mercado las pinturas de base acuosa, las dispersiones no acuosas (NAD) y las pinturas en polvo, todo ello con el objeto de reducir la dependencia de los recubrimientos del uso de disolventes orgánicos, de alto costo, que son eliminados durante el proceso de secado y que contribuyen a la contaminación ambiental.

En el presente trabajo se describen las principales características de las pinturas en polvo, recubrimientos que en los últimos 10 años han recibido un gran impulso, apoyados por el desarrollo de nuevas *resinas* que favorecen su elaboración, de *pigmentos* con alto grado de pureza, muy pequeño tamaño de partícula y con tratamientos especiales que aumentan su resistencia, de *aditivos* que mejoran la adhesión y favorecen la dispersión e intervienen activamente en los procesos de nivelación y curado, a lo que se agrega la incorporación de *métodos de aplicación* más eficientes.

Lo citado precedentemente ha contribuido a transformar las pinturas en polvo en productos económicamente competitivos para determinadas operaciones, en reemplazo de los sistemas de protección tradicionales, sean estos convencionales o de alta resistencia.

MATERIAS PRIMAS QUE INTERVIENEN EN LA FORMULACION

RESINAS

Hay dos tipos diferentes de pinturas en polvo: las elaboradas a base de *ligantes termoendurecibles* y las fabricadas en base a *ligantes termoplásticos*. Sus características y propiedades dependen de las resinas utilizadas, tanto en lo referente a resistencia a los agentes agresivos como a lo directamente relacionado con las

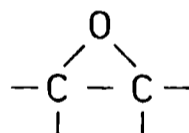
operaciones de elaboración del producto.

Las *resinas termoendurecibles* se caracterizan por ser productos de gran dureza y flexibilidad y buena resistencia química. Su estructura original es la de un polímero de bajo peso molecular, que se convierte en un polímero complejo y de alto peso molecular durante el curado¹. Esto posibilita obtener un producto de buenas características de aplicación, ya que tienen excelentes características de fluencia a la temperatura de trabajo, humectando perfectamente la superficie a recubrir y desarrollando una buena adhesión a la misma. También se facilitan las operaciones de elaboración, ya que se trata de partículas duras y quebradizas cuyo tamaño se reduce fácilmente mediante el empleo de técnicas de molienda adecuadas.

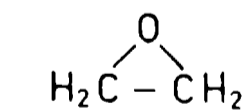
Dentro de las materias primas que pueden emplearse predominan las *resinas epoxídicas*, que constituyen actualmente el 80-90 % de los polvos termoendurecibles empleados mundialmente en la formulación de este tipo de pinturas. El resto está constituido por resinas acrílicas y en menor medida por poliésteres.

Las resinas epoxídicas pueden definirse como una molécula que posee más de un grupo epoxídico (epoxy, oxirano o grupo ethoxileno), con tres átomos unidos en forma de anillo (dos átomos de carbono y uno de oxígeno). El compuesto más simple es el óxido de etileno, a partir del cual y por sustitución se obtienen alrededor de seis derivados de aplicación práctica en la elaboración de pinturas epoxídicas, que se indican a continuación:

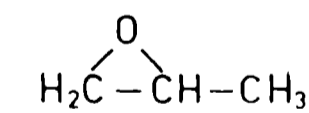
GRUPOS BASICOS



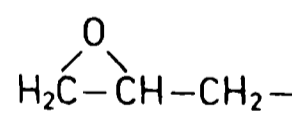
GRUPO EPOXIDO



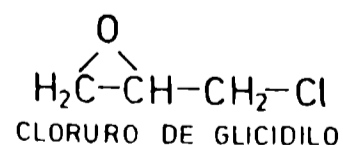
OXIDO DE ETILENO



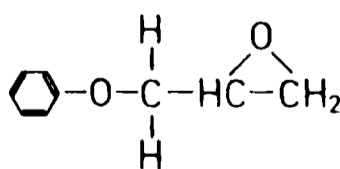
OXIDO DE PROPILENO



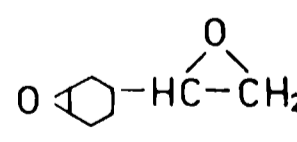
GRUPO GLICIDILO



CLORURO DE GLICIDILO

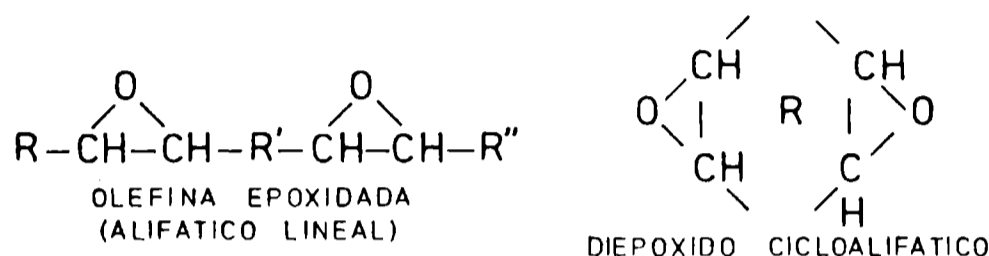
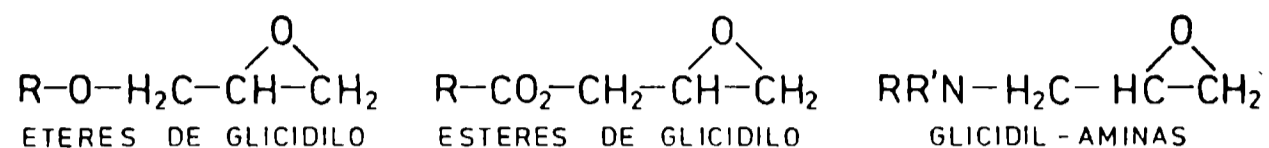


FENIL GLICIDIL ETER

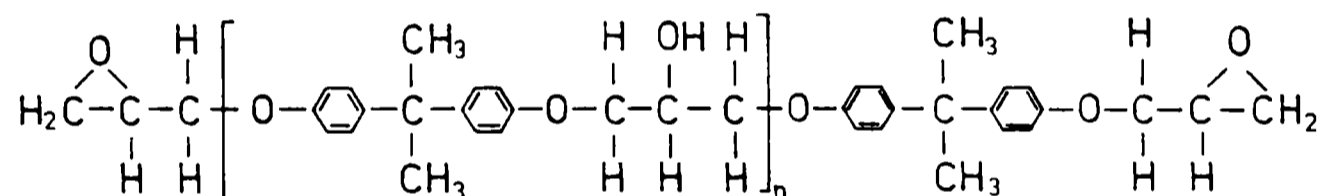


DIOXIDO DE VINIL
ciclohex-3-ene

El grupo más importante de resinas derivadas lo constituyen los éteres de glicidilo de compuestos deshidroxilados, que son las materias primas más simples que pueden emplearse en la elaboración de pinturas en polvo.



Los mismos se producen por reacción de la epíclorhidrina (ECH) con el bisfenol A (DPP) o difenilol propano, para dar un compuesto cuya fórmula general es:



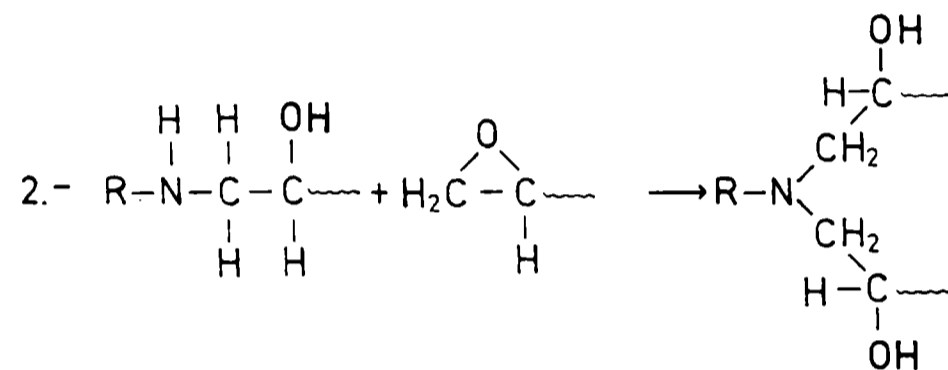
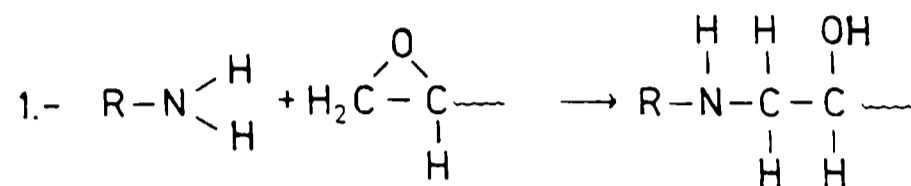
En la misma, n define las propiedades de la resina. Para $n = 0$ se obtiene un producto de bajo punto de fusión que sólo puede existir como un sólido sobreenfriado. Para valores de n iguales o mayores que 1, las resinas se presentan como un sólido, y su punto de fusión aumenta² al aumentar el valor de n . Las resinas empleadas en la elaboración de pinturas en polvo tienen un valor de n que oscila entre 4 y 9. Del resto de las resinas que se mencionan más arriba, los ésteres de glicidilo y las aminas se elaboran en cantidades limitadas y para usos muy específicos. Los productos poliepoxídicos alifáticos (olefinas epoxidadas) se emplean sólo como aditivos, mientras que las resinas diepoxídicas cicloalifáticas se utilizan en pequeñas cantidades, pues confieren a los sistemas de los que forman parte (formulaciones de pinturas o plásticos moldeables) características de alta estabilidad.

La fórmula general mencionada anteriormente permite apreciar que cuando el valor de n es igual o mayor que 1, la estructura molecular contiene oxhidrilos secundarios, los que pueden intervenir tanto en reacciones de entrecruzamiento como durante el curado (p. éj. cuando este se realiza por reacción con resinas fenólicas). El

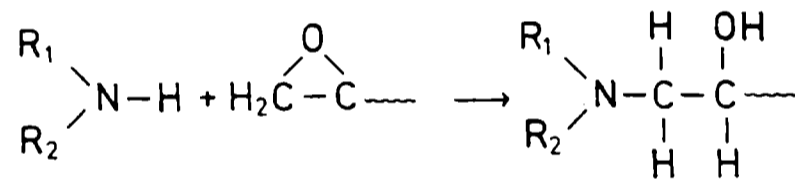
curado de las resinas epoxídicas puede realizarse a través de los grupos epoxídicos o de los oxhidrilos, transcurriendo normalmente como una reacción de adición, sin formación de subproductos.

Los agentes químicos que producen el curado pueden ser aminas primarias o secundarias, y el mecanismo por el cual se desarrolla el proceso se indica en las siguientes ecuaciones:

AMINAS PRIMARIAS



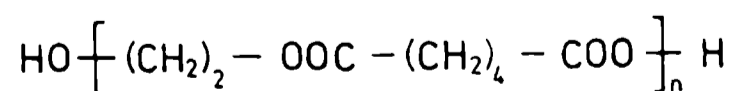
AMINAS SECUNDARIAS



Estas reacciones no requieren catalizador, aunque es bien conocido que pequeñas cantidades de sustancias que contengan oxhidrilos (fenoles, alcoholes superiores, agua) pueden acelerarla, ya que dicho grupo ayuda a la apertura del anillo epoxídico en su transición desde el puente de oxígeno hacia el de hidrógeno. Este mismo efecto puede ser producido por otras sustancias, que intervienen acelerando o retardando dichas reacciones.

Los grupos donores de hidrógeno (-OH, -COOH, -SO₃H, CONH₂) pueden servir como acelerantes, mientras que aquellos que aceptan hidrógeno (-OR, -COOR, =CO, -CN, -NO₂) actúan como retardantes del curado.

Se obtiene así una cadena lineal que posee dobles ligaduras a intervalos regulares y sobre las cuales es posible introducir un grupo reactivo con estireno, ácido maleico, ácido fumárico, ácido adípico, etc., para obtener un polímero cuya estructura es la siguiente:



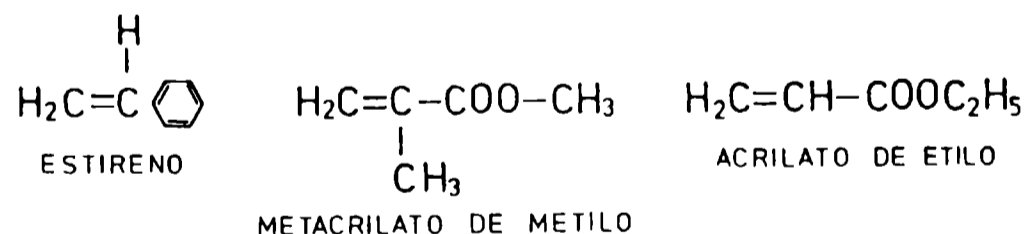
que corresponde a un poliéster formado por reacción entre el etilenglicol y el ácido adípico.

Al aumentar el valor de n y en consecuencia el peso molecular, el producto cambia desde un líquido móvil hasta un sólido de alto punto de fusión. El polímero lineal se forma sólo si tanto el poli-alcohol como el ácido poseen sólo dos grupos funcionales o reactivos, ya que de otra manera se produce entrecruzamiento. Las resinas poliéster apropiadas para ser utilizadas en la elaboración de pinturas en polvo deben poseer mínimo entrecruzamiento para que la complejidad molecular no interfiera en las características de fluencia durante el nivelado de la película.

Controlando el entrecruzamiento y el número de dobles ligaduras combinadas puede regularse la dureza y la flexibilidad de la película curada ya que, cuanto menor es la cantidad de dobles ligaduras combinadas, tanto mayor será la distancia entre ellas a lo largo de la cadena y por lo tanto más blanda y flexible la película obtenida. Las condiciones mencionadas precedentemente son reunidas por resinas poliéster de peso molecular promedio comprendido entre 2000 y 3000, un punto de fusión entre 85 y 105°C y un valor de hidroxilo de 130-150.

Las *resinas acrílicas* constituyen un grupo importante dentro de los productos formadores de película aptos para la producción de pinturas en polvo. Se obtienen por polimerización de derivados del ácido acrílico y del ácido metacrílico (ácido metil-acrílico sustituido), en forma de ésteres, acrilonitrilo y acrilamida³. Estos dos últimos se usan como componentes de polímeros, como se indica a continuación:

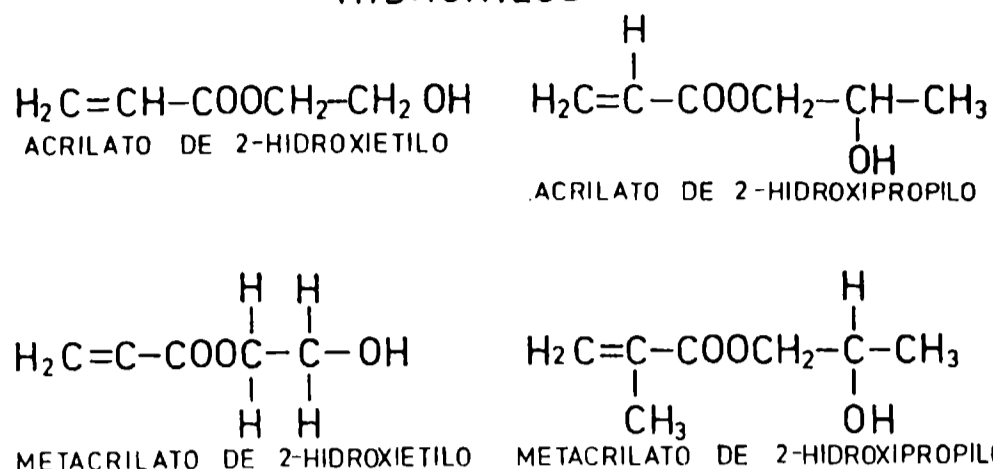
MONOMEROS



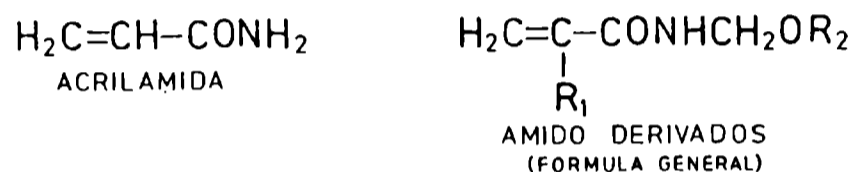
PROVEEDORES DE GRUPOS POLARES CARBOXILOS



HIDROXILOS



AMIDAS



Una resina de este tipo adecuada para la formulación de pinturas en polvo debe tener un peso molecular promedio entre 3000 y 5000 y un punto de fusión entre 75 y 105°C. Las condiciones de estabilidad a la luz y al calor está vinculada con el tipo y proporción de monómero agregado.

Si se emplea estireno en alta proporción se obtienen productos de baja estabilidad a la luz, al calor y a los factores agresivos del medio ambiente, debido a su alto contenido de grupos aromáticos. Si se utiliza en cambio metacrilato de metilo se mejora la resistencia a dichos factores pero se reduce la resistencia mecánica (impacto, abrasión), mientras que un polímero que contiene etilacrilato produce una película flexible pero muy blanda.

PIGMENTOS

La pigmentación de estas resinas exige una selección rigurosa de las materias primas a emplear, ya que no todos los pigmentos disponibles en el mercado pueden ser utilizados para la elaboración de pinturas en polvo. La técnica de fabricación involucra altos esfuerzos de corte y altas temperaturas (alrededor de 120°C) y el curado final de las pinturas termoendurecibles se realiza a una temperatura entre 180 y 200°C. Es necesario entonces que los pigmentos posean alta estabilidad térmica, no debiendo sufrir modificaciones de color o tono ni disminuir su resistencia a los agentes agresivos por efecto del calor.

Como además varían las técnicas de dispersión respecto a las empleadas para molienda húmeda, las guías de formulación y empleo

de pigmentos deben tomarse del campo de los plásticos, dado que son similares los aspectos reológicos involucrados; los mismos definen la calidad de la dispersión de los pigmentos que se logra durante el amasado (equipos doble Z) o extrudado.

Así por ejemplo, si se emplea *dióxido de titanio*, el tamaño de partícula tiene suma importancia en la eficiencia del proceso de elaboración, ya que los elevados niveles de pigmentación empleados (entre 40 y 50 % sobre el total de la formulación) hace que durante la predispersión se formen grumos o pequeñas aglomeraciones de pigmento resina, que se adhieren a las paredes y deben ser eliminados por un rascado periódico.

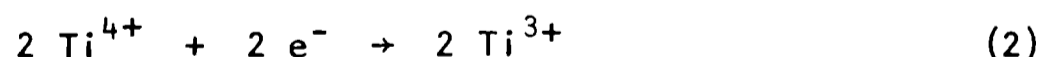
Si en cambio el pigmento tiene una gran superficie específica, es bien recubierto por la resina fundida, no se producen aglomeraciones y se consigue más fácilmente la homogeneización del sistema. El tipo y las características del pigmento así como también la relación pigmento/resina influyen sobre la selección de los equipos a emplear, ya que una relación pigmento/vehículo mayor de 0,5/1 es difícil de extrudar en condiciones económicamente rentables, debiéndose utilizar una amasadora doble Z cuando dicha relación alcance valores tan altos como 1/1.

Los requerimientos mencionados precedentemente deben ser compatibles con la resistencia a los agentes atmosféricos, en especial la radiación ultravioleta de la luz solar. Para obtener un buen comportamiento de este pigmento debe emplearse la variedad rutilo, ya que la variedad anatasa tiene mayor tendencia al tizado.

Según Weyl y Forland⁴, el tizado de pinturas que contienen dióxido de titanio se produce por un proceso fotoquímico debido a la absorción de la radiación ultravioleta. La absorción de un quantum de dicha radiación pone en libertad un ion oxígeno de la red cristalina,



mientras que los dos electrones liberados reducen el titanio de tetravalente a su forma trivalente, fuertemente polarizada, y que en este caso se caracteriza como titanio "deformado":



Esta deformación que se produce en los orbitales externos de los iones titanio trivalente, es debida a la acción de un campo de fuerzas simétrico que actúa sobre el ion titanio tetravalente, ante la vacancia del átomo de oxígeno que ha sido desplazado de la red cristalina del dióxido de titanio (Fig. 1).

El oxígeno así liberado ataca al ligante orgánico con formación de productos de degradación, solubles en agua, mientras que el titanio trivalente, por acción del oxígeno del aire, es oxidado nuevamente a tetravalente, recomenzando el ciclo:

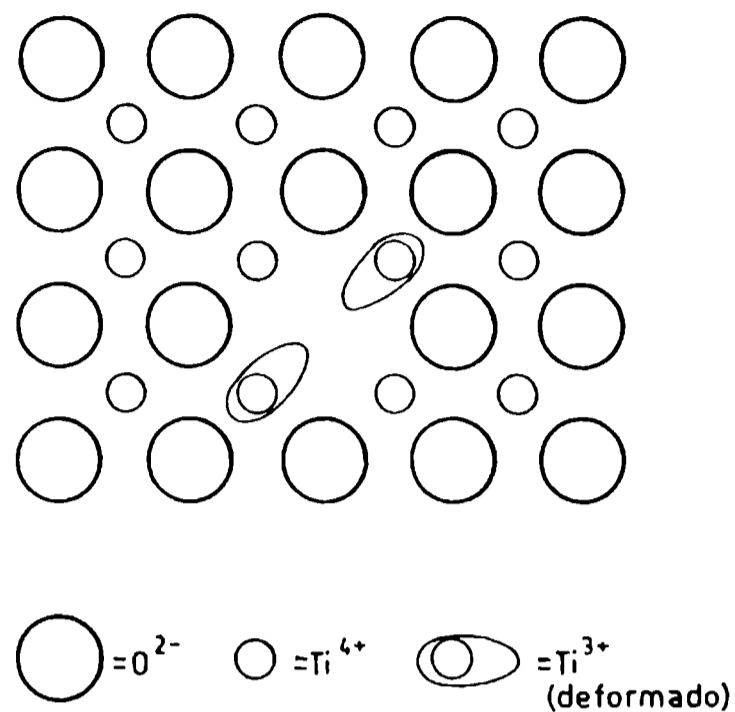
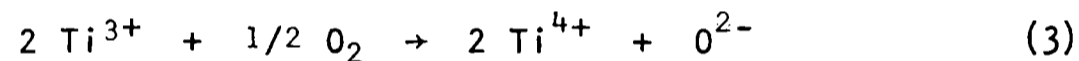


Fig. 1.- Representación gráfica del proceso fotoquímico de tizado debido a la acción de la luz ultravioleta



Es evidente que la formación de un producto de reacción soluble hace que la partícula de pigmento pierda su recubrimiento protector de ligante, formando sobre la superficie una película floja y suelta. Para reducir la tendencia del dióxido de titanio al tizado se le efectúan tratamientos superficiales con Al_2O_3 , SiO_2 , ZnO y Sb_2O_3 , los que saturan de oxígeno la superficie evitando que se produzca la reacción⁵ indicada en la ecuación (1). Un fenómeno similar al descrito puede ocurrir por calentamiento de dióxido de titanio, si el mismo se encuentra en presencia de sustancias reductoras, tanto dentro de la formulación como en el medio ambiente. Es de recordar que el calentamiento en las pinturas en polvo se produce en dos fases importantes, elaboración y curado, existiendo siempre una tendencia a la degradación que se manifiesta como amarillamiento de la superficie pintada.

Otro pigmento utilizado es el *litopón* (coprecipitado de ZnS y BaSO_4 , en relación 70/30). Es fácilmente incorporable a las formulaciones de pinturas en polvo, sobre las que actúa mejorando las condiciones de nivelación durante el curado de la película. Su dosificación debe realizarse con mucho cuidado, ya que un exceso aumenta la tendencia al cuarteado por efecto del envejecimiento, mientras que una fuerte radiación luminosa puede producir oscurecimiento, debido a un craqueo fotoquímico que conduce a la precipitación de cinc

metálico finamente dividido⁶. El tamaño de partícula ideal es de 0,4 μm y corresponde al producto obtenido por calcinación y posterior tratamiento en ausencia de aire.

En cuanto al *negro de humo*, la gran variedad de tipos existentes obliga a realizar una selección previa de aquéllos más adecuados para operaciones de dispersión en medios de alta viscosidad. Se eligen los de mayor índice de oscurecimiento (blackness index), menor tamaño de partícula y por consiguiente mayor superficie específica, altos valores de índice de teñido (tinting strength), alto contenido de carbono (no inferior a 84-85 %) y peso específico entre 1,70 y 1,80.

Tiene suma importancia la forma y tamaño de la partícula debido a que si bien las mismas son esféricas, tienden a unirse y formar cadenas y en ciertos casos se produce, adicionalmente, una red estructural de cadenas. Este tipo de estructura tiene altos índices de absorción de aceite (una indicación de alta demanda de ligante) y su dispersión se torna dificultosa en un medio de alta viscosidad como el que se genera durante la elaboración de pinturas en polvo.

Esta dificultad se une al hecho de que el tamaño de partícula oscila entre 7 y 8 μm , por lo que el pigmento es coloidal (ya que su tamaño se encuentra por debajo de los 10 μm) desarrollando una gran área superficial por unidad de peso, condición que produce fuerzas de cohesión muy altas, que dificultan el proceso de mezclado. En algunos casos puede presentarse cierta tendencia a la gelificación, formándose aglomeraciones de partículas y resina que se vuelve imposible de redispersar⁷. Como consecuencia de los procesos mencionados puede producirse una disminución acentuada de brillo de la película luego de producido el curado.

Para el coloreado de pinturas en polvo se pueden emplear *pigmentos inorgánicos*, como los óxidos de hierro rojo y amarillo. Los colores basados en sales de cromo son fáciles de incorporar pero presentan poca estabilidad al calor, mientras que los amarillos de cadmio son de fácil dispersión y buena estabilidad, a la vez que contribuyen a mejorar la calidad de las dispersiones.

Dentro de los *pigmentos orgánicos* se desaconsejan los amarillos de bencidina en combinación con resinas epoxídicas, porque influyen desfavorablemente sobre las condiciones de nivelación, mientras que los rojos de toluidina sólo pueden emplearse en películas con terminación semi brillante o mate o, en pequeñas cantidades, para mejorar los tonos o matices de otros pigmentos. Los azules de ftalocianina son muy estables al calor y fáciles de dispersar, por lo que son adecuados para dicho uso.

Muchas de las propiedades pueden mejorarse por el agregado de *extendedores*, en especial baritas de buena calidad; facilitan la dispersión y contribuyen a la obtención de una pasta homogénea. Aunque se pueden agregar proporciones relativamente altas de estos pigmentos, se debe controlar su uso para evitar una influencia negativa sobre el brillo y las condiciones de nivelado de la película.

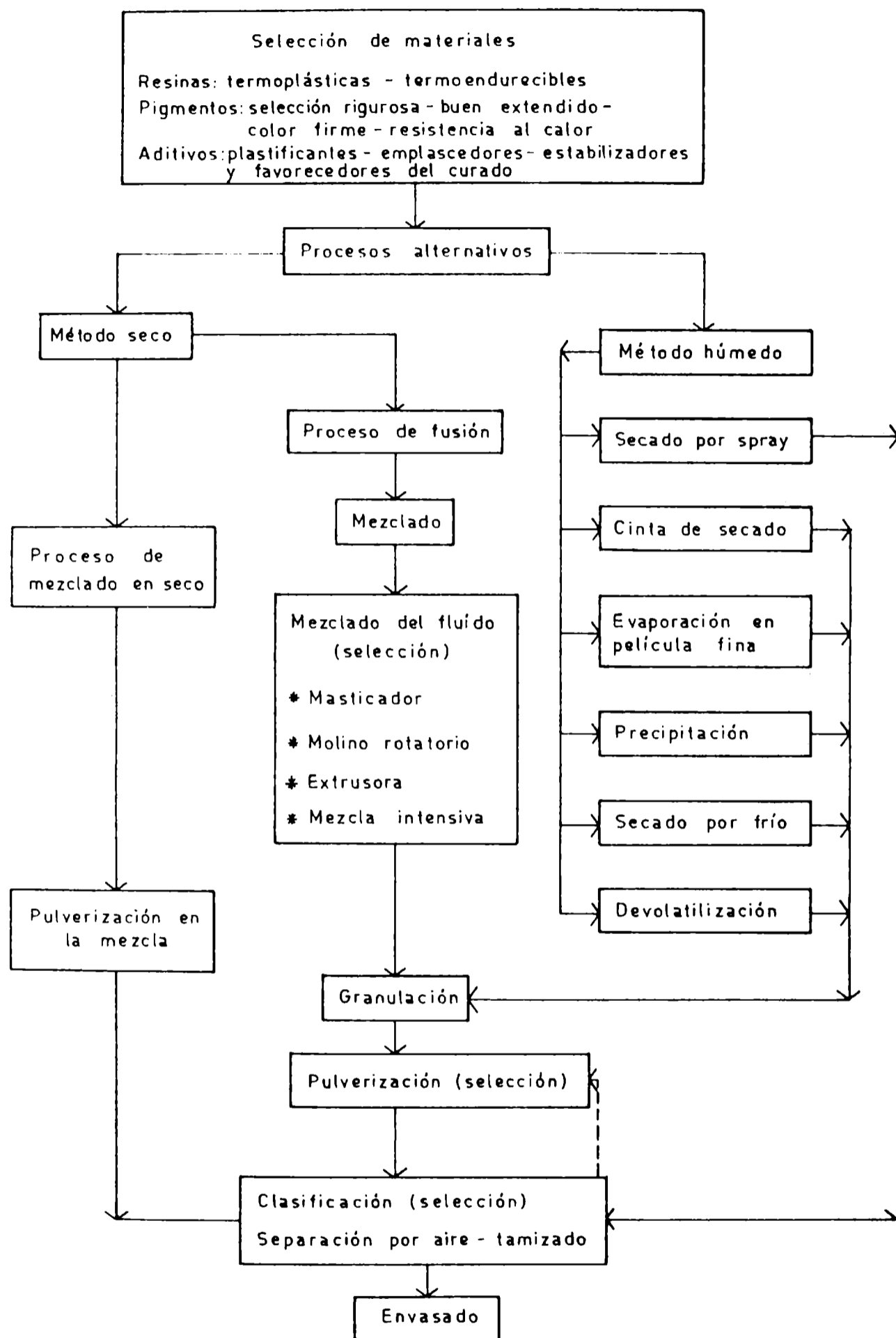


Fig. 2.- Procesos alternativos empleados en la elaboración de pinturas en polvo

la.

Actualmente se está estudiando la incorporación de pigmentos metálicos sin que aparezcan los problemas mencionados precedentemente y buscando también la obtención de terminaciones texturadas o martilladas.

PROCESOS DE MANUFACTURA DE PRODUCTOS EN POLVO

Las operaciones de elaboración de pinturas en polvo que conducen a la obtención de un producto final con excelentes características de terminación y satisfactorio comportamiento en servicio, requiere considerar los procedimientos que se emplean (por vía húmeda o por vía seca) y la secuencia de operaciones que permita obtener un polvo constituido por partículas de composición uniforme, con una correcta distribución de tamaños (Fig. 2).

La selección de los equipos es función del tipo de resina que constituye el ligante, ya que las termoplásticas son productos elásticos, difíciles de molturar y de homogeneizar, mientras que las termoendurecibles son resinas duras que facilitan estas operaciones⁶.

El método por vía húmeda consiste en la conversión de una pintura líquida en un polvo, por lo que necesariamente una planta de este tipo debe ser acompañada por un diseño particular del sistema de extracción de disolventes. La experiencia demuestra que la simple remoción de los disolvente mediante sistemas convencionales no produce necesariamente una pintura en polvo adecuada, por lo que es indispensable el desarrollo de formulaciones y técnicas especiales para utilizar este proceso.

Es por ello que la casi totalidad de la pintura en polvo se produce por el método por vía seca en sus dos variantes: mezclado en seco o mezclado por fusión.

En el primer caso se trata de un simple mezclado de polvos acompañado por una pulverización simultánea a alta velocidad de los componentes de la pintura, empleando un agente dispersivo adecuado. El polvo obtenido es separado por tamizado de los aglomerados y grumos, lográndose así un producto de gran tamaño de partícula, conveniente para ser aplicado por lecho fluidizado convencional o electrostático, en aquellos casos que requieren altos espesores de película. Se preparan actualmente productos vinílicos por este método.

En el proceso de mezclado por fusión, los componentes se mezclan dentro de un equipo doble Z a una temperatura que sobrepasa el

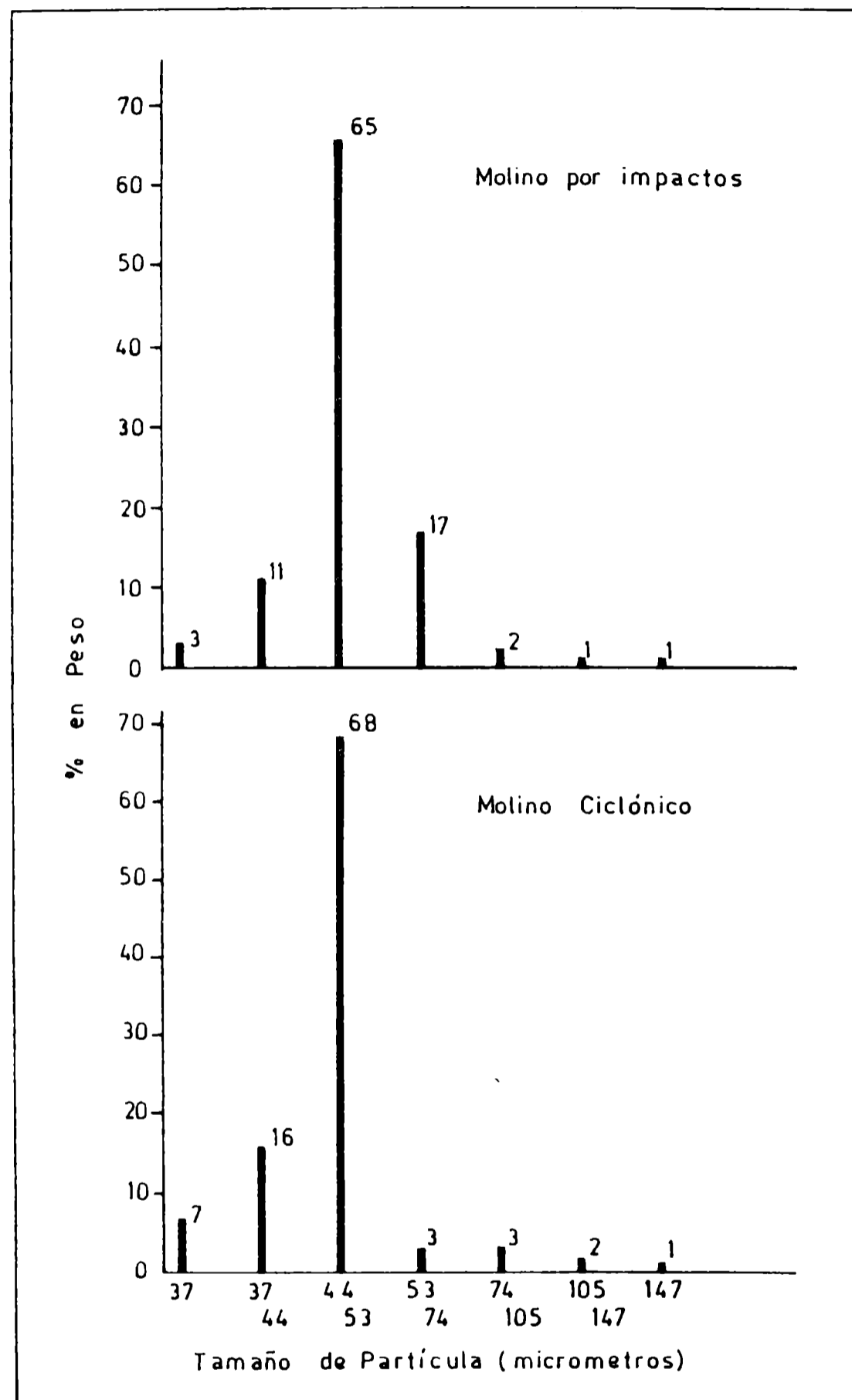


Fig. 3.- Distribución del tamaño de partícula empleando diferentes equipos de molienda

punto de fusión de la resina, a la vez que se realiza un intenso trabajo mecánico sobre la mezcla. Durante la operación es muy importante que las resinas y pigmentos interaccionen para conservar las características reológicas del sistema, ya que el trabajo a altos esfuerzos de corte puede modificar las propiedades de algunos pigmentos que se incorporan en alta proporción a la formulación⁵.

Luego de terminado el premezclado el producto puede ser incorporado a cualquiera de los procesos de homogeneización por fusión (melt compounding) que se indican en la Fig. 2, al cabo del cual se procede a su molienda para obtener un tamaño de partícula adecuado.

Granulación y molienda fina o pulverizado

Básicamente es la reducción del tamaño de partícula de un sólido, la que se puede llevar a cabo por fricción, compresión, fractura por esfuerzo de corte o impacto. La selección de equipos para esta operación se efectúa teniendo en cuenta las características del material resinoso (especialmente comportamiento térmico, dureza y tenacidad), el requerimiento en cuanto a cantidad, grado de reducción, distribución de tamaño de partícula, velocidad de producción y facilidad de operación y limpieza para lograr un cambio rápido de materiales utilizando un mismo equipo.

Es posible encontrar más de un equipo para el material considerado, que pueda dar lugar a una adecuada distribución de tamaño de partícula, estando limitado su empleo sólo por las condiciones de producción. Analizando los resultados obtenidos (Fig. 3) puede observarse que el molino ciclónico produce un mejor perfil de distribución de tamaño de partícula, a la vez que permite un mejor control de la cantidad de finos producidos.

Durante la acción de molienda, parte de la energía transmitida a los elementos molturantes por el impulsor se transforma en calor, elevando la temperatura de la cámara de molienda y afectando a aquellas resinas de bajo punto de ablandamiento (en especial materiales termoplásticos). La refrigeración del sistema puede provenir del aire desplazado dentro del molino por el rotor que gira a alta velocidad, por refrigeración externa con nitrógeno o con dióxido de carbono o, en otros casos, proveyendo al sistema de un dispositivo cribado por el que se retira el material molturado.

Es evidente que este proceso tendrá alguna influencia más o menos importante sobre la distribución de tamaño de partícula. Empleando un molino de martillos y procesando el mismo material que para el caso mencionado precedentemente, se obtienen los resultados que se presentan en la Fig. 4. Puede observarse el caso de un material procesado sin refrigeración en un molino de una etapa, en el cual la elevación de temperatura aglomera las partículas y obtura la salida de la malla metálica. En el segundo caso el material se enfría con cualquiera de los gases indicados más arriba, obteniéndose un ligero aumento de los finos sin obturaciones del fondo cribado, aunque con bajos niveles de rendimiento. En el tercer en-

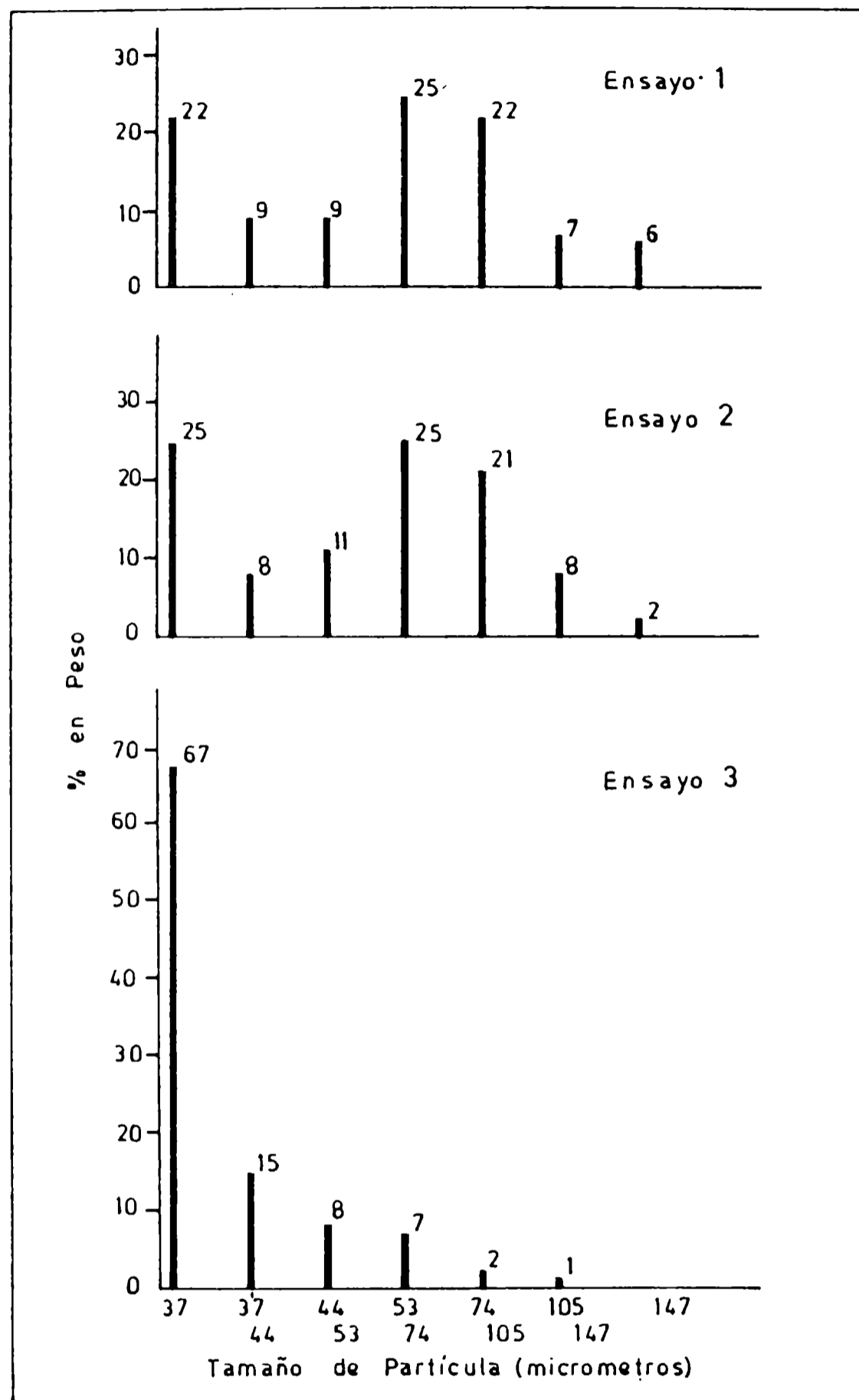


Fig. 4.- Resultados obtenidos en operaciones de molienda realizadas en diferentes condiciones: ensayo 1, sin refrigeración; ensayo 2, con refrigeración; ensayo 3, con refrigeración y reciclado

sayo, donde se emplea refrigeración y reciclaje (tres pasos) puede observarse un gran aumento en el contenido de finos del producto final y mejor distribución de tamaño de partícula. Para disminuir la cantidad de finos debería disminuirse el número de reciclajes.

INFLUENCIA DE LA COMPOSICIÓN Y DE LAS VARIABLES DE ELABORACIÓN SOBRE LAS PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DE LA PELÍCULA

Las propiedades físicas y químicas de la película curada dependen en gran medida de factores de formulación, tales como tipo de endurecedor, tipo de resina, relación endurecedor/resina, aditivos destinados a mejorar la fluencia y eficiencia del proceso de dispersión.

La correcta *selección del tipo de endurecedor*, permite, en primer término, evitar problemas durante el proceso de fabricación (cambio de color, gelificación parcial o total por sobrecalentamientos puntuales, dificultades de dispersión, etc.). Influye además sobre las condiciones de horneado ya que tanto la temperatura de curado como el tiempo de residencia dependen fundamentalmente de la naturaleza química del agente de curado y de la relación resina/endurecedor. Si bien las propiedades al estado de película dependen también de otros factores adicionales, la correcta selección del endurecedor conduce a la obtención de un revestimiento de mejores características de resistencia frente a medios agresivos diversos.

En la Tabla I se muestra la distinta resistencia a diferentes agentes de deterioro de los agentes de curado que habitualmente se emplean, lo que permite prever el comportamiento en servicio de los productos en los que se incluyan.

El *tipo de resina* deberá ser elegido en función de las condiciones de servicio que se desee obtener. En la Tabla II se indican las resinas aptas para cada fin y en algunos casos el orden de empleo sugerido. El tipo de endurecedor que la acompaña puede conferirle características de mayor resistencia a condiciones de muy alta agresividad (tal es el caso de las resinas epoxídicas, que mejoran su comportamiento frente a la luz si son curadas con anhídridos de determinados ácidos).

De los *aditivos para el control de fluencia*, siliconas y "modaflow"⁹ las primeras deben ser cuidadosamente dosificadas, ya que si bien aumentan la resistencia a la luz, al calor y al agua, su sobredosificación influye en forma marcada sobre la adhesión al sustrato; el "modaflow" es responsable de los cambios de color (tendencia al oscurecimiento) que se observa en deter-

TABLA I
PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DE LA PELÍCULA EN FUNCIÓN DEL TIPO DE AGENTE DE CURADO EMPLEADO*

Agente de curado	Condiciones de horneado		Propiedades físicas de la película				Propiedades químicas de la película				Endurecedor (por 100 partes de resina)
	Temperatura °C	Tiempo min	Retención de color	Retención de brillo	Adhesión	Flexibilidad	Resistencia al agua	Resistencia química	Resistencia disolventes		
Dicianamida con acelerante.....	180	10	6	4	6	6	6	6	6	6	5,0-5,5
.....	180	15									
Dicianamida sustituida... ..	180	15	6	8	6	8	6	6	4	4	3,8
Dicianamida sustituida con acelerante.....	180	10	6	8	6	8	6	6	6	6	3,9
Poliamida.....	180	15	2	10	6	10	10	8	2	2	28,0-34,0
Anhidrido de ácido.....	200	20	8	2	6	6	6	6	8	8	12,5-13,5
Anhidrido de ácido con acelerante.....	180	3	6	2	6	6	6	6	10	10	12,5
.....	180	5									
Aducto de anhídrido.....	180	10	6	4	6	6	8	8	8	8	18,0
Imidinas.....	140	15	4	8	6	6	8	8	8	8	6,3
.....	180	10									

* Clave de la tabla:
10 Excelente
8 Muy bueno
6 Bueno
4 Moderado o regular
2 Malo

minados casos.

La eficiencia de la dispersión que se logra durante el proceso de fabricación afecta la adhesión, flexibilidad, brillo, resistencia a agentes químicos y, en menor medida, la resistencia al lavado con detergentes. Un mezclado poco eficiente se traduce en la obtención de un producto de baja homogeneidad y con gran cantidad de grumos y partículas agregadas.

MÉTODOS DE APLICACION DE PINTURAS EN POLVO

La tecnología ha avanzado considerablemente en los últimos años, dando como resultado la aparición de nuevos productos, que deben ser aplicados por procedimientos diferentes a los tradicionales, y ello es particularmente significativo en el caso de las pinturas, cuyo modo operativo es diferente al de los productos base solvente¹⁰.

Los métodos de aplicación de las pinturas base solvente se clasifican y diferencian en función del mecanismo operativo del proceso (inmersión, aplicación manual, aplicación automática, etc.) o en función de la herramienta empleada (pincel, rodillo, soplete aerográfico, soplete sin aire, soplete electrostático, etc.). Todo este conjunto implica alrededor de diez técnicas diferentes.

En el caso de las pinturas en polvo hay tres métodos generales de aplicación: lecho fluidizado convencional, lecho fluidizado electrostático y pulverización electrostática, en sus dos variantes, aerográfica y sin aire comprimido ("airless spray"). Existen además variantes que permiten el uso de un determinado proceso en forma continua, para ciertos casos particulares de producción en serie.

APLICACION POR LECHO FLUIDIZADO

El fenómeno de fluidización de polvos ha sido investigado para su aplicación industrial, en especial en aspectos tales como el movimiento y la conducción de sólidos finamente divididos. Fluidización en este caso es un término empleado para describir el proceso por el cual una corriente gaseosa (aire) pasa a través de un lecho de partículas pulverizadas, separándolas hasta producir una masa esponjosa, sin arrastrarlas del sistema (fluidización discontinua), tomando el lecho la apariencia de un líquido en ebullición (estado de "lecho hirviente").

En las condiciones de fluidización el polvo muestra algunas de las propiedades de los líquidos. La densidad aparente del lecho se reduce a medida que aumenta la fluidización, fenómeno que favo-

TABLA II
 INFLUENCIA DE LOS COMPONENTES DE LA FORMULACIÓN Y DEL PROCEDIMIENTO DE ELABORACIÓN SOBRE LAS PROPIEDADES FÍSICAS DE LAS PINTURAS EN POLVO

FACTOR	TIPO DE RESINA	TIPO DE AGENTE DE CURADO	ADITIVOS PARA CONTROL DE NIVELADO	PROCEDIMIENTO DE FABRICACION
<i>Adhesión</i>	Buena en resinas con grupos polares y poco ramificadas; las epoxídicas son superiores a las poliéster y acrílicas.	La presencia de grupos polares (en especial -OH) confiere adhesión; el agente de curado debe reaccionar por encima de 150°C.	Deben ser cuidadosamente dosificadas para evitar afectar la adhesión; las siliconas son más propensas a reducir la adhesión que el "modaflow".	Una dispersión eficiente mejora la adhesión; mala dispersión y curado parcial durante el mezclado reducen las propiedades de humectación de la superficie a pintar.
<i>Flexibilidad</i>	En las epoxídicas la flexibilidad aumenta con el peso molecular; las resinas parcialmente esterificadas tienen mayor flexibilidad (comparables a las acrílicas y poliéster).	Los agentes poliamídicos, las imidinas, dicianamidas aceleradas o sustituidas y los anhídridos de ácidos dan películas de mayor flexibilidad que los endurecedores amínicos.	No tienen efecto sobre esta propiedad.	Una dispersión eficiente mejora la flexibilidad; mala dispersión y curado parcial durante el mezclado reducen las propiedades de humectación de la superficie.
<i>Brillo</i>	Se logra mediante el agredado de resinas de bajo punto de fusión, dosificadas para que no afecten la resistencia de la película.	Deben ser compatibles en todas las proporciones; algunos endurecedores de compatibilidad limitada, como así también la dicianamidas aceleradas y los anhídridos de ácidos reducen el brillo; lo aumentan las dicianamidas sustituidas.	Deben ser cuidadosamente dosificados en el rango de 0,5-1 %; cantidades mayores producen incompatibilidad y reducen el brillo.	Un procedimiento correcto permite obtener una dispersión homogénea que favorece la obtención de una película con alto brillo.
<i>Resistencia a la luz y al calor</i>	Las resinas epoxídicas son decoloradas por el calor y las radiaciones ultravioleta; para exterior deben usarse resinas poliéster y acrílicas estirenadas.	Las epoxídicas mejoran su comportamiento curadas con anhídridos de ácidos.	Las siliconas son superiores al "modaflox" (éste tiene poca resistencia a la luz y al calor).	Esta operación no afecta las características de resistencia de la película a la luz y al calor.

<i>Resistencia a la intemperie..</i>	Las resinas acrílicas son de alta resistencia, las poliéster de mediana y las epoxídicas de baja.	Los mejores resultados se obtienen con resinas poliéster curadas con isocianatos.	Su inclusión no afecta esta propiedad.	Esta operación no afecta la resistencia a la intemperie.
<i>Resistencia a los reactivos químicos.....</i>	Los mejores resultados corresponden a resinas epoxídicas muy ramificadas y acrílicas altamente esterificadas. Las resinas poliéster tienen baja resistencia.	Los diisocianatos utilizados como agentes de curado imparten la mayor resistencia; siguen en orden de importancia anhídridos de ácidos, imidinas y dicianamidas.	Su empleo no afecta esta propiedad.	Tiene gran influencia. Un procedimiento correcto permite obtener una masa homogénea y una película continua y de alta resistencia.
<i>Resistencia al agua.....</i>	En orden de resistencia se tiene en primer término a las resinas acrílicas, luego las epoxídicas (resistencia media) y las poliéster (baja).	Las tres resinas tienen buena resistencia curadas con isocianatos; pues se produce entrecruzamiento; le siguen las imidinas, los catalizadores amínicos y los anhídridos de ácidos, en ese orden.	El empleo de siliconas aumenta la resistencia al agua de la película.	Tiene gran influencia; un procedimiento correcto permite obtener una dispersión homogénea y una película continua de alta impermeabilidad.
<i>Resistencia al lavado con detergentes.....</i>	Tienen buena resistencia al lavado las epoxídicas, epoxídicas parcialmente esterificadas, las resinas poliéster y las acrílicas, en ese orden.	Para esta condición de servicio se deben usar preferentemente diisocianatos, imidinas y aductos de anhídridos de ácidos, en ese orden.	Su empleo no afecta esta propiedad.	Tiene gran influencia. Un procedimiento correcto permite obtener un producto homogéneo y una película libre de gránulos o partículas agregadas.

rece el movimiento libre de las partículas dentro del mismo. Lo esencial para una buena aplicación es que las partículas operen libremente dentro del lecho, sin que se produzcan asentamientos, canalizaciones o desprendimientos.

Para ello la fuerza ascensional que se aplique deberá ser lo suficientemente grande como para evitar la decantación de las partículas de mayor tamaño, pero no tanto como para que se formen "ondas" o se produzca un desprendimiento excesivo de partículas finas por la parte superior del lecho.

El equipo para aplicación por lecho fluidizado consiste en un recipiente, generalmente de forma cúbica, que posee una cámara equalizadora (o cámara de pintado) separada del lecho propiamente dicho por una placa porosa que actúa repartiendo uniformemente la corriente gaseosa impulsora por todo el fondo del recipiente. Esta cámara es alimentada por aire perfectamente purificado y seco, a baja presión, y el polvo, colocado en la cámara de pintado, es así fluidizado. El conjunto se monta sobre un equipo vibrador horizontal, con el objeto de prevenir canalizaciones o burbujeos inadecuados, causados por obstrucciones producidas sobre la placa porosa. El material a ser recubierto llega al lecho con algún tipo de limpieza y/o pretratamiento de superficie, dependiendo este del polvo empleado.

En general los polvos termoplásticos exigen un pretratamiento a base de una imprimación, destinado a formar una capa adherente sobre el sustrato, mientras que los termoendurecibles sólo necesitan una superficie desengrasada, con una rugosidad adecuada. La pieza es calentada en un horno a una temperatura calculada en función de la temperatura de fusión del polvo, forma de la pieza y espesor de película que se desea obtener.

Los factores que determinan el éxito de la operación son la forma, naturaleza y espesor de la pieza metálica, la temperatura de precalentamiento y el tiempo de inmersión, ya que influyen directamente sobre la calidad de la película depositada. Puede presentarse el caso de piezas fabricadas con metales diferentes, así como otras basadas en un único metal pero que tengan en su diseño zonas de diferentes espesores. En el primer caso se deberá tener en cuenta las diferentes capacidades caloríficas puestas en juego, mientras que en el segundo será la masa involucrada a lo largo de la pieza la que determine el calor medio óptimo necesario para obtener el resultado esperado. Debe quedar claro que estas situaciones especiales deberán ser objeto de un detenido estudio para evitar problemas de discontinuidad de la película, diferencias de espesor, alteración de la calidad de la pintura depositada, etc.

Harris¹ considera un ejemplo interesante de esta problemática, al plantear el recubrimiento de una pieza metálica construida en acero y aluminio. En la Tabla III se resumen las variables a tener en cuenta y los valores de las mismas, encontrándose entre

TABLA III.- VARIABLES INVOLUCRADAS EN EL RECUBRIMIENTO DE UNA PIEZA CONSTITUIDA POR DOS METALES (ACERO : ALUMINIO)

<i>Variables a considerar</i>	<i>Componentes de la pieza</i>	
	<i>Tubo de acero</i>	<i>Plancha de aluminio</i>
Espesor nominal (mm)*.....	2,50	1,50
Factor de corrección por forma.....	1,50	1,00
Factor de corrección por metal.....	1,00	0,70
Espesor corregido por forma y metal (mm)*	3,75	1,05
Temperatura mínima, °C.....	265	360
Temperatura máxima, °C.....	385	450
Temperatura óptima, °C.....	305	400
Tiempo mínimo de precalentamiento:		
minutos.....	2	1
segundos.....	30	15
Tiempo máximo de precalentamiento:		
minutos.....	2	5
segundos.....	45	-

* Para el tubo de acero se considera espesor de pared.

ellos diferencias significativas. Empleando los valores indicados, una temperatura adecuada sería 385°C, con un tiempo máximo de precalentamiento de 2 m 45 s y un lapso de inmersión de 2-3 segundos. Los mejores resultados se obtienen cuando se sumergen las piezas sólo por el tiempo necesario para lograr el espesor de película requerido, lapso que en la mayoría de los casos no sobrepasa los 10 segundos.

Una vez retirada del lecho, la pieza se introduce en el equipo de fusión y curado, teniendo durante el traslado especial cuidado con las condiciones ambientales del medio donde se realiza la operación y evitando la presencia de humedad, polvo atmosférico, etc.

Dado que en definitiva el proceso de aplicación de pinturas en polvo es un pintado por inmersión en un lecho sólido cuyo comportamiento es similar al de un líquido, pueden compararse la cantidad de operaciones que es necesario realizar para terminar una pieza con respecto al método de inmersión que emplea pinturas convencionales. Un diagrama comparativo entre ambos métodos se indica en la Tabla IV. Puede observarse que mientras en el caso de la pintura convencional por inmersión se realizan once operaciones, en la aplicación por lecho fluidizado convencional éstas se reducen a nueve y siete según el tipo de polvo empleado (termoplástico o termoendurecible, respectivamente). En las pinturas convencionales hay dos pasos de formación de película que implican evaporación de disolventes, mientras que esta secuencia se reduce a un paso para la aplicación de polvo termoplástico, ya que este necesita una mano que favorezca la adhesión de la capa final.

El horneado es necesario para producir el nivelado y endurecimiento (curado) de la película formada por polvos termoendurecibles, o el endurecimiento de la película formada por pinturas convencionales mediante inmersión. En el caso de polvos termoplásticos es un paso que puede o no realizarse, dado que elevando la temperatura durante el precalentamiento se logra la adhesión del polvo y el nivelado de la película en una sola operación.

Empleando este método de aplicación, pueden obtenerse películas cuyo espesor varía entre 300 y 3000 μm y conferirle características especiales en cuanto a textura, elasticidad, propiedades de maquinado (embutido), etc., a la vez que buen poder cubriente sobre superficies irregulares (piezas de fundición con asperezas, objetos con superficie excesivamente rugosa, etc.).

APLICACION POR LECHO FLUIDIZADO ELECTROSTATICO

Este método de aplicación de pintura en polvo es una modificación del lecho fluidizado convencional. El equipo es de características similares al anterior, pero con electrodos colocados sobre la placa distribuidora y conectados al polo positivo de una fuente de alto voltaje, que cargan las partículas de pintura mientras se produce la fluidización (Fig. 5). El sustrato a recubrir

TABLA IV - DIAGRAMA OPERACIONAL COMPARATIVO ENTRE METODOS DE APLICACION DE PINTURAS POR INMERSION

Operación n°	Lecho fluidizado convencional			Inmersión	
	Polvo termoplástico	Polvo termoendurecible	Pintura convencional		
1	Tratamiento de superficie	Tratamiento de superficie	Tratamiento de superficie	Tratamiento de superficie	
2	Desengrasado	Desengrasado	Desengrasado	Desengrasado	
3	Lavado y secado	Lavado y secado	Lavado y secado	Lavado y secado	
4	Imprimación*			Imprimación*	
5	Formación de película			Formación de película	
6	Prealentamiento	Prealentamiento		Horneado	
7	Aplicación de polvo	Aplicación de polvo		Enfriamiento	
8				Aplicación de pintura	
9				Formación de película	
10	Horneado final	Horneado final	Horneado final	Horneado final	
11	Enfriamiento	Enfriamiento	Enfriamiento	Enfriamiento	

* Se emplea pintura base solvente

se conecta al polo negativo de dicha fuente, dando lugar a la migración del polvo hacia la superficie del objeto por atracción de igual intensidad y de sentido contrario.

Debido a ello no es necesario sumergir el objeto a recubrir en el lecho propiamente dicho; es suficiente ubicarlo en un punto por encima del mismo, donde se produce la denominada nube electrostática de polvos. Esta característica hace que, en igualdad de condiciones, este método posea algunas ventajas sobre el de fluidización convencional, como ser el menor requerimiento de polvo en la operación de pintado, menor volumen de la cuba de aplicación, etc. Además, la presencia de un campo electrostático hace que las partículas adhieran directamente sobre la superficie, por lo que la aplicación puede realizarse a temperatura ambiente en un proceso continuo, acelerando así la operación de pintado.

Mediante este método es posible aplicar espesores de película tan bajos como 20 μm , para lograr sólo efectos decorativos, como del orden de los 300 μm , con fines protectores.

APLICACION POR PULVERIZACION ELECTROSTATICA

El principio básico de este método es similar al del descrito precedentemente en cuanto a la aplicación de potenciales eléctricos de distinto signo, pero el lecho fluidizado es reemplazado por una pistola que pulveriza las partículas de polvo cargadas positivamente, hacia el objeto cargado negativamente. En la pulverización electrostática de polvo el producto es llevado hasta el objeto por el aire de atomización (que a la vez dirige las partículas) y por el campo eléctrico generado.

La pistola está conectada a una manguera de alimentación de polvos, a otra de alimentación de aire y a una fuente de alto voltaje (20-60 kV, 200 mA), que alimenta un "hueco de ionización". Este es una pieza especial colocada a la salida de la boquilla pulverizadora, que confiere carga eléctrica a las partículas de polvo que circulan a alta velocidad¹¹. Posee también sistemas que permiten regular el ancho y tipo de abanico deseado. Un equipo de este tipo se presenta en la Fig. 6.

La pintura es alimentada a la pistola desde un recipiente cerrado dentro del cual se mantiene el polvo en estado de fluidización. Este polvo constituye un pequeño lecho fluidizado desde el cual la pintura es arrastrada por una corriente de aire a presión (30-90 psi) hasta el dispositivo pulverizador, que trabaja dentro de una cámara de pulverización o cabina de pintado, cuyo fondo tiene forma de tolva, y dentro del cual tiene lugar la succión.

El polvo excedente cae dentro de dicho recipiente y es trasladado por un conducto hasta el sistema de recuperación ciclónico, donde se retiene aproximadamente el 90 por ciento del polvo excedente pulverizado, con el tamaño de partícula adecuado para ser mezclado con pintura sin usar y reciclarlo. El 8-10 por ciento res-

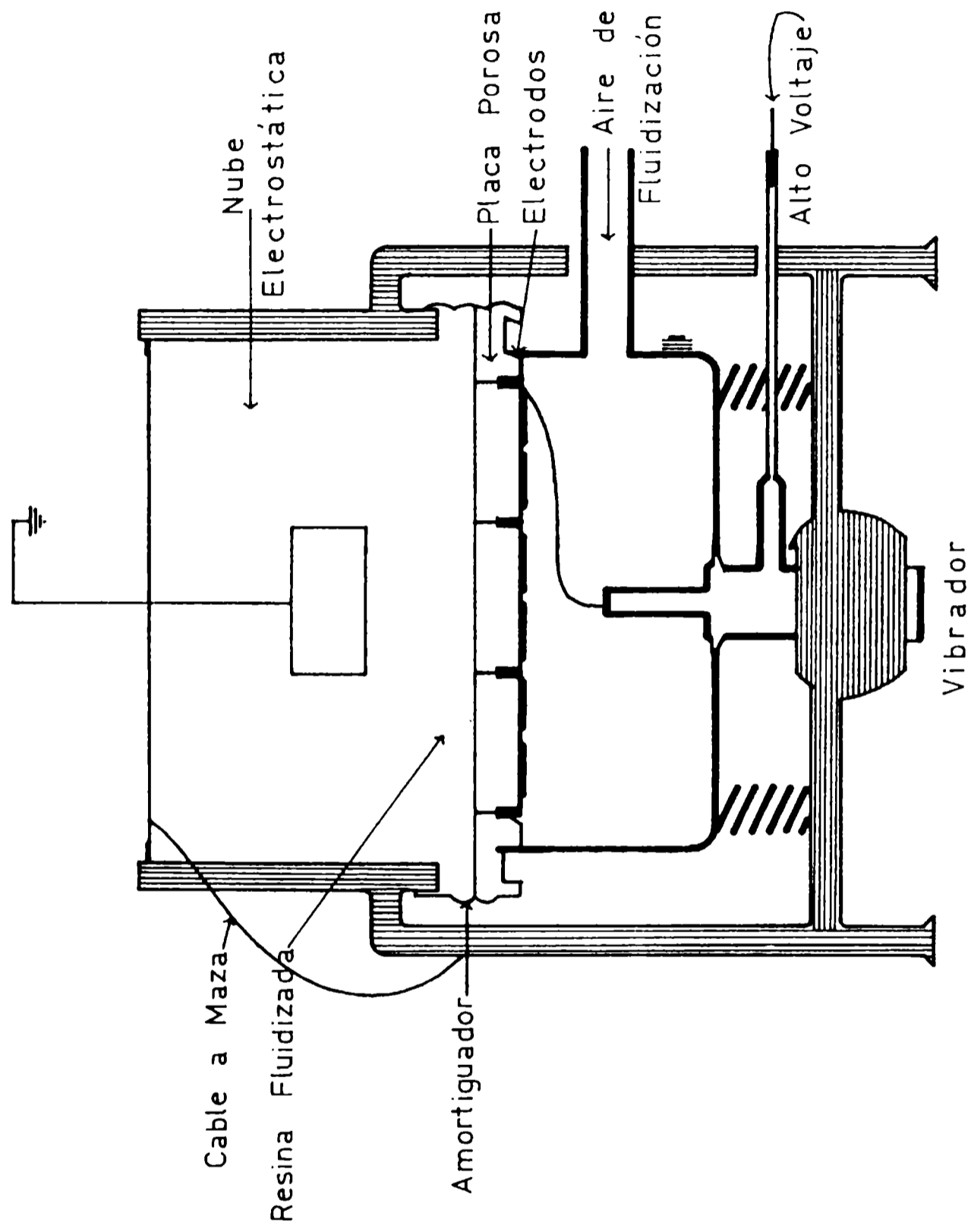


Fig. 5.- Lecho fluidizado electrostático para la aplicación de pinturas en polvo

tante está constituido por finos, que son arrastrados por la corriente de aire del ciclón hacia el exterior y quedan retenidos por un filtro tubular colocado a tal efecto.

El pulverizado electrostático de polvo tiene evidentes ventajas con respecto al de pintura líquida, las que quedan reflejadas al observar la secuencia de operaciones necesarias para recubrir una pieza metálica, que se presentan en la Tabla VI. Mediante esta técnica se obtiene una película uniforme, con excelente recubrimiento en zonas correspondientes a cantos vivos, ángulos, irregularidades, orificios, etc. A pesar de no ser necesario el precalentamiento de la pieza, puede aplicarse como mecanismo auxiliar, asimilando así la operación a una aplicación de pintura líquida en caliente¹⁴, lo que permite obtener mayores espesores pues al calentarse el polvo aumenta su conductividad. No se producen escurrimientos, chorreaduras ni nieblas perjudiciales, no es necesario el empleo de disolventes ni la realización de una dilución antes de la aplicación. La operación se realiza en un espacio reducido y el equipo tiene menor costo de mantenimiento y mayor eficiencia.

El empleo de polvos exige productos con forma y tamaño de partícula adecuados y mantener el aire de impulsión libre de humedad. El espesor mínimo de película seca que se obtiene es de orden de 40 μm y el cambio de color insume mucho tiempo, ya que se debe limpiar perfectamente la campana de recuperación para evitar la contaminación del nuevo color a emplear.

Los diferentes métodos de aplicación de pintura en polvo se seleccionan en función del tipo y conformación de la pieza, tipo de material de base, espesor de película deseado y requerimientos de producción horaria. Para la selección pueden seguir los lineamientos generales dados por Levinson¹⁵ en un estudio comparativo (Tabla V). En la tabla citada puede observarse que la cantidad inicial de pintura disponible es mayor en el lecho fluidizado convencional que en los otros métodos, y que este es fundamentalmente un proceso discontinuo, limitado en cuanto a la naturaleza del material de base a recubrir, debido al precalentamiento a que es necesario someter la pieza. Tampoco es posible realizar un recubrimiento selectivo, es decir que la inmersión en cualquiera de los dos lechos fluidizados descritos conduce necesariamente al recubrimiento de todo el objeto. En cambio, en el sopleteado electrostático esto puede regularlo la forma de la pieza.

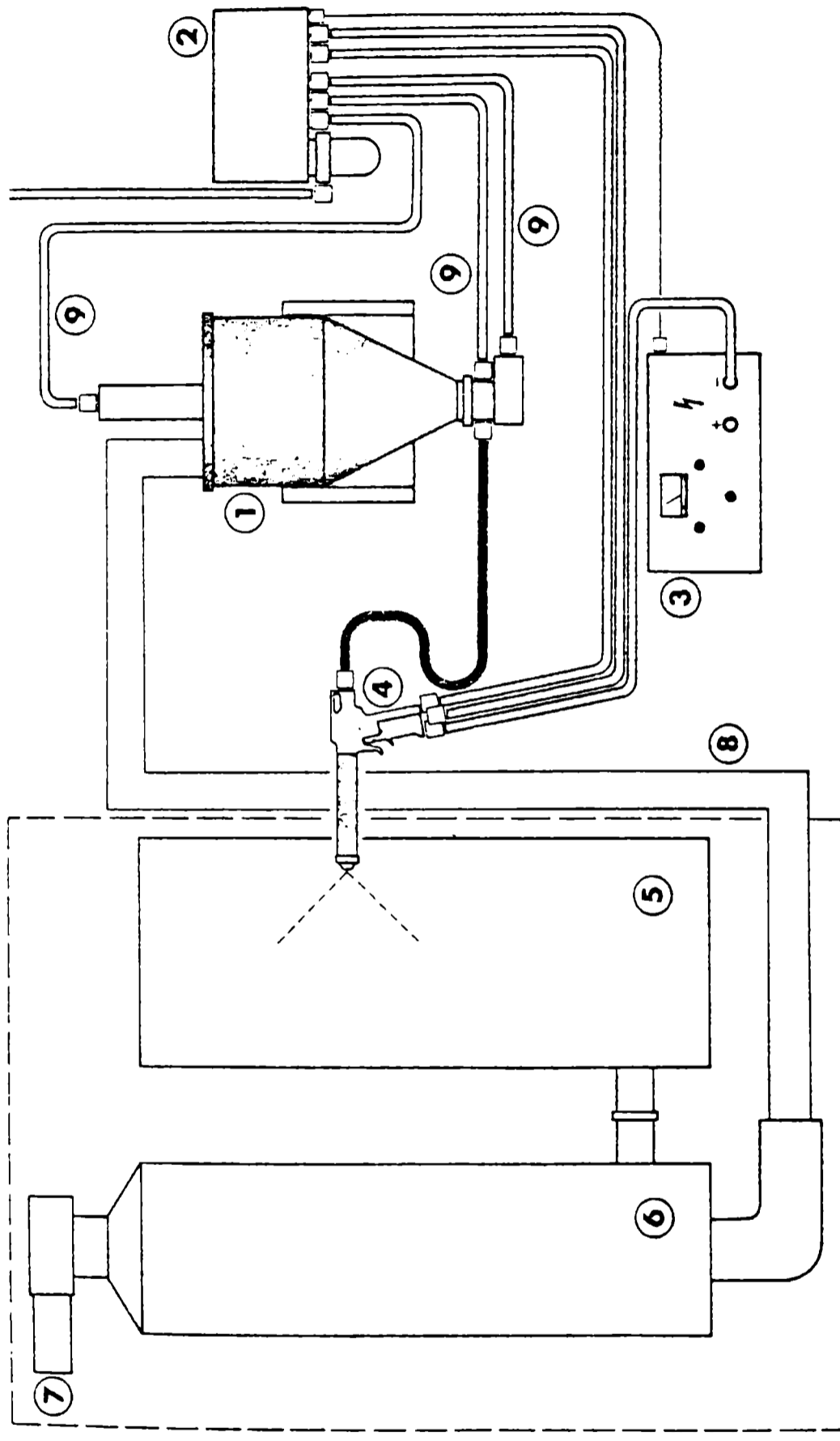
EL FACTOR SEGURIDAD EN LA UTILIZACION DE PINTURAS EN POLVO

El desarrollo de una tecnología de aplicación nueva como la que nos ocupa ofrece una oportunidad inmejorable para incorporar

TABLA V.- CARACTERISTICAS Y EQUIPAMIENTO DE LOS DISTINTOS METODOS DE APLICACION DE PINTURAS EN PÓLVO

Requerimientos en operaciones y equipos	Lecho fluidizado convencional	Lecho fluidizado electrostático	Pulverización electrostática
Depósito de polvo (pintura)	Grande	Mediano	Pequeño
Tipo de aplicación.....	Inmersión	Pasaje a través del lecho	Pulverización
Tipo de operación.....	Discontinuo	Continuo	Continuo
Tipo de material.....	Metal	Metal o plástico	Metal o plástico
Recubrimiento selectivo.....	No	No	Sí
Potencial eléctrico.....	Ninguno	Medio	Alto
Precalentamiento.....	Sí	No*	No
Cantidad de hornos.....	2	1*	1
Desprendimiento de polvo....	Bajo	Medio	Alto
Espesor de película, μm	150-1500	30-130	30-130

* El precalentamiento es innecesario, pero puede resultar conveniente.



- 1 Unidad de alimentación de polvo
- 2 Caja de control
- 3 Unidad de alto voltaje
- 4 Pistola de proyección
- 5 Cabina de proyección
- 6 Separador de polvo
- 7 Salida de aire limpio
- 8 Recirculado de polvo
- 9 Manguera de aire

Fig. 6.- Equipo de pulverización electrostática de pinturas en polvo

mecanismos y reglas que permitan trabajar con las máximas condiciones de seguridad. Se pueden prever diseños, materiales y equipos en condiciones que implican menor incidencia económica que si las reformas se tuvieran que realizar posteriormente.

En esencia, se debe alertar a los usuarios sobre las precauciones a adoptar, particularmente en dos aspectos: la *prevención de explosiones* y la *exposición continuada de los operadores a atmósferas contaminadas con polvo*. Esto no implica que sea mayor el riesgo de trabajar con pinturas en polvo que cuando se utilizan las bases solvente, sino que se trata de avanzar a fin de prevenir los peligros que puedan presentarse cuando este sistema reemplace al anterior por razones económicas.

Con respecto al peligro de explosiones, debe mencionarse que hay por lo menos tres factores que pueden inducir explosiones en estos sistemas: la concentración de polvo en la atmósfera, el blindaje inadecuado de la fuente de energía y la temperatura de autoignición del producto empleado.

La concentración de polvo en el ambiente debe mantenerse por debajo de un valor mínimo o valor MEC (minimum explosive concentration). Estudios realizados por la Fire Research Station de Gran Bretaña y por organismos de seguridad industrial de Alemania Federal, han determinado que dicho límite máximo es de 20-50 g.m⁻³, existiendo además una concentración máxima o valor MAEC, por encima del cual este riesgo no existe, y que se estima en alrededor de 2000 g.m⁻³.

El valor MEC puede calcularse estableciendo la relación entre la cantidad de polvo que inyecta en la atmósfera la pistola y el volumen de aire extraído por el sistema de ventilación, sin tener en cuenta el polvo depositado sobre el objeto, cantidad que puede tomarse como factor de seguridad.

La tendencia a inducir explosión depende en gran medida del tamaño y forma de las partículas. Las menores de 75 µm no son peligrosas debido a que no afectan la temperatura de autoignición, el valor MEC y otro valor importante como es el EP (explosive pressure). En cuanto a la forma, las partículas redondeadas presentan menor riesgo que las de forma irregular¹⁴.

Respecto del tipo de resina no hay estudios que demuestren que los polvos epoxídicos, de resinas poliéster o acrílicos exhiban diferencias sustanciales entre sí en cuanto a la tendencia a producir explosiones.

Un factor importante es la pigmentación; el empleo de pigmentos inorgánicos y extendedores reduce el peligro de explosiones, mientras que el aluminio actúa de manera errática (las formulaciones epoxídicas que lo incluyen presentan valores MEC comparables a los de la resina sin pigmentar pero dicho parámetro se modifica rápida y significativamente si se aumenta la presión, alcanzándose el valor EP).

Por último, la forma del objeto a recubrir puede influir notablemente, sobre todo si presenta lugares donde el polvo pueda depositarse, creando las condiciones necesarias para producir explosión.

Otro factor es que en el medio se encuentre una fuente de energía lo suficientemente grande como para iniciar una explosión primaria, debiéndose remarcar que el polvo suspendido en la atmósfera necesita una energía de ignición 50-100 veces mayor que la requerida por los valores del disolvente provenientes de la evaporación que tiene lugar durante la aplicación y formación de la película de las pinturas convencionales (base solvente).

Investigaciones llevadas a cabo por el U. S. Bureau of Mines de los EE. UU. de Norteamérica, indican que la energía mínima de ignición para un polvo epoxídico se encuentra en el orden de los 1500-35000 microamperios, unas 150-3500 veces por encima del rango de trabajo de los límites de seguridad con que se equipan los dispositivos comerciales (del orden de los 100 mA¹⁵).

Las pinturas para proyección son ensayadas rigurosamente en cuanto a su resistencia mecánica, para prevenir el riesgo de explosiones por golpes o caídas, roturas, etc., que provocarían la consiguiente formación de un arco eléctrico. Un criterio similar se emplea para el control de los cables eléctricos utilizados para las conexiones.

Con respecto a la temperatura de autoignición de la pintura, este aspecto puede darse en el caso que la misma tome contacto con una superficie caliente. La bibliografía no da valores sobre este parámetro, pero el tema está siendo estudiado en numerosos laboratorios en Gran Bretaña, Francia, Alemania Occidental, etc.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Harris, S. T.- The technology of powder coatings. Portcullis Press Ltd., London (1976).
- (2) Potter, W. C.- Epoxide resins. Iliffe Books, London (1970).
- (3) Payne, H. F.- Organic Coatings Technology, Vol. 1. J. Wiley and Sons, New York (1954).
- (4) Weyl, W., Forland, T.- Ind. Eng. Chem., 42 (2), 257 (1950).
- (5) Kronos Guide.- Fundamentals and use of Kronos Titanium Dioxide. The Kronos Titanium Co., Koln, W. Germany, (1968).
- (6) Nylen, P., Sunderland, E.- Modern Surface Coatings. J. Wiley and Sons, New York (1965).
- (7) Payne, H. F.- Organic Coatings Technology, Vol. 2. J. Wiley

and Sons, New York (1954).

- (⁸) Smarsh, J.- Detroit Society for Paint Technology. J. Paint Tech., 44 (565), 30 (1972).
- (⁹) Monsanto Co.- Modaflow, modificador de resinas. Boletín Técnico; 0/PL-338 EX (S). Monsanto Co., Organic Division, EE.UU. (1982).
- (¹⁰) Tatton, W., Drew, E.- Industrial Paint Application. 2nd. Ed., Butterworths, London (1971).
- (¹¹) Atlas Copco Co.- Tratamiento de superficies. Catálogo S.P. 1811, Suecia (1974).
- (¹²) Atlas Copco Co.- Catálogo general S.P. 13010 a, Suecia (1975).
- (¹³) Levinson, S.- Electrocoating Powder Coating Radiate, Part II. J. Paint Tech., 44 (570), 37 (1972).
- (¹⁴) U. S. Bureau of Mines. Report n° 5971, EE.UU. (1976).
- (¹⁵) Lever, R. C.- Volstatic Ltd. Industrial Finishing Surface Coating, Dec. (1974).

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Comisión de Investigaciones Científicas de la Prov. de Buenos Aires y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas por el apoyo económico recibido para la realización de este trabajo.

RECUBRIMIENTO POR SINTERIZADO CON PINTURAS EN POLVO
II. MEDIDAS DE VISCOSIDAD Y DENSIDAD EN
LECHO FLUIDIZADO CONVENCIONAL

A. J. Damia* y J. J. Caprari**

- * Becario de Iniciación del CONICET.
- ** Miembro de la Carrera del Investigador Científico del CONICET y Responsable del Area Propiedades Protectoras de Películas de Pinturas del CIDEPINT.

SUMMARY*

Fluidization is a term used to describe a process in which a rapid gas current passes through a finely powdered substance in such a manner that the powder particles become separated and airborne without being carried away by the air stream. The fluidized powder bed then behaves like a fluid. A conventional fluidized bed for powder coatings application is a cylindrical or rectangular batch which has in its lower part a porous plate, used as support of the powder (paint) and gas (air) distributor.

The development of the described equipment may be made by applying the theory of fluidization and pneumatic transport of solid particles.

In this work, the theoretical considerations are developed and the necessary experiments were made to get the determination of two fundamental properties of these systems: density and viscosity, which allow to adjust the operation variables of a fluidized bed for powder coatings application and give the necessary data for an adequate designs of the equipment to be used.

The precise behaviour of a mass of solids depends on the particle size of the solid and of the nature of the support fluid. These parameters define two important physical characteristics, such as height and diameter of the recipient where the fluidization takes place. If the particles fluidize in a container of great height and small diameter an effect known as slugging can be produced. When the gas bubbles go up, they tend to grow and join themselves while the advance in the bed.

This phenomenon is similar to the one occurring when a gas goes up through a viscous liquid in a narrow tube. It has therefore been suggested that the critical ratio height/diameter at which slugging begins is a function of the "viscosity" of the fluidized bed.

The values of dynamic viscosity which represent the different stages of a fluidized bed were obtained while adapting a torsional viscometer (Dragge Epprecht Rheometer type STVK) with a cup specially designed for this purpose. Several experiences were made with three kind of rotors: one with full paddles, one cylindrical and other with alternate paddles.

The concept of density applied to fluid-solid systems is similar to that one of any fluid. The denomination of apparent comes from the different material aggregation into the same volume unit, which is conditioned by the proper characteristics of the particles forming the bed as well as by different gas velocities producing the fluidization.

The apparent bed density has been experimentally determined measuring differential pressures taken at known heights of the experimental fluidized bed. This is essentially a cylindrical fluidized bed of small size which is divided into two parts: in the upper side, the proper fluidization takes place, and it has a series of lateral taps in which the differential pressures were determined.

The experimental determinations were made with a white powder coating whose granulometric distribution and composition were previously established.

* Damia, A. y Caprari, J. J.- Application of powder coatings; viscosity and density measurements using a conventional fluidized bed. CIDEPINT-Anales, 209 (1987).

INTRODUCCION

Fluidización es un término usado para describir el proceso que se produce cuando una corriente rápida de gas pasa a través de una mezcla de polvos finamente divididos, logrando que las partículas de polvo sólo se separen sin ser transportadas o arrastradas por dicha corriente, mostrando un comportamiento similar al de un fluido.

Un lecho fluidizado convencional para aplicación de pinturas en polvo consta de un recipiente cilíndrico o rectangular, que posee en su parte inferior un falso fondo (placa porosa) que sirve como soporte del polvo (pintura) y que actúa al mismo tiempo como distribuidor del gas (aire) que, circulando por él, produce la fluidización del lecho.

El desarrollo de un equipo como el descrito se puede realizar aplicando, en términos generales, la teoría de fluidización de sólidos particulados. La observación experimental de un lecho de partículas a través de las cuales circula un gas en forma ascendente, permite dibujar un gráfico como el de la Fig. 1 (1).

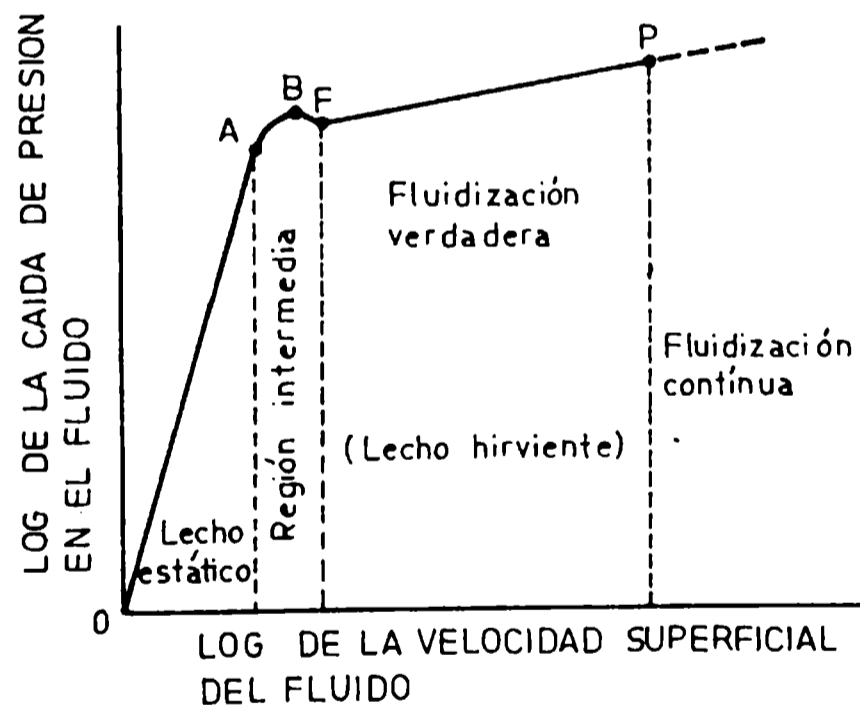


Fig. 1.- Caída de presión en sólidos fluidizados

Cuando por la parte inferior del equipo entra aire a baja velocidad, el flujo ascendente a través del sólido no produce movimiento alguno en el lecho. Si se aumenta lenta y progresivamente la ve-

locidad, aumenta la caída de presión según el segmento OA, y en el área debajo de la recta se tiene un estado definido como *lecho estático*.

Cuando la caída de presión es igual a la fuerza de gravedad que actúa sobre las partículas (punto A), los granos del material comienzan a moverse libremente. Al llegar al punto B de la línea AF, el lecho se encuentra en la condición menos compacta posible, estando todavía los granos en contacto entre sí. A lo largo de BF la velocidad aumenta, las partículas comienzan a separarse y, a partir del punto F, abandonan la *región intermedia*, para estar separados y dar así comienzo a la verdadera fluidización, llamada también *fluidización discontinua*.

La caída de presión disminuye un poco desde el punto B al F. A partir de este último el movimiento de las partículas es cada vez más intenso, formándose torbellinos y desplazándose al azar. El contenido del recipiente se parece a un líquido en ebullición y se ha dado el nombre de "*lecho hirviente*" a los sólidos fluidizados de ese modo.

Como la velocidad lineal del fluido que circula entre las partículas es mucho mayor que la velocidad en el espacio situado por encima del lecho, todas las partículas caen y retornan a él, con excepción de las más pequeñas, que son arrastradas y transportadas por el fluido. Si se sigue aumentando la velocidad, la porosidad aumenta, el lecho sufre una expansión y disminuye su densidad. A partir del punto P todas las partículas son arrastradas, se produce el flujo simultáneo de dos fases y el lecho deja de existir como tal, produciéndose lo que se denomina *fluidización continua*.

Por lo expuesto, cuando el lecho de partículas está fluidizado existirá un caudal de aire, denominado *caudal mínimo*, que está asociado a una *velocidad, altura y porosidad mínima de fluidización*, que corresponde a la *máxima densidad* de lecho fluidizado. Todos estos parámetros permiten predecir entonces su comportamiento durante el período de operación.

En este trabajo, se desarrollan las consideraciones teóricas y se realizan los ensayos prácticos necesarios para lograr la determinación de dos propiedades fundamentales de estos sistemas, la *densidad* y la *viscosidad*, las que permiten ajustar correctamente las variables operativas de un lecho de pintado, a la vez que proporcionan los datos para un adecuado diseño del equipo a utilizar.

TEORIA

DETERMINACION DE LA VISCOSIDAD DINAMICA

En general, el comportamiento de un lecho fluidizado depen-

de del tamaño de partícula del sólido y de la naturaleza del fluido soporte. Estos parámetros definen dos características físicas importantes, la altura y el diámetro del recipiente donde se produce la fluidización.

Si las partículas fluidizan en un recipiente de gran altura y poco diámetro, puede producirse un efecto conocido como *fraccionamiento del lecho*. Cuando las burbujas de gas ascienden, tienden a crecer y a reunirse a medida que avanzan a través del lecho. La velocidad con que ocurre el proceso es función del tamaño y densidad de las partículas, ya que es muy rápida en un lecho de partículas grandes y densas y muy lenta cuando dichas partículas son pequeñas y de poca densidad. Las burbujas pueden crecer hasta ocupar toda la sección del tubo, pudiendo observarse como ascienden burbujas de aire separadas por masas de sólido aglomerado.

El fenómeno descrito es similar al que ocurre cuando un gas asciende a través de un líquido de viscosidad elevada por un tubo de poco diámetro. Esto sugiere entonces que debe existir una relación crítica altura/diámetro, que es función de la "viscosidad" del lecho y que controla su correcto funcionamiento.

Si como se puede comprobar este sistema fluido-sólido presenta una propiedad similar a la de un gas circulando por un líquido viscoso, entonces es posible medir dicha "viscosidad" adaptando un viscosímetro torsional y diseñando una copa y un sistema de agitación adecuado, con paletas que giren a una velocidad predeterminada. De la lectura que se registra se infiere un valor de viscosidad, en unidades que permitan una rápida racionalización de los datos obtenidos. Para esto se realiza la calibración del equipo por medio de un sistema patrón adecuado, obteniéndose una curva que indica la relación existente entre la desviación de la aguja y la viscosidad medida en centipoise; mediante dicha curva se establecen los valores para las sucesivas mediciones que se efectúen en las mismas condiciones.

DETERMINACION DE LA VISCOSIDAD APARENTE

El concepto de densidad aplicado a sistemas fluido-sólido tiene características similares al que se esperaría de un fluido cualquiera. La denominación de aparente proviene de la distinta agregación de la materia dentro de una misma unidad de volumen, lo que se verá condicionado tanto por las características propias de las partículas que conforman el lecho, como por las distintas velocidades de gas que provocan la fluidización.

Cuando el caudal de aire es cero o muy bajo, el lecho se considera fijo. La determinación teórica de la densidad aparente en este punto se realiza a través de la utilización del concepto de *fracción de volumen de empaquetamiento de partículas* ($\phi_{ij} = 0,693$) determinada experimentalmente por Do Ik Lee ⁽²⁾ para mezclas binarias, que considera el *diámetro de partícula* (D_i y D_j), la frac-

ción máxima de volumen de empaquetamiento ($\phi_{\text{máx}} \cdot D_i/D_j$) de mezclas binarias, que definen los correspondientes coeficientes binarios (ϕ_{ij} y ϕ_{ji}).

Designando $D_1, D_2, D_3, \dots, D_n$ a los n diámetros de partícula ordenados en forma creciente y considerando dentro de la expresión analítica la fracción de volumen (x_j) de cada uno de ellos, se obtiene:

$$1,0 = \sum_{j=1}^{j=n} x_j \quad (1)$$

$$(\phi_p)_i = \sum_{j=1}^{j=n} \phi_{ij} \cdot x_j \quad (2)$$

Resolviéndose la expresión al reemplazar los coeficientes binarios por su respectiva ecuación, y recordando que $D_i/D_j = 1$, cuando $i = j$:

$$\phi_{ij} = \phi_{ii} + [\phi_{\text{máx}} (D_i/D_j) - \phi_{ii}] / 0,265 \quad (3)$$

$$\phi_{ji} = \phi_{ii} + [\phi_{\text{máx}} (D_i/D_j) - \phi_{ii}] / 0,735 \quad (4)$$

Determinada la densidad aparente, es posible predecir tanto el volumen aparente (V_a) como la altura de lecho fijo (L_f). El volumen aparente es la relación existente entre el peso de carga de pintura (W_c) y la densidad aparente del lecho fijo (R_{fb}):

$$V_a = W_c / R_{fb} \quad (5)$$

Con el valor hallado por medio de la fórmula anterior se calcula la altura de lecho fijo, que es la relación existente entre el volumen aparente y la sección libre del equipo (S_ℓ):

$$L_f = V_a / S_\ell \quad (6)$$

Se procede ahora a determinar la densidad máxima de lecho (R_{mb}) que se corresponde con la porosidad mínima (E_m) de lecho fluidizado. Mathenson (3) propone en este caso una expresión empírica que establece la relación entre la densidad de partícula (R_s) y el diámetro de la misma (D_p), este último expresado en micrometros (μm):

$$R_{mb} = (\log D_p - 1) \cdot R_s / 2,81 \quad (7)$$

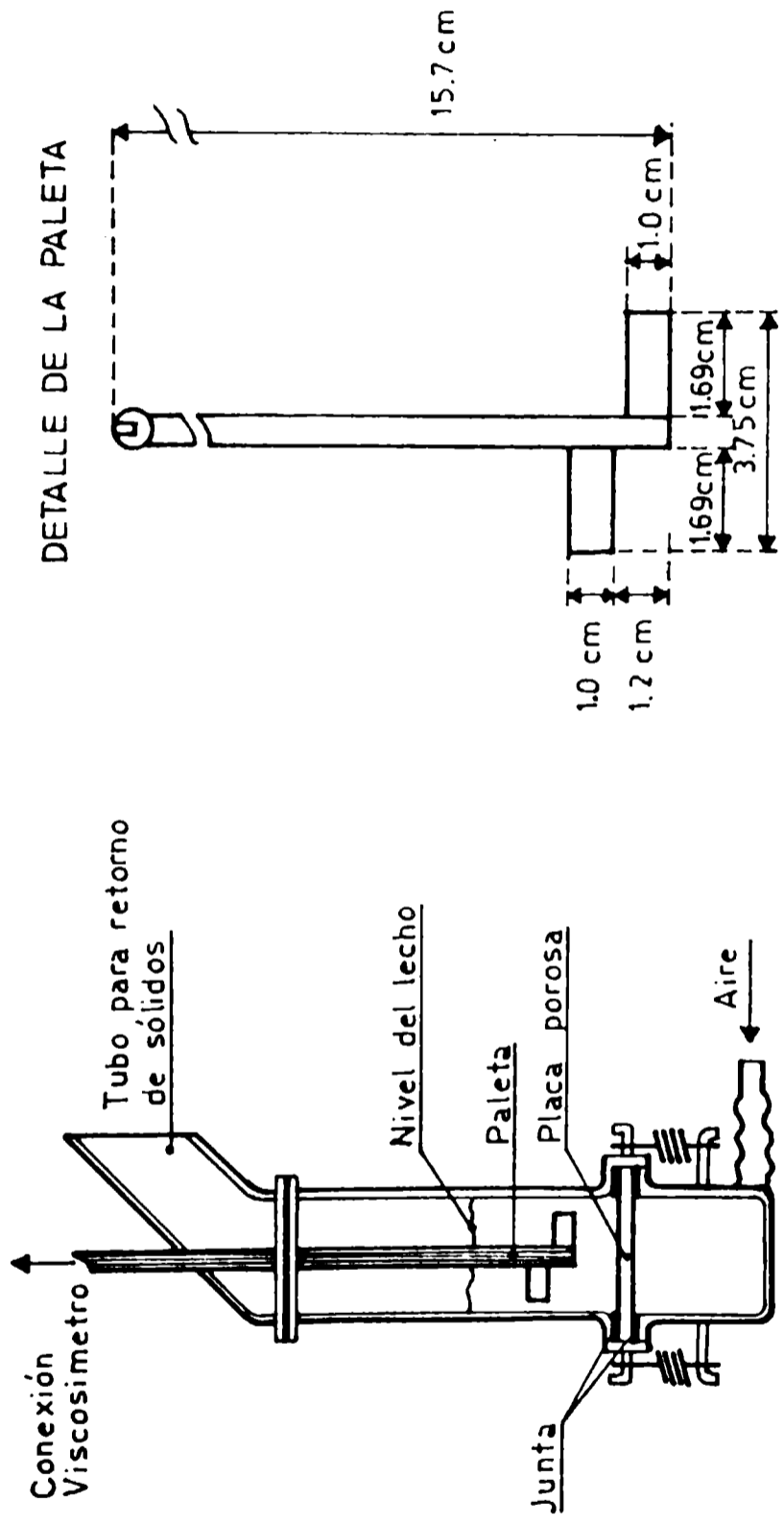


Figura 2
 Equipo utilizado para medir la viscosidad en sistemas fluido-sólido

$$E_m = 1 - (\log D_p - 1) / 2,81 \quad (8)$$

La máxima densidad de lecho así determinada establece el punto a partir del cual se lo considera en condiciones de fluidización. La porosidad mínima define y cuantifica la mínima relación gas-sólido existente en la "emulsión" que se produce a causa del estado de fluidización del lecho.

Las características y propiedades del sistema fluido-sólido en estudio permiten determinar experimentalmente la densidad aparente de lecho ($R_{ba}, g.cm^{-3}$) midiendo el diferencial de presión ($dP, g.cm^{-2}$) que se produce a distintas alturas (L, cm) del lecho fluidizado, aplicando la expresión:

$$R_{ba} = \frac{dP}{L} \quad (9)$$

y por lo tanto resolver las ecuaciones involucradas en el diseño del lecho fluidizado convencional.

EXPERIMENTAL

Las determinaciones experimentales se realizaron sobre una pintura en polvo de color blanco, cuya distribución granulométrica y composición se indican en la Tabla I.

La distribución granulométrica se estableció por tamizado, con tamices especificados en la Norma ASTM E-11, empleando una máquina vibratoria y operando durante 12 horas, al cabo de las cuales se estableció la constancia de peso de cada una de las fracciones recogidas. La operación se repitió luego varias veces a fin de obtener la cantidad de pintura necesaria como para lograr una altura de lecho que permitiera realizar las determinaciones.

Los valores de viscosidad dinámica que representan los distintos estados de un lecho fluidizado se han obtenido adaptando un viscosímetro torsional Drage Epprecht Rheometer tipo STVK, con una copa especialmente diseñada a tal efecto. Se realizaron determinaciones con tres tipos de rotores: uno de paleta llena, otro cilíndrico y otro de paletas alternadas. Lo citado puede verse en la Fig. 2. Se seleccionó el más adecuado a los fines propuestos.

En todos los casos se ha cuidado que las medidas físicas de dichos rotores no interrumpiesen la libre fluidización del material existente entre la pared de la copa y el borde del rotor utilizado.

La densidad de lecho se determinó experimentalmente realizando

TABLA I
DISTRIBUCION GRANULOMETRICA Y
COMPOSICION DE LA PINTURA EMPLEADA

Tamaño de partícula * μm	% en peso
37	2,09
44	6,77
53	12,71
74	51,24
105	19,11
149	8,08

* Promedio Ponderal, μm: 80,51

Densidad de partícula: 1,663 g.cm⁻³

Composición, % en peso:

Ligante y aditivos:	47,5
Pigmentos:	52,5

mediciones diferenciales de presión. Los valores se tomaron a distintas alturas de un lecho fluidizado, para lo cual se construyó un equipo de laboratorio como el que se indica en la Fig. 3. Se trata en esencia de un recipiente cilíndrico de pequeño tamaño, dividido en dos partes; la superior, donde se realiza la fluidización propiamente dicha, tiene una serie de salidas laterales que permiten la realización de las citadas medidas de presión. Dichas salidas están inclinadas, formando un ángulo de 45°, con el objeto de facilitar el retorno al lecho de las partículas que pueden ascender impulsadas por el aire. Esta parte está separada de la inferior o cámara

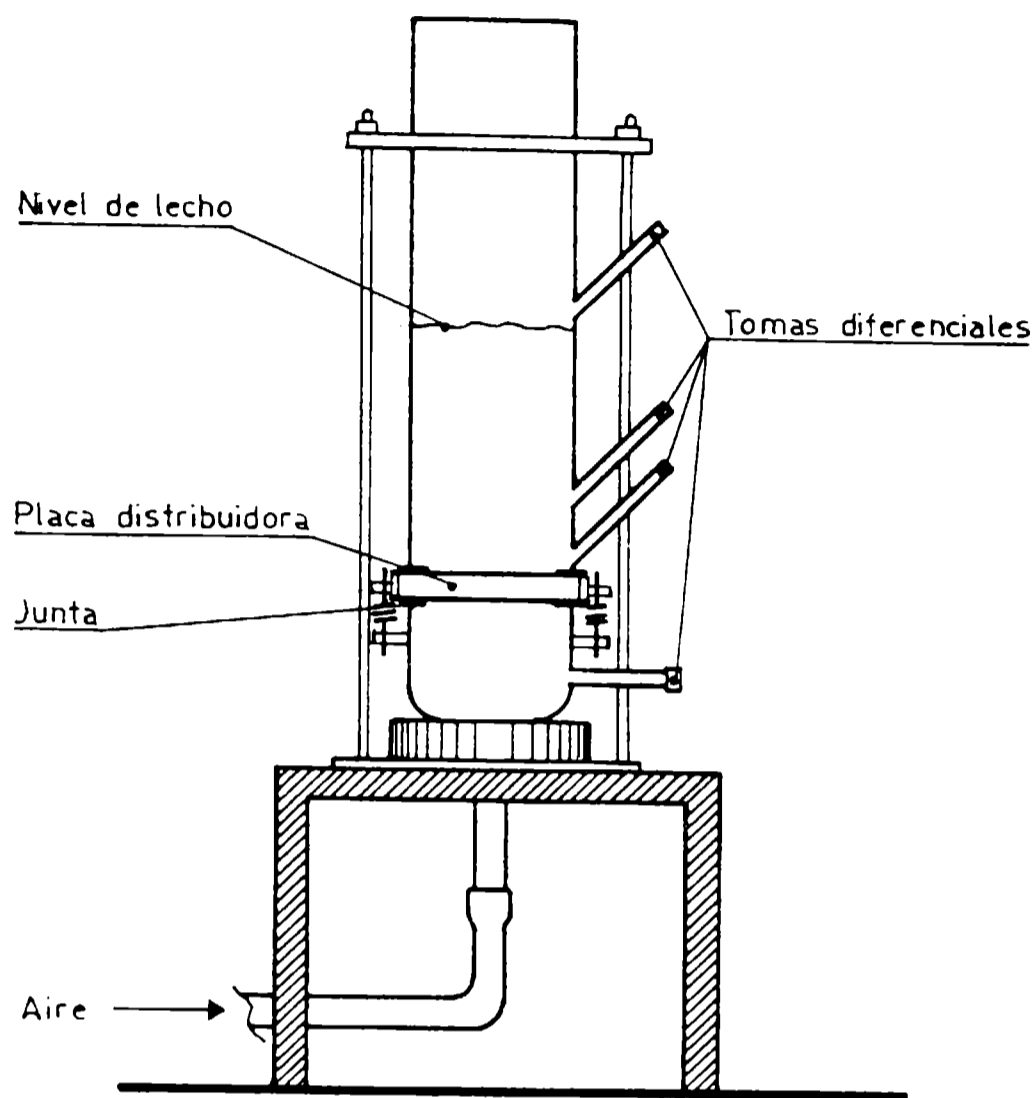


Fig. 3.- Equipo para la determinación de densidad de lecho en sistemas fluido-sólido

ecualizadora por medio de un sistema de juntas que permite el ajuste e intercambio de la placa distribuidora.

La cámara ecualizadora también tiene una salida lateral que permite medir la pérdida de carga producida al atravesar el aire la placa distribuidora.

El fluido utilizado es aire, proveniente de un compresor de alta, cuyo caudal y presión es regulado por un sistema de presión intermedia que alimenta otro sistema de baja presión, con regulador fino, lo que permite obtener toda la gama de valores necesarios.

El aire es filtrado y secado antes de entrar a una cámara de calefacción regulada, que mantiene el fluido a una temperatura de $25 \pm 2^\circ\text{C}$ durante el lapso de funcionamiento del equipo.

En la salida de dicha cámara otro sistema de secado asegura que el aire para alimentación del lecho fluidizado se mantenga libre de humedad.

Los datos obtenidos en ambos ensayos fueron procesados en una computadora electrónica de mesa, de 48 kbytes de capacidad, la que realizó los cálculos, tabuló y graficó toda la información.

RESULTADOS

VISCOSIDAD DE SISTEMAS FLUIDO-SOLIDO

Las medidas efectuadas no corresponden a la viscosidad real, pues dependen de la aceleración envolvente de la masa, sumada al esfuerzo de corte normal. No obstante el concepto de viscosidad está probado en la predicción de las características de flujo en sólidos finamente divididos.

Los fluidos cuya viscosidad cambia cuando cambia el esfuerzo de corte son de naturaleza no newtoniana, usándose para estos el término de *viscosidad aparente*. Como un fluido de este tipo tiene tantas viscosidades aparentes como esfuerzos de corte se apliquen, el rango de comportamiento de la viscosidad queda definido por un perfil o curvas de flujo de la misma.

El primer paso en la determinación de valores de viscosidad aparente consiste en la selección de la paleta más adecuada para la utilización del equipo. Los ensayos realizados empleando la copa especialmente diseñada y con distintos tipos de rotores, permitió comprobar que el rotor cilíndrico no proporciona una lectura de torque suficiente como para mantener constante la velocidad angular. Debido a las características del sistema sobre el que actúa se produce una interrupción (canalización) de la fase "emulsionada" en la zona de rotación, impidiendo el íntimo contacto entre las partículas y las paredes del rotor.

Si se emplea la paleta llena, esta produce una perturbación violenta en el lecho durante su rotación, rompiendo prácticamente toda la "emulsión" por arrastre y generando discontinuidades en la lectura.

El rotor de paleta alternada (Fig. 2) demostró ser el más adecuado, produciendo lecturas que permiten obtener valores de viscosidad que representan los distintos estados del lecho en condiciones de operación.

Con este rotor se determina el torque que se produce para un spin de 200 rpm, donde las lecturas realizadas en cada caso (desviación de la aguja) resultan función de la velocidad del aire a través del lecho. Los valores obtenidos se presentan en la Tabla II.

Como se puede observar, el torque que se produce es conside-

TABLA II
RELACION ENTRE VELOCIDAD SUPERFICIAL DEL AIRE Y DESVIACION DE LA AGUJA

Tamaño de partícula, μm	Desviación de la aguja									
	37	44	53	74	80,51*	105	149			
0,25	10,4	**	**	**	**	**	**			
0,50	3,6	12,6	19,2	**	**	**	**			
1,00	0,6	2,4	10,0	19,4	**	**	**			
1,50	**	0,8	3,6	13,6	18,0	25,9	**			
2,00	**	0,7	2,4	8,0	12,1	19,0	**			
2,50	**	0,5	1,9	4,8	7,2	13,6	**			
3,00	**	**	1,6	4,6	6,8	11,2	30,0			
3,50	**	**	1,2	4,3	6,4	9,4	22,8			
4,00	**	**	**	4,0	5,6	8,8	17,8			
4,50	**	**	**	3,8	5,2	8,0	14,0			
5,00	**	**	**	**	4,9	7,8	12,3			
6,00	**	**	**	**	4,6	7,1	10,2			
7,00	**	**	**	**	4,2	6,8	9,6			
8,00	**	**	**	**	3,6	6,2	9,2			
9,00	**	**	**	**	**	5,2	8,9			
10,00	**	**	**	**	**	4,8	8,2			
11,00	**	**	**	**	**	**	7,7			

* Tamaño de partícula promedio ponderado.

** Valores no medibles.

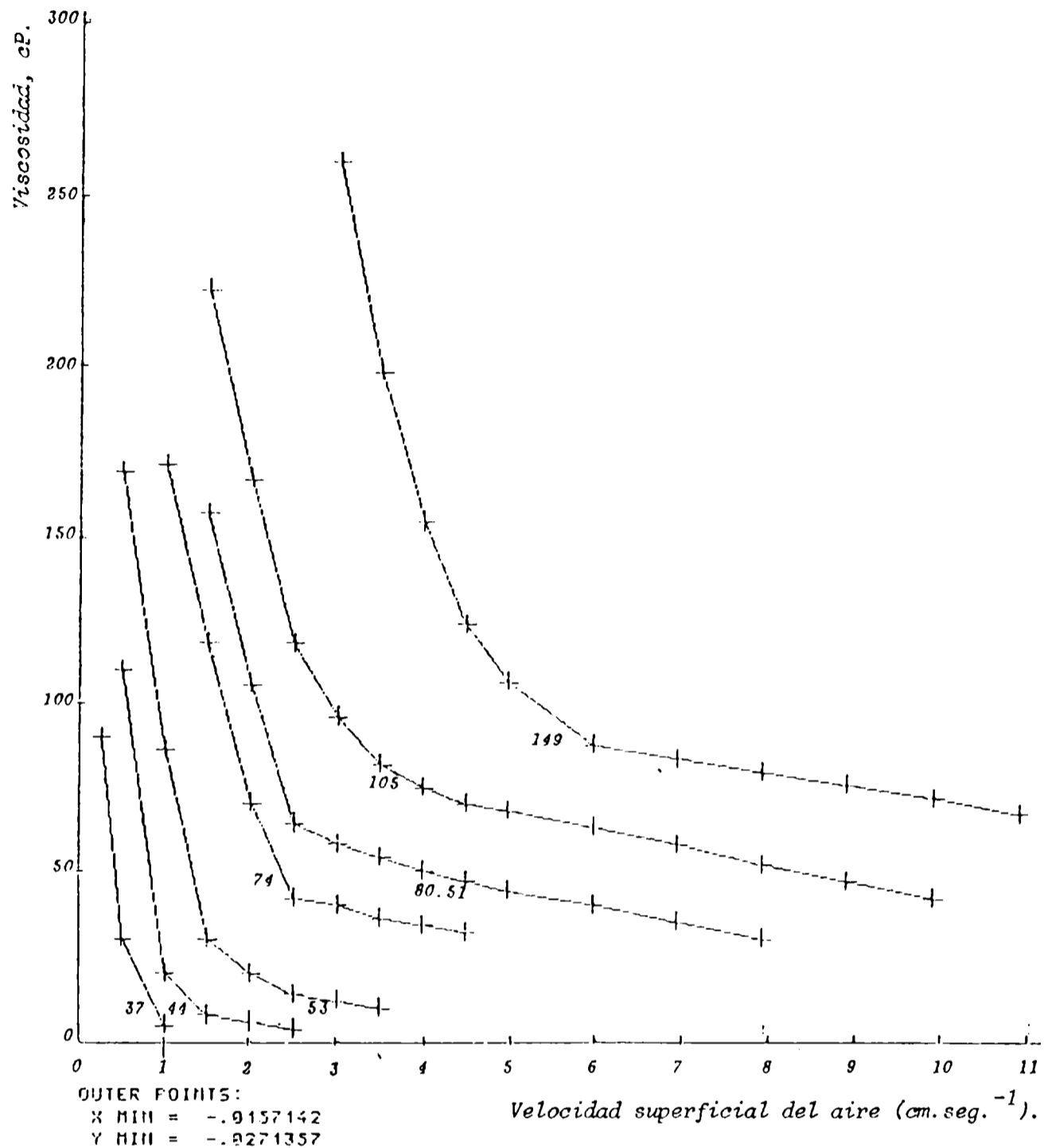


Fig. 4.- Efecto de la velocidad superficial del aire sobre la viscosidad para diferentes tamaños de partículas

rable para bajas velocidades de gas, decayendo rápidamente con el aumento de la aeración. Este efecto es función del tamaño de partícula. Efectuando la calibración del equipo a través de un sistema patrón, es posible transformar los valores de desviación de la aguja a unidades de viscosidad (centipoise); con dichos valores se trazan las curvas correspondientes de viscosidad en función de la velocidad del aire, las que tienen diferente forma para los distintos tamaños de partícula estudiados. En la Fig. 4 puede observarse que la viscosidad decrece rápidamente al aumentar la velocidad del gas, hasta un punto donde se hace independiente del aumen-

TABLA III
RELACION ENTRE PERDIDA DE CARGA Y VELOCIDAD SUPERFICIAL DEL AIRE

Tamaño de partícula, μm	Diferencial de presión, $\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$									
	37	44	53	74	80,51*	105	149			
3,00	0,756	0,858	0,965	1,158	1,209	1,364	1,569			
5,00	**	0,800	0,952	1,143	1,193	1,346	1,539			
10,00	**	0,723	0,914	1,107	1,176	1,336	1,529			
15,00	**	0,652	0,883	1,089	1,168	1,330	1,521			
20,00	**	0,584	0,866	1,071	1,160	1,320	1,513			
25,00	**	0,500	0,843	1,043	1,143	1,310	1,503			
30,00	**	0,436	0,815	1,026	1,125	1,295	1,490			
35,00	**	0,355	0,782	1,003	1,105	1,285	1,483			
40,00	**	0,292	0,762	0,980	1,089	1,280	1,478			
45,00	**	0,218	0,741	0,952	1,079	1,275	1,470			
50,00	**	0,144	0,711	0,934	1,051	1,264	1,465			
55,00	**	0,076	0,685	0,906	1,041	1,252	1,460			
60,00	**	**	0,665	0,889	1,026	1,244	1,447			

*Tamaño de partícula promedio ponderado.

**Valores no medibles por producirse fluidización continua.

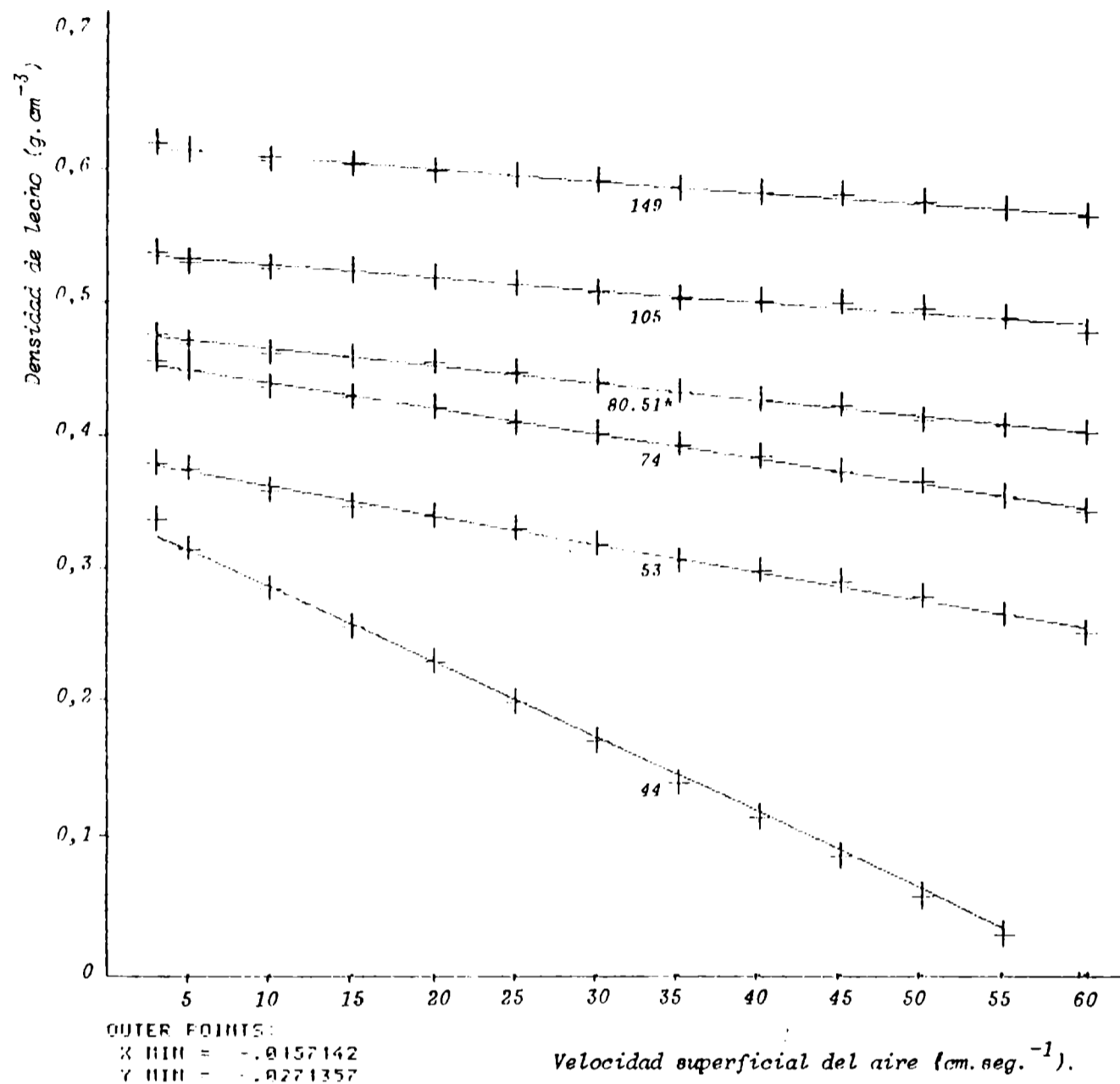


Fig. 5.- Efecto de la velocidad superficial del aire sobre la viscosidad, para diferentes tamaños de partícula

to de la aeración que produce la fluidización del lecho.

La viscosidad se encuentra afectada también en forma apreciable por la forma y el aumento de densidad de la partícula, pudiendo notarse que el efecto es más significativo en aquellas partículas irregulares de densidad alta que para las del mismo tipo de baja densidad.

La viscosidad de un sólido fluidizado se incrementa al aumentar la densidad y el tamaño de partícula. En condiciones de fluidización adecuada, es decir cuando se tienen partículas de tamaño y densidad apropiados, parte del gas puede circular por el lecho en forma de burbujas que no contienen prácticamente sólidos, las que, al llegar a la superficie del lecho se rompen, formando "salpicaduras" de partículas individuales o de aglomerados.

TABLA IV
RELACION ENTRE VELOCIDAD SUPERFICIAL DEL GAS Y DENSIDAD DEL LECHO

Tamaño de partícula, μm	Densidad de lecho, $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$									
	37	44	53	74	80,51*	105	149			
3,00	0,298	0,338	0,380	0,456	0,476	0,537	0,618			
5,00	**	0,315	0,375	0,450	0,470	0,530	0,612			
10,00	**	0,285	0,360	0,436	0,463	0,526	0,606			
15,00	**	0,257	0,348	0,429	0,460	0,524	0,602			
20,00	**	0,230	0,341	0,422	0,457	0,520	0,599			
25,00	**	0,200	0,332	0,411	0,450	0,516	0,596			
30,00	**	0,172	0,321	0,404	0,443	0,510	0,592			
35,00	**	0,140	0,308	0,395	0,435	0,506	0,587			
40,00	**	0,115	0,300	0,386	0,429	0,504	0,584			
45,00	**	0,086	0,292	0,375	0,425	0,502	0,582			
50,00	**	0,057	0,280	0,368	0,414	0,498	0,577			
55,00	**	0,030	0,267	0,357	0,410	0,491	0,571			
60,00	**	**	0,252	0,345	0,404	0,480	0,565			

*Tamaño de partícula promedio ponderado.

**Valores no medibles por producirse fluidización continua.

Dentro del lecho, el resto de las partículas se mueve con diferente estado de agregación, siendo elevadas por las burbujas o produciéndose su rotura en su paso hacia la parte superior, estando entonces en presencia de una *fluidización agregativa*.

Debido a que la viscosidad es función del tamaño de partícula y de la densidad, es posible predecir dentro de que rango de valores hay que trabajar para evitar que el lecho produzca formas de fluidización incorrectas, que influirán sobre la calidad de la película formada, al producir una deposición inadecuada de pintura sobre la superficie.

DENSIDAD DE LECHO EN SISTEMAS FLUIDO-SOLIDO

En el estudio realizado, la densidad de lecho se ha determinado a través de mediciones diferenciales de presión, tomadas a distintas alturas del lecho fluidizado.

Se establecen las diferentes pérdidas de carga que se producen al variar la velocidad de la corriente de aire de fluidización en función de los diferentes tamaños de partícula del polvo. Este mismo valor fue tomado para el comportamiento de la pintura dentro del lecho, asignándosele como tamaño de partícula el valor 80,51 que corresponde al promedio ponderal.

De acuerdo a la distribución granulométrica del producto empleado en este trabajo se obtuvieron los valores de la Tabla III.

Para partículas de 37 μm o menores sólo es posible determinar el valor de densidad para una velocidad superficial de 3 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$. A partir de este valor las medidas no se pueden realizar, ya que se produce *fluidización continua*, es decir se sobrepasa el punto P de la Fig. 1 y las partículas son arrastradas fuera del lecho. En dicho momento la fuerza del aire es superior a la atracción que la fuerza de gravedad ejerce sobre ellas.

En consecuencia, si la velocidad superficial del aire se mantiene constante, se produce un incremento de los diferenciales (dP) de caída de presión con el aumento del tamaño de partícula; dichos diferenciales de presión decrecen con el aumento de la velocidad superficial.

Los diferenciales de presión obtenidos se transforman en valores de densidad de lecho, aplicando la ecuación 9. Observando la Tabla IV se puede determinar que la máxima densidad de lecho se obtiene en el punto de mínima velocidad superficial del aire para lo cual el lecho puede considerarse bajo condiciones de fluidización (Fig. 5).

Por las consideraciones realizadas precedentemente, puede afirmarse que el efecto que tienen el tamaño de partícula y la velocidad superficial del aire es considerable y que son entonces los parámetros que se deben usar para estudiar las condiciones operacionales del lecho con vistas a obtener películas con diferentes

TABLA V
VALORES COMPARATIVOS DE MAXIMA DENSIDAD DE LECHO *

Tamaño de partícula (D_p , m)	Máxima densidad de lecho (R_{mb})	
	Teórico	Experimental
37	0,337	0,290
44	0,381	0,341
53	0,429	0,382
74	0,516	0,453
80,51**	0,537	0,476
105	0,606	0,537
149	0,696	0,621

* Densidad de partícula (R_s), $g \cdot cm^{-3}$: 1,667

** Promedio ponderado

propiedades.

Utilizando ecuaciones empíricas se pueden calcular valores de máxima densidad de lecho. Dado que las mismas son el resultado de valores experimentales obtenidos para diferentes tamaños, tipos y formas de partícula, es interesante comparar los valores teóricos con los determinados experimentalmente y apreciar las diferencias que puedan aparecer para este caso particular (Tabla V).

Una aproximación interesante se obtiene si la expresión de Matheson se modifica con el objeto de obtener mayor precisión en el estudio de lechos fluidizados empleados en la aplicación de pinturas.

Es así que puede proponerse la ecuación que se indica a continuación para la determinación teórica de la densidad máxima de lecho (R_{mb}):

$$R_{mb} = (\log D_p - 1) R_s / 3,17$$

para la cual corresponde la expresión de porosidad mínima (E_m):

$$E_m = 1 - (\log D_p - 1) / 3,17$$

Se obtienen así dos ecuaciones cuyos nuevos coeficientes pueden ser aplicados a todos los casos posibles que puedan aparecer.

Los valores obtenidos son de gran utilidad ya que los mismos permitirán determinar experimentalmente la influencia de los parámetros aquí analizados sobre la calidad de la película de pintura aplicada por este método.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Mc Cabe, W., Smith, J.- Unit Operations of Chemical Engineering, Chapt. 5, pág. 262. Mc Graw Hill Book Co., EE. UU. (1956).
- (2) Do Ik Lee.- J. Paint Technology, 42 (550), 579 (1970).
- (3) Matheson, G. L. et al.- Ind. Eng. Chem., 41 (6), 1099 (1949).

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Comisión de Investigaciones Cien-

tíficas de la Provincia de Buenos Aires y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas el apoyo económico brindado que ha hecho posible la realización de este trabajo.

**EFFECTO DEL PLASTIFICANTE SOBRE LAS
PROPIEDADES FISICOQUIMICAS DE RECUBRIMIENTOS
VINILICOS SUMERGIDOS EN AGUA DE MAR ARTIFICIAL**

A. Di Sarli*, E. Schwiderke y J. J. Podestá*****

- * CIDEPINT y Comisión de Investigaciones de la Provincia de Buenos Aires (CIC).
- ** Becario del CONICET en el INIFTA y Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales, Universidad Nacional de Misiones.
- *** INIFTA y Miembro de la Carrera del Investigador Científico del CONICET.

SUMMARY*

The effect that the type and content of plasticizer has on several physicochemical properties of vinyl varnishes was studied.

A vinyl resin (VAGD) plasticized with di-isodecyl phthalate (DIDP) or tricresyl phosphate (TP) in 2/1, 4/1, 6/1 and 10/1 resin/plasticizer ratios was employed. Naval steel plates were coated with the different formulations and submerged in artificial sea water.

The coefficients of diffusion, solubility and permeability to water were calculated measuring the impedance vector evolution during the first 15 minutes of immersion. Corrosion potential measurements as soon as the ionic resistance (R_m) and dielectric capacitance (C_m) calculus were carried out along 40 days.

The results obtained make it possible to infer that independently of the type of plasticizer employed in the formulation, the increase of the resin/plasticizer ratio produces a decrease of water permeability. This effect is associated with more positive corrosion potentials, higher ionic resistances and lower dielectric capacitances. Besides, for a same resin/plasticizer ratio, the samples plasticized with DIDP showed, in general, lower permeability than those plasticized with TP.

Finally, the high barrier effect corresponding to samples with 6/1 and 10/1 resin plasticizer ratios is very important since decreasing solvent content also decrease solvent retention in the film and consequently its adverse effects on the protecting properties of the coating.

* Di Sarli, A. R., Schwiderke, E. E. and Podestá J. J.- Effect of plasticizer on the physicochemical properties of vinyl coatings submerged in artificial sea water. CIDEPINT-Anales, 231 (1987).

INTRODUCCION

La permeabilidad al agua y al vapor de agua a través de recubrimientos orgánicos es un fenómeno muy complejo y poco clarificado. Cherry y Mayne¹, por medidas de transferencia electroosmótica de agua a través de películas de pintura y de columnas de membranas de pintura maceradas, determinaron la existencia de poros.

Boxall et al² estudiaron la permeabilidad al agua y al vapor de agua en cuatro polímeros típicos usados en la formulación de recubrimientos protectores, postulando que el transporte de agua y de vapor de agua en materiales poliméricos ocurre vía capilares existentes en la estructura molecular entrecruzada del recubrimiento. Otros autores³ han propuesto la presencia de poros intramoleculares, como así también intermoleculares en recubrimientos pigmentados.

La "teoría de la solución" establece que el material transportado primero se disuelve en la película orgánica y luego difunde a través de la misma bajo un gradiente de concentración. Perera y Hertjes³⁻⁷ apoyaron esta teoría con un mecanismo de permeación del agua a través del recubrimiento orgánico que comprende tres etapas consecutivas: a) sorción de agua por un lado de la membrana; b) difusión a través de la membrana bajo un gradiente de concentración; y c) desorción de agua por el otro lado de la membrana. La segunda etapa es la determinante de la velocidad, por ser la más lenta, donde el coeficiente de difusión puede aumentar o disminuir en función de la afinidad del polímero por el agua.

Morgan⁸, al determinar la permeabilidad a la humedad de una amplia variedad de materiales formadores de película concluyó que la mayoría de los polímeros con características de baja permeabilidad tienen una cadena de átomos de carbono saturada o próxima a la saturación, un mínimo de cadenas ramificadas, un alto grado de simetría lateral y una muy alta proporción de sustituyentes no hidrofílicos de bajo peso molecular.

Por su parte Simril y Hershberger⁹⁻¹⁰, demostraron que las películas menos permeables tenían una estructura molecular que permitía un apretado empaquetamiento con fuertes enlaces intermoleculares.

La capacidad para formar una película homogénea y hermética sobre una superficie es una propiedad fundamental. Las cubiertas formadas por las resinas vinílicas son de alta resistencia y larga vida útil. Se caracterizan por pertenecer al tipo no convertible, es decir que durante el secado sólo se produce evaporación de los disolventes y diluyentes, sin tener lugar oxidación, reacciones químicas u otros cambios.

Las propiedades fundamentales de la cubierta obtenida son las inherentes a la resina utilizada, aunque sus características de dureza, fragilidad, rigidez y poca adherencia pueden ser modificadas mediante el empleo de plastificantes, los cuales permiten un adecuado balance de las características finales de la formulación.

El objetivo del presente trabajo es estudiar el efecto barrera de una resina vinílica (VAGD), plastificada con fosfato de tricresilo o con ftalato de di-isodecilo, con diferentes relaciones resina/plastificante. Las formulaciones obtenidas se emplearon como recubrimiento de chapas de acero naval y se sumergieron en agua de mar artificial durante 40 días. Con los parámetros obtenidos a partir de medidas con corriente alterna se calcularon los coeficientes de difusión, solubilidad y permeabilidad al agua de cada película, como así también la evolución, con el tiempo de inmersión, de su resistencia iónica y capacidad dieléctrica. Simultáneamente se efectuaron lecturas del potencial de corrosión en cada sistema metal/recubrimiento.

PARTE EXPERIMENTAL

PREPARACION DE LOS ELECTRODOS

Se emplearon chapas de acero SAE 1020 de 20 x 8 x 0,2 cm, de la siguiente composición porcentual, en peso: C, 0,18; Si, 0,02; Mn, 0,58; S, 0,03; P, 0,03; siendo el resto hierro. La superficie fue arenada a blanco al grado SA 2 1/2 - 3 (Norma SIS 05 59 00/1967). El perfil de rugosidad de la superficie, determinado mediante un rugómetro Hommel Tester P2-MZ con graficador, mostró que la mayor distancia entre el pico más alto y el valle más profundo tenía un valor promedio de 24 μm .

Las chapas arenadas se desengrasaron con tolueno en fase vapor y se recubrieron con las muestras cuyas formulaciones se indican en la Tabla I, utilizando para aplicarlas un extendedor de acero inoxidable. La identificación de cada muestra y los espesores de película seca se especifican en la Tabla II.

Para evitar la posible contaminación de la cubierta, fundamentalmente por la acción del polvo atmosférico, las probetas se mantuvieron durante el secado en un desecador cerrado, a temperatura ambiente.

El espesor de película seca se midió por corrientes de Foucault, utilizando como referencia una superficie arenada desnuda y patrones de espesor conocido.

TABLA I
COMPOSICION DE LAS MUESTRAS ENSAYADAS (g/100 g)

Componentes	Relación resina vinilica/plastificante			
	2/1	4/1	6/1	10/1
Resina VAGD*.....	17,24	17,76	18,26	18,50
Plastificante**.....	8,62	4,44	3,04	1,85
Acetato de etilen- glicol.....	51,48	54,02	54,64	55,30
Xileno.....	13,20	13,86	14,02	14,19
Metil-isobutilcetona	9,46	9,92	10,04	10,16

* Composición de la resina vinilica VAGD (% en peso): cloruro de vinilo, 91; acetato de vinilo, 3; hidroxilo, como alcohol vinílico, 6.

** Fosfato de tricresilo o ftalato de di-isodecilo.

TABLA II
ESPESOR DE PELICULA

Plastificante	Muestra	Relación R/P*	Espesor (µm)
Ftalato de di- isodecilo.....	A	2/1	50
	B	4/1	45
	C	6/1	45
	D	10/1	50
Fosfato de tricresilo.....	E	2/1	45
	F	4/1	50
	G	6/1	45
	H	10/1	50

* R/P Relación resina/plastificante

Cumplido esto, nuevamente se almacenaron las muestras en el desecador, con el objeto de asegurar que el contenido de agua de las películas fuese despreciable en el momento de la inmersión, otorgando así mayor confiabilidad a los resultados de las medidas de permeabilidad¹¹.

CELDA ELECTROQUIMICAS

Sobre cada panel se fijaron, distanciados entre sí por 1-1,5 cm, tres tubos cilíndricos de cloruro de polivinilo de 10 cm de longitud y 4,2 cm de diámetro, y con su borde inferior aplanado para adaptarlo al sustrato, al cual fue fijado mediante el empleo de un adhesivo epoxídico. El área geométrica de cada celda fue de 13,85 cm².

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

ELECTROLITO

Se empleó agua de mar artificial, preparada según Norma ASTM D-1141-65, sin incorporación de metales pesados y con pH 8,2.

MEDIDAS ELECTROQUIMICAS

En las tres celdas de cada probeta y a diferentes tiempos de inmersión, se realizaron las medidas del potencial de corrosión con un multímetro digital KAISE SK-6200. El módulo de impedancia $|Z|$ y el ángulo de fase ϕ fueron medidos en el potencial de corrosión, a frecuencias entre 5 y 5×10^5 Hz, usando un medidor del vector de impedancia Hewlett Packard 4800 A.

Los coeficientes de difusión (D), solubilidad (S) y permeabilidad (P) fueron calculados a partir de las medidas de la capacidad en paralelo a una frecuencia de 3×10^4 Hz.

El almacenamiento, tratamiento de datos, confección de gráficos y cálculo de variables y parámetros se llevó a cabo mediante una computadora Olivetti P6060 y con programas elaborados por los autores¹¹⁻¹².

RESULTADOS

Se detallan a continuación los resultados obtenidos para las diferentes variables consideradas.

COEFICIENTES DE DIFUSION, SOLUBILIDAD Y PERMEABILIDAD

Los coeficientes mencionados fueron calculados a partir del ajuste de datos experimentales de la capacidad en paralelo (Cm) en función del tiempo de inmersión¹³, que en ningún ensayo sobrepasó los 15 minutos porque a tiempos mayores no se observó una evolución continua de los valores del vector impedancia, sino que la variación era aleatoria. Además, las diferencias entre puntos consecutivos resultaron pequeñas, haciéndose menores con el transcurso del tiempo.

Los algoritmos matemáticos¹⁴⁻¹⁵, incluidos en el programa PERMEA¹¹ permitieron obtener, para cada muestra, los valores de D, S y P que se muestran en la Tabla III.

TABLA III

Muestra	D x 10 ⁸ (cm ² s ⁻¹)	S (Adimensional)	P x 10 ¹⁰ (cm ² s ⁻¹)
A	1,61	0,021	3,38
B	1,47	0,016	2,35
C	0,50	0,010	0,50
D	0,14	0,011	0,15
E	2,37	0,018	4,27
F	0,66	0,016	1,06
G	0,52	0,016	0,90
H	0,32	0,014	0,45

POTENCIAL DE CORROSION

La evolución del potencial de corrosión (E_{corr}) en función del tiempo de inmersión para los distintos sistemas metal/película orgánica/agua de mar artificial se resume en la Fig. 1. En la misma los símbolos sobre la abscisa corresponden a ensayos en los cuales aún después de 30 minutos de espera (plazo tomado como patrón) el lento desplazamiento del E_{corr} demostraba que no se había alcanzado un estado estacionario.

Independientemente de que el plastificante utilizado fuese ftalato de di-isodecilo (muestras A y B) o fosfato de tricresilo (muestras E y F), se observa que para las relaciones resina/plas-

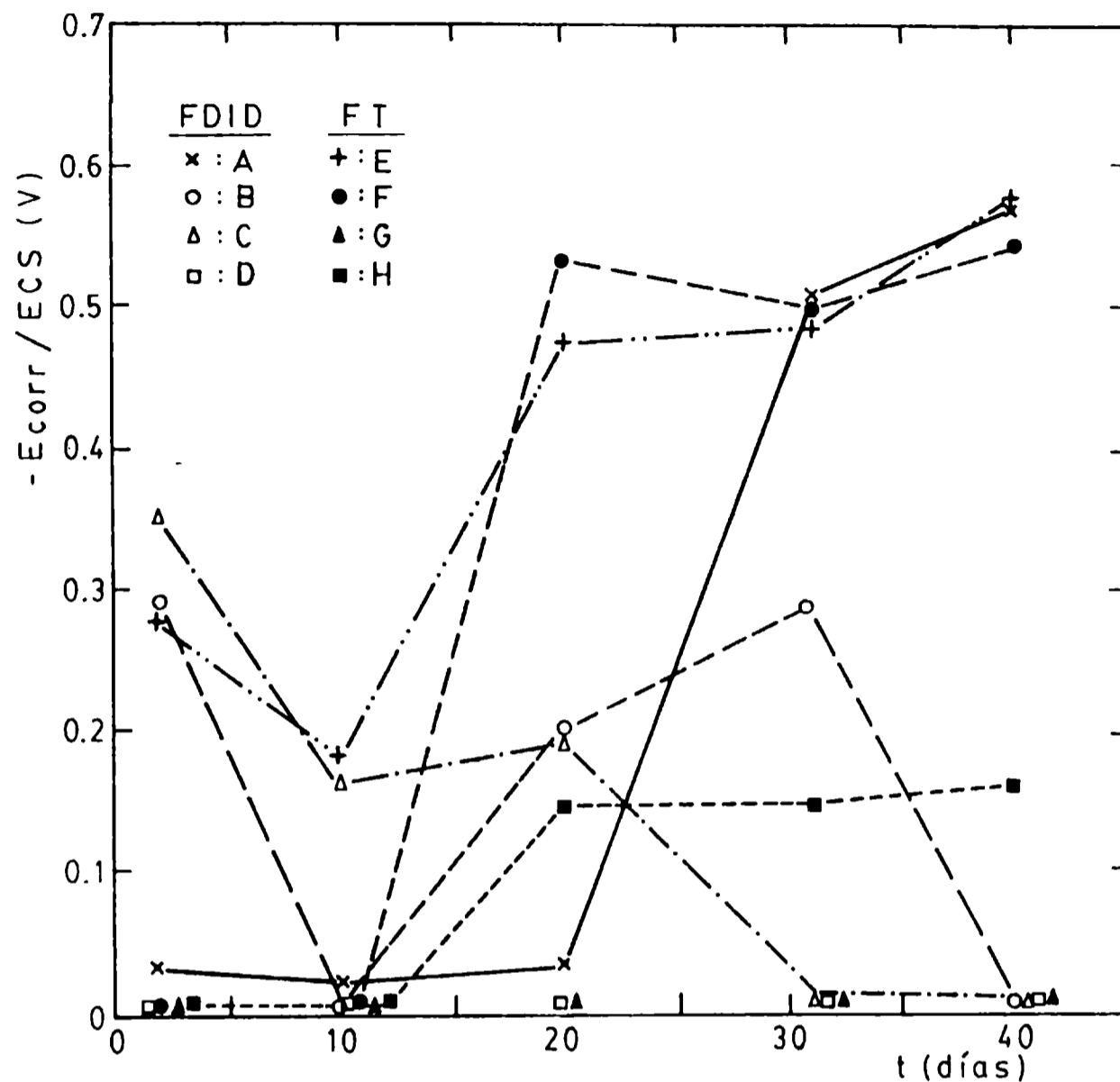


Fig. 1.- Potencial de corrosión (E_{corr}) vs tiempo de inmersión (t) en agua de mar artificial; ligante, resina vinílica VAGD con plastificantes FDID (ftalato de di-isodecilo) o FT (fosfato de tricresilo) en diferentes relaciones resina/plastificante

tificante 2/1 y 4/1, tales muestras exhiben períodos de significativa estabilidad, seguidos por otros con bruscos desplazamientos de varios cientos de milivoltios. Este comportamiento, que es propio de cada sistema, se repite a lo largo de los 40 días de inmersión.

A medida que la relación resina/plastificante aumenta las modificaciones mencionadas se atenúan (muestras C y H) o bien resultan imposibles de medir (muestras G y D).

MEDIDAS DE IMPEDANCIA

Después de realizar las medidas de impedancia sobre cada una de las muestras, los datos obtenidos en el dominio de las frecuencias fueron introducidos en la computadora y tratados mediante el progra-

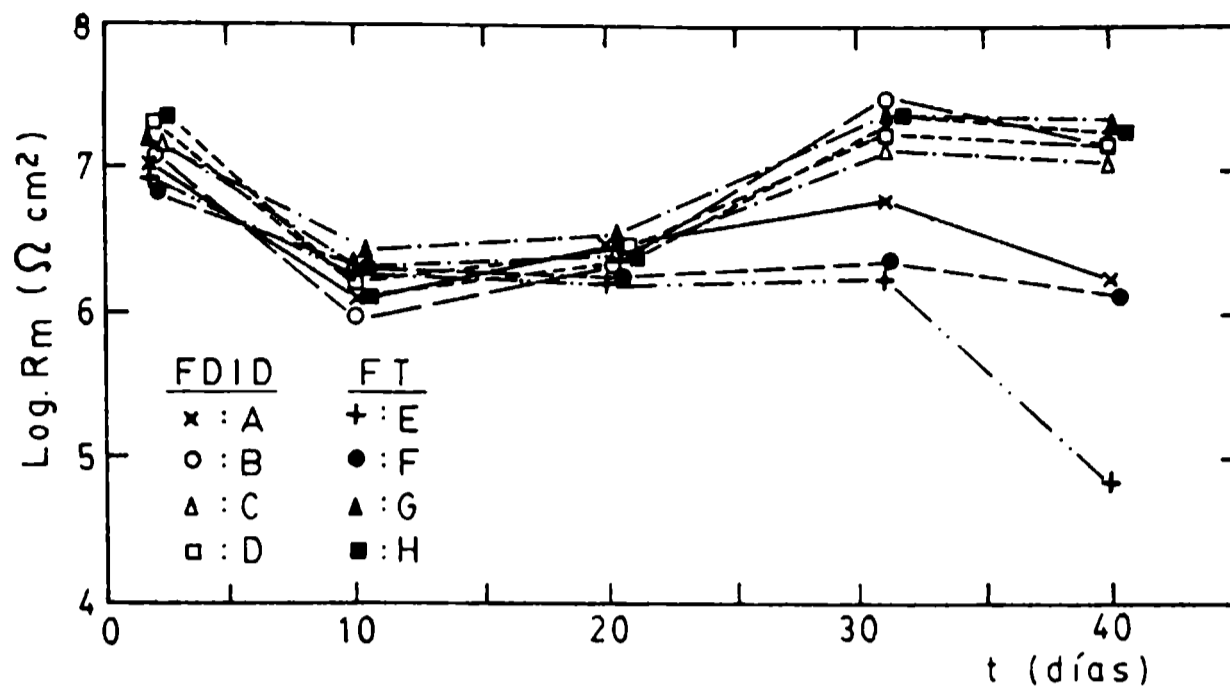


Fig. 2.- Logaritmo de la resistencia iónica (R_m) vs tiempo de inmersión (t) en agua de mar artificial, para los mismos recubrimientos indicados en la Fig. 1

ma MEDIMP¹² para calcular los valores de la resistencia iónica (R_m) y capacidad dieléctrica (C_m) correspondientes a cada uno de los recubrimientos ensayados, para un tiempo de inmersión determinado.

Puede observarse en la Fig. 2 que hasta los 20 días de inmersión, el comportamiento resistivo de todas las películas es muy si-

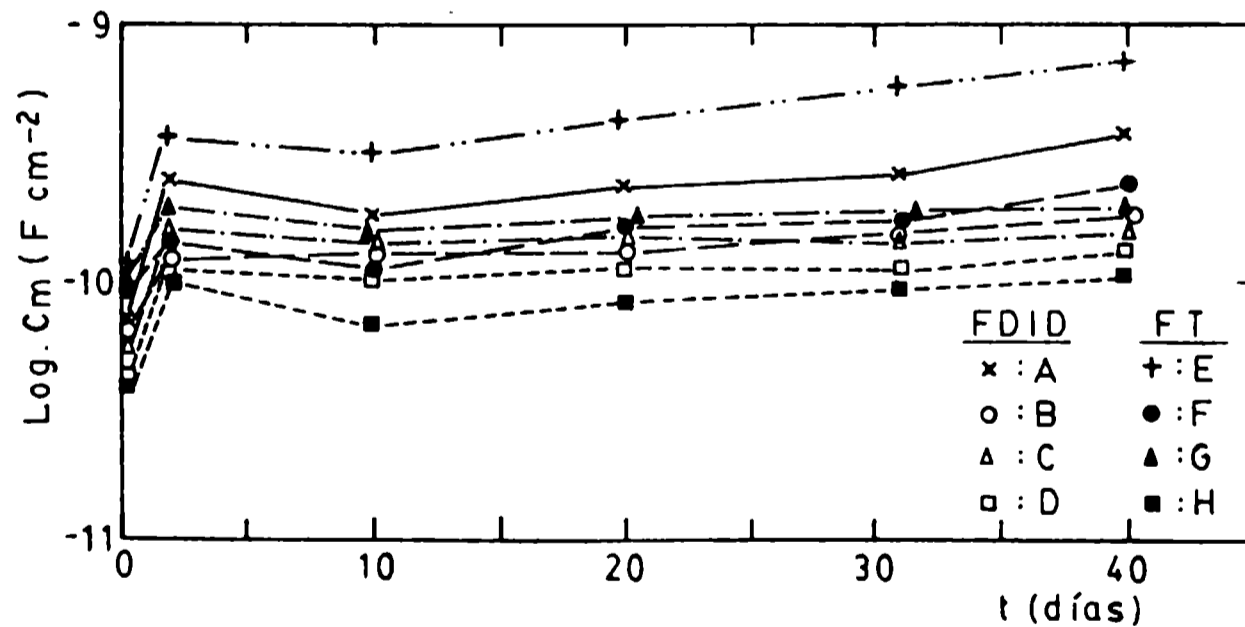


Fig. 3.- Logaritmo de la capacidad dieléctrica (C_m) vs tiempo de inmersión (t) en agua de mar artificial, para los mismos casos ya mencionados

milar. A partir de dicho lapso existe un apartamiento de esa similitud en las muestras A, F, y mucho más marcada en la muestra E, donde R_m disminuyó en más de dos órdenes de magnitud al cabo de 40 días de permanecer en contacto con el electrolito.

En la Fig. 3, los valores de la capacidad C_m , graficados a distintos tiempos de inmersión, se muestran, tras el incremento inicial, prácticamente independientes de esta variable y dentro de los órdenes de magnitud (10^{-10} a 10^{-9} Fcm^{-2}) característicos de este tipo de polímeros¹⁶⁻¹⁸, cuando la mayor parte de la película se mantiene intacta a pesar de su exposición a un medio agresivo. Además, tales valores son coherentes con los resultados obtenidos para las resistencias iónicas en el sentido que para una membrana y un tiempo de inmersión dados, valores mayores de R_m se corresponden con otros menores de C_m .

DISCUSION

Las moléculas de agua tienen tendencia a formar enlaces de hidrógeno con otras moléculas de agua en estado sólido o líquido, así como también con grupos polares presentes en el material con el cual entra en contacto.

Por lo tanto, el agua sorbida en un recubrimiento forma enlaces de hidrógeno con grupos hidrofílicos o polares del polímero y la permeación tiene lugar por el movimiento espacial del agua desde el nivel de alta al de baja concentración. Parte de la energía necesaria para este desplazamiento es proporcionada por el movimiento de las moléculas del polímero por efecto térmico. Como polímeros diferentes poseen movilidad también diferente, el agua enfrenta diferentes grados de resistencia a permear a través de ellos.

Esta resistencia está relacionada con el grado de entrecruzamiento de las cadenas poliméricas y con el tamaño de la molécula de agua que penetra. En un material altamente entrecruzado, el movimiento al azar de segmentos de cadena y la formación de espacios libres está limitado disminuyendo la velocidad de difusión y, en consecuencia, la permeación de la especie sorbida.

La rigidez del recubrimiento resulta beneficiosa pues aumenta su efecto barrera, pero al mismo tiempo pueden ser contraproducentes valores excesivos, pues lo tornan quebradizo. Los plastificantes se incorporan para compatibilizar ambas propiedades. Generalmente se acepta que a medida que aumenta el contenido de plastificante en la película, la permeabilidad al agua también aumenta, lo cual puede ser índice de una menor resistencia a la corrosión cuando formulaciones conteniendo dicho ligante se aplican sobre sustratos metálicos.

Con respecto a las medidas de permeabilidad, los valores aleatorios del vector impedancia después de 15-20 minutos de inmersión están probablemente relacionados con los reajustes que se producen en la membrana debidos a la presión del agua que ingresa¹⁹ y también porque su carácter fuertemente dieléctrico puede modificar las fuerzas intermoleculares de cohesión al actuar como plastificante. Este fenómeno de plastificación por la acción del agua puede ser especialmente importante en el caso de recubrimientos que deben ser resistentes a la corrosión, ya que la permeabilidad al agua, oxígeno e iones aumenta a medida que la temperatura de transición (T_g) decrece. La magnitud de estos efectos debe sumarse a la acción equivalente ejercida por el plastificante incorporado a la formulación original, la cual depende no sólo del contenido sino del tipo de plastificante y es característica de cada polímero.

De acuerdo con los resultados obtenidos para los coeficientes de difusión, solubilidad y permeabilidad al agua resumidos en la Tabla III, tanto para el ftalato de di-isodecilo (muestras A, B, C y D) como para el fosfato de tricresilo (muestras E, F, G y H), a medida que aumenta la relación resina/plastificante se observa una disminución significativa de los coeficientes de difusión y permeabilidad, mientras que el de solubilidad, cuyo equilibrio está gobernado por las propiedades de disolución del solvente, varía muy poco.

La influencia del tipo de plastificante sobre las propiedades de transporte de agua a través de la película orgánica se ve reflejada en la apreciable diferencia entre los valores de los coeficientes D y P para una misma relación resina/plastificante.

Tal diferencia se puede atribuir al mecanismo de plastificación externa y a la forma en que las moléculas del plastificante se insertan en la estructura de la resina vinílica para ejercer su acción.

Con respecto al potencial de corrosión (Fig. 1) se observa que, excepto las muestras D y G, las restantes exhiben una considerable variación de dicho parámetro. Es una suposición implícita en corrosión electroquímica que cambios en el potencial reflejan cambios en la relación áreas catódicas/áreas anódicas del sustrato metálico recubierto. Así en las muestras B y C (plastificadas con ftalato de di-isodecilo) y E (plastificada con fosfato de tricresilo), el desplazamiento inicial del potencial hacia valores más positivos es indicativo de un aumento de las áreas catódicas, inducido por la llegada de agua y oxígeno a la superficie metálica. Estas áreas, donde la concentración de iones oxhidrilo aumenta con alteración macroscópica de la película no pigmentada (blanqueo) rodean los sitios puntuales (más oscuros) donde se inicia la corrosión, siendo ésta la manera característica en que generalmente fallan los recubrimientos orgánicos. Luego de un cierto período (aproximadamente 10 días), el potencial se desplaza en sentido negativo al crecer las fallas, hasta que las mismas se bloquean con productos de corrosión, como se observa en las muestras B y C.

Dependiendo de la heterogeneidad del recubrimiento, este ciclo puede comenzar en otras áreas menos protegidas (muestra A) o bien llegar a una estabilización del potencial en el tiempo (muestras E y F), lo cual significa que la mencionada relación entre áreas catódicas y anódicas no se modifica.

Para ambos plastificantes y en forma coherente con los mayores valores de permeabilidad al agua, las muestras A y E, con una relación resina/plastificante 2/1, exhibieron potenciales más negativos (entre - 0,5 y - 0,6 V/ECS), alcanzados a tiempos diferentes y manteniendo el tipo de corrosión localizada anteriormente mencionado, donde una mayor permeabilidad favorece el proceso de corrosión. El comportamiento de la muestra F (alto contenido de fosfato de tricresilo), cuyo potencial se estabilizó en $\sim - 0,55$ V/ECS después de 18 días de inmersión, se supone debido no sólo a la acción del plastificante como tal, sino que además debe sumársele el efecto de hidrólisis del fosfato de tricresilo en un medio tan polar como el agua de mar artificial. Por supuesto, este efecto es más marcado cuanto mayor es la concentración de plastificante.

Dentro de los primeros 10 días de inmersión, los valores de R_m para las ocho muestras estudiadas son muy similares y decrecen prácticamente con la misma velocidad. Luego de un período de relativa estabilidad, que varía entre 10 y 20 días, y presumiblemente debido al lento crecimiento de la capa de productos de corrosión en las zonas con defectos, la resistencia iónica de las muestras B, C, D, G y H aumenta significativamente, hasta que se bloquean, y al no aparecer nuevas fallas, su R_m no se modifica en los días subsiguientes. El mismo tipo de estabilidad se observó en las muestras A, E y F hasta los 30 días, pero luego comenzó un decrecimiento de la resistencia. Este comportamiento diferente está relacionado casi linealmente con los valores de permeabilidad y potencial de corrosión obtenidos, por lo cual son atribuidos a los mismos factores que gobiernan a estos últimos y que han sido mencionados anteriormente.

Con respecto a la capacidad dieléctrica de las membranas, es interesante observar que el parámetro C_m cambia muy poco con el tiempo de inmersión. La constancia de los valores de C_m podría explicarse porque la absorción de agua, que es el factor de mayor influencia sobre la capacidad, tiene lugar durante un período muy corto y posteriormente permanece constante si se mantiene la integridad de la película.

Esta suposición queda confirmada por la Fig. 3, donde la máxima variación de C_m para cada muestra se produce entre el valor calculado a tiempo de inmersión cero ($t = 0$) y el correspondiente a $t = 2$ días.

Finalmente corresponde destacar que los valores de C_m guardan buena correlación con los de permeabilidad, potencial de corrosión y resistencia iónica.

CONCLUSIONES

1. Se ha demostrado que, independientemente del tipo de plastificante empleado, el aumento de la relación resina/plastificante estuvo acompañado por una disminución de la permeabilidad al agua.

2. Comparativamente, para una misma relación resina/plastificante, las muestras formuladas con ftalato de di-isodecilo exhibieron, en general, menor permeabilidad que aquéllas en las que se utilizó fosfato de tricresilo.

3. Los valores de permeabilidad mostraron una significativa correlación con los correspondientes al potencial de corrosión, resistencia iónica y capacidad dieléctrica. La menor permeabilidad de la película se asocia a potenciales más positivos, mayor resistencia iónica y baja capacidad.

4. Los valores de las propiedades eléctricas (R_m y C_m) de las membranas estudiadas fueron muy similares para las relaciones resina/plastificante 6/1 y 10/1 y demostraron la existencia de un muy buen efecto barrera. Esto resulta ventajoso, ya que utilizando la relación 6/1 se puede disminuir la proporción de disolventes en la formulación, reduciéndose así al mínimo la posibilidad de retención en la película, evitando de esta manera efectos adversos sobre el comportamiento del sistema desde el punto de vista protector.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Cherry, B. W., Mayne, J. E. O.- Official Digest, 33, 435 y 469 (1961).
- (2) Boxall, J., von Fraunhofer, J. A., Werren, S. C.- J. Oil Col. Chem. Assoc., 55, 24 (1972).
- (3) Perera, D. Y., Hertjees, P. M.- J. Oil Col. Chem. Assoc, 54, 774 (1971).
- (4) Perera, D. Y., Hertjees, M. P.- Ibid., 54, 589 (1971).
- (5) Perera, D. Y., Hertjees, P. M.- Ibid., 54, 313 (1971).
- (6) Perera, D. Y., Hertjees, P. M.- Ibid., 54, 395 (1971).
- (7) Perera, D. Y., Hertjees, P. M.- Ibid., 54, 546 (1971).

- (⁸) Morgan, P. W.- *Ind. Eng. Chem.*, 45, 2296 (1953).
- (⁹) Simril, V. L., Hershberger, A.- *Modern Plastics*, 27, 95 (1950).
- (¹⁰) Simril, V. L., Hershberger, A.- *Ibid.*, 10, 97 (1950).
- (¹¹) Schwiderke, E. E., Di Sarli, A. R.- *Prog. in Org. Coat.*, 14, 297 (1986).
- (¹²) Schwiderke, E. E., Di Sarli, A. R.- A publicarse.
- (¹³) Holtzman, K. A.- *J. Paint Technol.*, 43 (554), 47 (1971).
- (¹⁴) Carpenter, A. S.- *Trans. Farad. Soc.*, 43, 529 (1947).
- (¹⁵) Kittelberger, W. W., Elm, A. C.- *Ind. Eng. Chem.*, 39, 7 (1947).
- (¹⁶) Blahnik, R.- *Prog. in Org. Coat.*, 11, 353 (1983).
- (¹⁷) Corti, H., Fernández Prini, R.- *Prog. in Org. Coat.*, 10, 5 (1982).
- (¹⁸) Buller, M., Mayne, J. E. O., Mills, D. J.- *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, 59, 351 (1976).
- (¹⁹) Alfrey, T., Gurnee, E. F., Lloyd, W. G.- *J. Polym. Sci.*, C12, 249 (1966).

**MEDICION DE LA VELOCIDAD DE EVAPORACION
DE SOLVENTES POR CROMATOGRAFIA GASEOSA**

R. C. Castells* y M. L. Casella**

- * **Miembro de la Carrera del Investigador Científico del CONICET, Responsable del Area Cromatografía del CIDEPINT y Profesor Titular de Química Analítica, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP.**
- ** **Becaria de Perfeccionamiento del CONICET.**

SUMMARY*

A method to measure solvent evaporation rates under controlled conditions is described.

Vapors generated within a thermostated glass cell are swept by a nitrogen current and periodically injected into a chromatographic column and detector by means of an automatic sampling valve.

Solvents with evaporation rates equal to or lower than that of cyclohexane may be studied.

As the evaporation cooling is negligible, the method offers a definite advantage over classical gravimetric techniques.

* Castells, R. C. and Casella M. L.- Solvent evaporation rates measured by gas chromatography. CIDEPINT-Anales, 247-262 (1987).

INTRODUCCION

Además de disolver o dispersar los componentes sólidos de la formulación, ajustar su viscosidad a valores compatibles con el método de aplicación elegido y contribuir al mojado del sustrato, el solvente debe evaporarse a una velocidad adecuada y en forma balanceada en cada etapa del proceso de formación de la película. El comportamiento de la película depende fuertemente de la composición del solvente y pueden aparecer serios problemas a causa de una evaporación demasiado rápida, demasiado lenta o a una evaporación diferencial de los componentes de una mezcla de solventes.

La evaporación de solventes desde películas de pintura es un proceso influenciado tanto por factores internos, como presiones de vapor, calores de vaporización, coeficientes de actividad, conductividades y difusividades térmicas, como por factores externos, tales como velocidad y dirección del aire, humedad relativa ambiente, temperatura de la película y zona circundante y área expuesta.

Un conocimiento acabado de los fenómenos de transporte de masa y energía involucrados comienza con el estudio de la aparentemente simple evaporación de un único solvente, continúa con el estudio de mezclas de solventes y concluye con la investigación del secado de soluciones de resinas. Kornum¹ ha escrito una detallada revisión cubriendo estos aspectos.

La velocidad de evaporación de los solventes se mide por métodos gravimétricos. El instrumental más conocido es el Shell Thin Film Evaporometer; su prototipo fue descrito por primera vez en 1950² y luego de varias modificaciones se convirtió en sus actuales versiones, manual y con registro automático, utilizadas en la Norma ANSI/ASTM D-3539-76. Saary y Goff⁴ han descrito el Evaporometer construido en la Chevron Research Company. Ambos instrumentos utilizan una electrobalanza para registrar el cambio de peso de la muestra durante su evaporación desde un papel de filtro o un secante, respectivamente. Ambos instrumentos utilizan caudales de aire relativamente altos (21 y 15 $\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$, respectivamente) y esto no sólo determina condiciones bastante diferentes de las presentes durante el secado de la mayoría de las pinturas, sino que también ocasiona el enfriamiento por evaporación de la muestra⁴.

Yoshida⁵ ha descrito un método no gravimétrico: los vapores producidos en una pequeña cámara de evaporación son conducidos a un detector de conductividad térmica donde se genera una señal proporcional a la concentración de solvente en el gas de secado en forma continua. Con este aparato se registra una curva diferencial, mientras que con los instrumentos gravimétricos se registran curvas integrales.

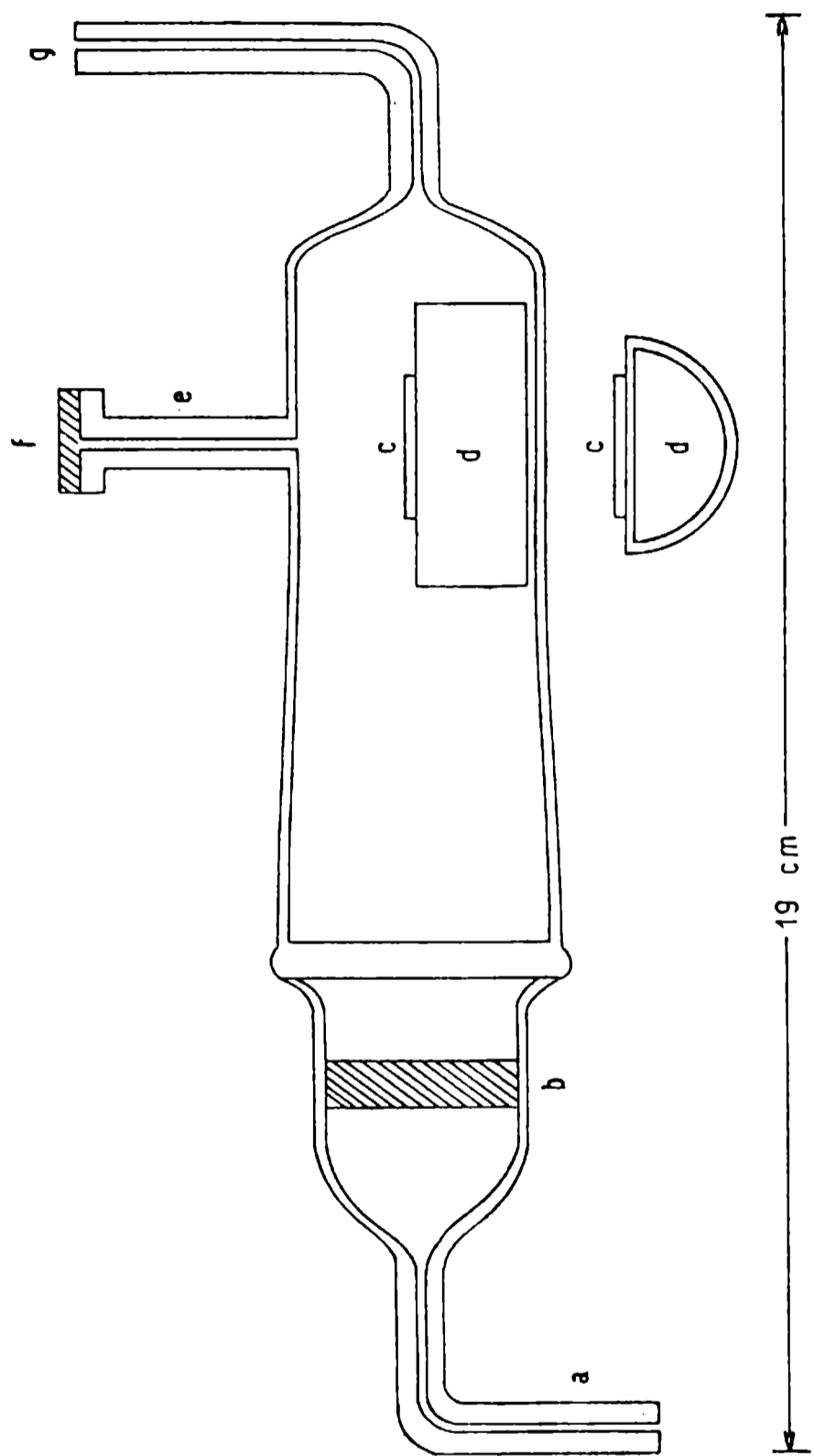


Fig. 1.- Diagrama esquemático de la celda de evaporación; en el texto se indica el significado de las letras

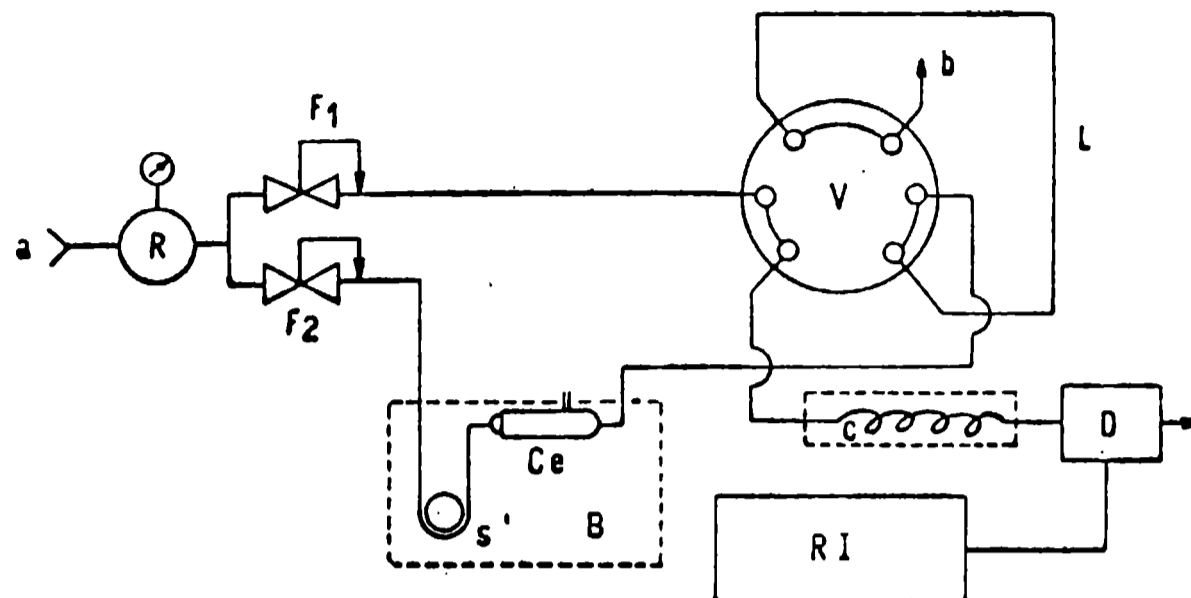


Fig. 2.- Líneas de flujo del instrumento; en el texto se indica el significado de las letras

En el presente trabajo se describe una técnica cromatográfica diferencial discontinua, usando una válvula de muestreo automática y un detector de ionización de llama (FID). La sensibilidad del FID es varios órdenes de magnitud mayor que la de la mejor electrobalanza, permitiendo así la medición de las menores velocidades de evaporación que se obtienen con menores caudales de gas; así se minimiza el enfriamiento por evaporación y las velocidades de evaporación pueden referirse con certeza a la temperatura de trabajo.

Se describe el instrumento, los métodos de cálculo, los efectos de una serie de parámetros experimentales y los resultados para un grupo de solventes de diversa volatilidad.

PARTE EXPERIMENTAL

CELDA DE EVAPORACION

Para construir la celda se utilizó una junta de vidrio esmerilado cónica 34/45, cuyo diagrama se indica en la Fig. 1. A través del tubo a entra nitrógeno seco, a temperatura y caudal controlados, mientras que b es un disco de vidrio fritado de poro grueso. Para aplicar las muestras se coloca la punta de la aguja de una microjeringa Hamilton de 100 μl sobre el disco c, que es un círculo de 2 cm de diámetro de papel de filtro Whatman Extra Thick n° 31.

El disco de papel está apoyado sobre una estructura de aluminio d, y la aguja de la jeringa se inserta a través de un septum de goma de silicona f. Los vapores de solvente sólo entran en contacto con superficies de vidrio y de metal y dejan la celda a través del tubo g.

APARATO

Las mediciones se realizaron utilizando un cromatógrafo de gases Hewlett-Packard 5880A, cuyas líneas de gases fueron levemente modificadas como se muestra en la Fig. 2.

Por el punto a entra nitrógeno de grado analítico, que previamente se seca haciéndolo pasar a través de un tamiz molecular (Davidson 5A), a presión controlada. R es el regulador de presión del cromatógrafo y F_1 y F_2 son los reguladores de caudal del gas portador. Desde F_1 el gas es dirigido a la válvula Valco de muestreo automático (V) y luego a la columna cromatográfica (C) y al detector (D). Las señales del FID alimentan la terminal de registro e integración (RI). Luego de pasar a través de F_2 , el gas se envía a través de un serpentín de tubo de cobre S de 1/8" de diámetro exterior y 2 m de largo a la celda de evaporación Ce. Tanto la celda como el serpentín estaban sumergidos en un baño de agua.

La mezcla de gas y vapor de solvente emergente de la celda es dirigida hacia la válvula de muestreo, pasando a través de su "loop" L. El valor del caudal de gas medido en el punto b, usando un caudalímetro de burbuja, varía entre 5 y 60 $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. La temperatura de la celda se mantuvo a $25 \pm 0,05^\circ\text{C}$ en todos los experimentos.

La válvula de muestreo fue operada con un "loop" de 1 cm^3 a 60°C . El criterio empleado en la elección de la columna cromatográfica fue la necesidad de obtener la separación de los vapores producidos por una mezcla de solventes en la menor cantidad de tiempo, de manera de maximizar la frecuencia de muestreo.

En este trabajo se empleó una columna de acero inoxidable de 1/8" de diámetro externo y 50 cm de longitud, rellena con silicona OV 101 al 2 % sobre Chromosorb W HP 100/120, operada a 60°C con un caudal de nitrógeno de 20 $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. Como sólo se estudió un solvente cada vez, la única función de la columna era ensanchar los picos para evitar los errores derivados de la integración de los pulsos extremadamente angostos.

PROCEDIMIENTO

Se ajustaron todos los caudales y temperaturas de los gases a los valores deseados y se introdujo en el cromatógrafo un programa que operaba la válvula de muestreo a frecuencia constante. Los intervalos de tiempo entre inyecciones se seleccionaron de acuerdo a la velocidad de evaporación del solvente y variaron entre 1,5 y 5,0 min. Una vez termostatizada a 25°C se introdujo la muestra, poniendo en marcha el programa. Se consideró que la corrida había finalizado

cuando una nueva inyección no producía señal en el detector. El tamaño de la muestra era de 100 μl , determinándose la masa de cada solvente entregada por la microjeringa por repetidas pesadas en una microbalanza ($\pm 10^{-5}$ g) bajo las mismas condiciones en las que se realiza la operación.

TRATAMIENTO DE LOS DATOS

La mayor dificultad experimental en el desarrollo del método ha sido relacionar el área bajo los picos originados por un pulso de vapor con una masa definida de solvente. Inicialmente se intentó la inyección en el cromatógrafo de soluciones diluidas de la muestra en estudio en un solvente apropiado, utilizando jeringas de 1 μl .

Los resultados obtenidos fueron altamente reproducibles, pero no se podía estimar de una manera confiable el volumen inyectado; por lo tanto la técnica sólo era útil para propósitos comparativos.

Otra posibilidad considerada fue la saturación en una corriente de nitrógeno con el solvente en estudio a temperatura controlada; ésta fue descartada porque: a) se requieren grandes volúmenes de solvente de alta pureza; b) involucra una gran complicación en el diagrama de flujos del instrumento; y c) siempre existe incertidumbre asociada con la eficiencia de cualquier saturador.

Se adoptó entonces un método de calibración que tomaba como referencia la masa total de solvente aplicado en la celda (W). Sea a_i el área bajo el pico generado por el pulso número i y n el número total de pulsos durante una corrida completa, es decir hasta que un nuevo pulso no produzca un pico de solvente. Como el volumen del "loop" es 1 cm^3 , a_i es el área producida por la masa de solvente evaporada durante $1/F_L$ min, donde F_L ($\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) es el caudal del gas a través del "loop". Entonces el producto $a_i \cdot F_L$ representa el área del pico que la masa de solvente que se evapora durante un minuto produciría si se pasara a través del FID, y el área bajo la curva $a_i F_L$ vs t , donde t es el tiempo transcurrido desde el comienzo de la corrida, representará el área A correspondiente a W g de solvente. Como el intervalo de tiempo Δt entre inyecciones se mantiene constante durante una corrida, A puede obtenerse por integración numérica como:

$$A = F_L \cdot \Delta t \left[\frac{a_1}{2} + \sum_{i=2}^n a_i \right] \quad (1)$$

donde a_1 es el área del pico producido por el primer pulso. La velocidad de evaporación (v) en el momento de la inyección del pulso número i durante una corrida dada vendrá dada por:

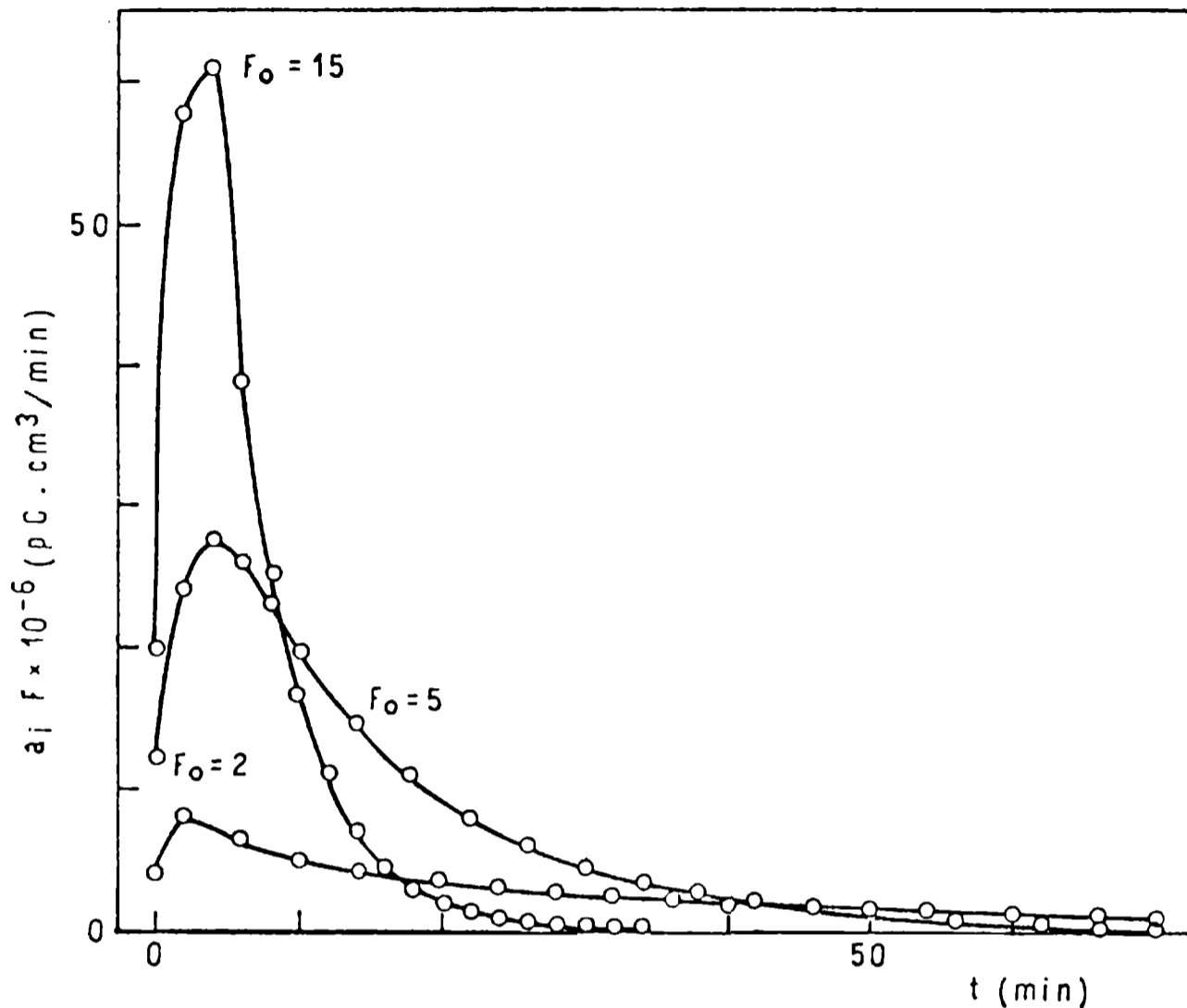


Fig. 3.- Gráfico de la cantidad $a_i.F$ (pC.cm³.min⁻¹) proporcional a la velocidad de evaporación, en función del tiempo de corrida t (min), para varios valores de caudal de gas de salida F (cm³/min) para n-hexano

$$v = \left\{ \frac{W.F_l}{A} \right\} a_i = \left\{ \frac{W}{\Delta t \left(a_1/2 + \sum_{i=2}^n a_i \right)} \right\} a_i \quad (2)$$

La cantidad F_l puede obtenerse a partir de F_o , es decir el caudal de gas en la salida de la línea (punto b, Fig. 2), mediante el uso de la ecuación:

$$F_l = \left(\frac{p_o}{p_l} \right) \left(\frac{T_l}{T_o} \right) F_o \quad (3)$$

donde p_o y T_o son la presión y la temperatura en el punto b, y p_l y T_l son los correspondientes valores en el "loop". Experimentalmente se encontró que las diferencias entre p_l y p_o eran menores que 0,1 % para $F_o = 5$ cm³.min⁻¹ y de alrededor de 0,5 % para $F_o = 40$ cm³.min⁻¹; la relación de temperaturas T_l/T_o se man-

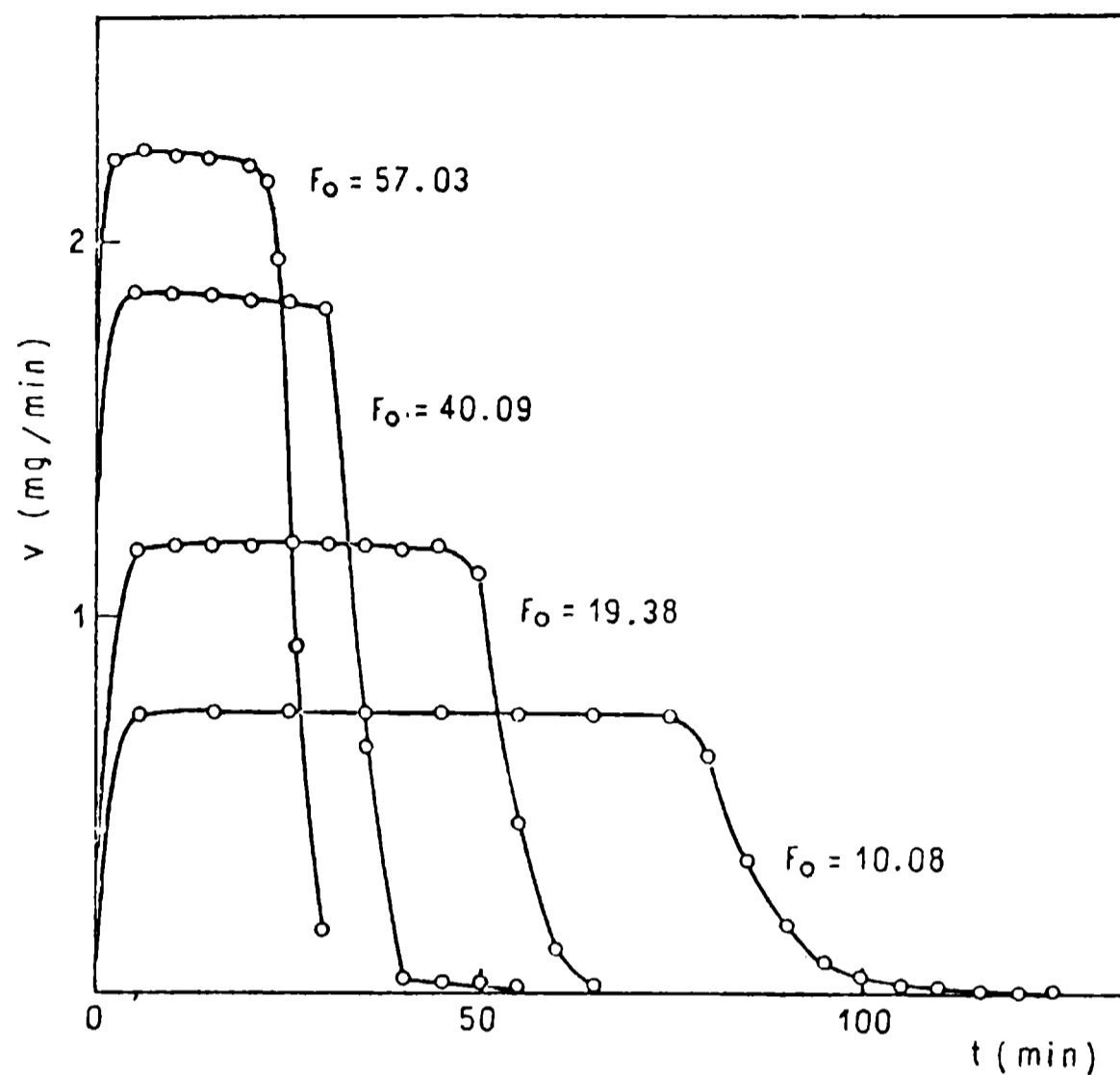


Fig. 4.- Gráfico de la velocidad de evaporación v (mg/min) de n-octano en función del tiempo de corrida t (min) para varios valores de caudal F_o ($\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$)

tuvo constante en todas las corridas. De cualquier manera, no es necesario conocer F_ℓ para calcular v usando la ecuación (2).

RESULTADOS Y DISCUSION

Los primeros experimentos, realizados utilizando como solvente n-hexano, mostraron un abrupto incremento en el área de los picos correspondientes a los primeros dos o tres pulsos, seguidos de una caída casi exponencial; no se obtenía una región de picos de área constante, aún a caudales tan bajos como $2 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. Bajo estas circunstancias no era posible calcular la velocidad de evaporación por medio de la ecuación (2) y por esa razón en la Fig. 3 se ha graficado la cantidad $a_i F_o$ proporcional a la velocidad de

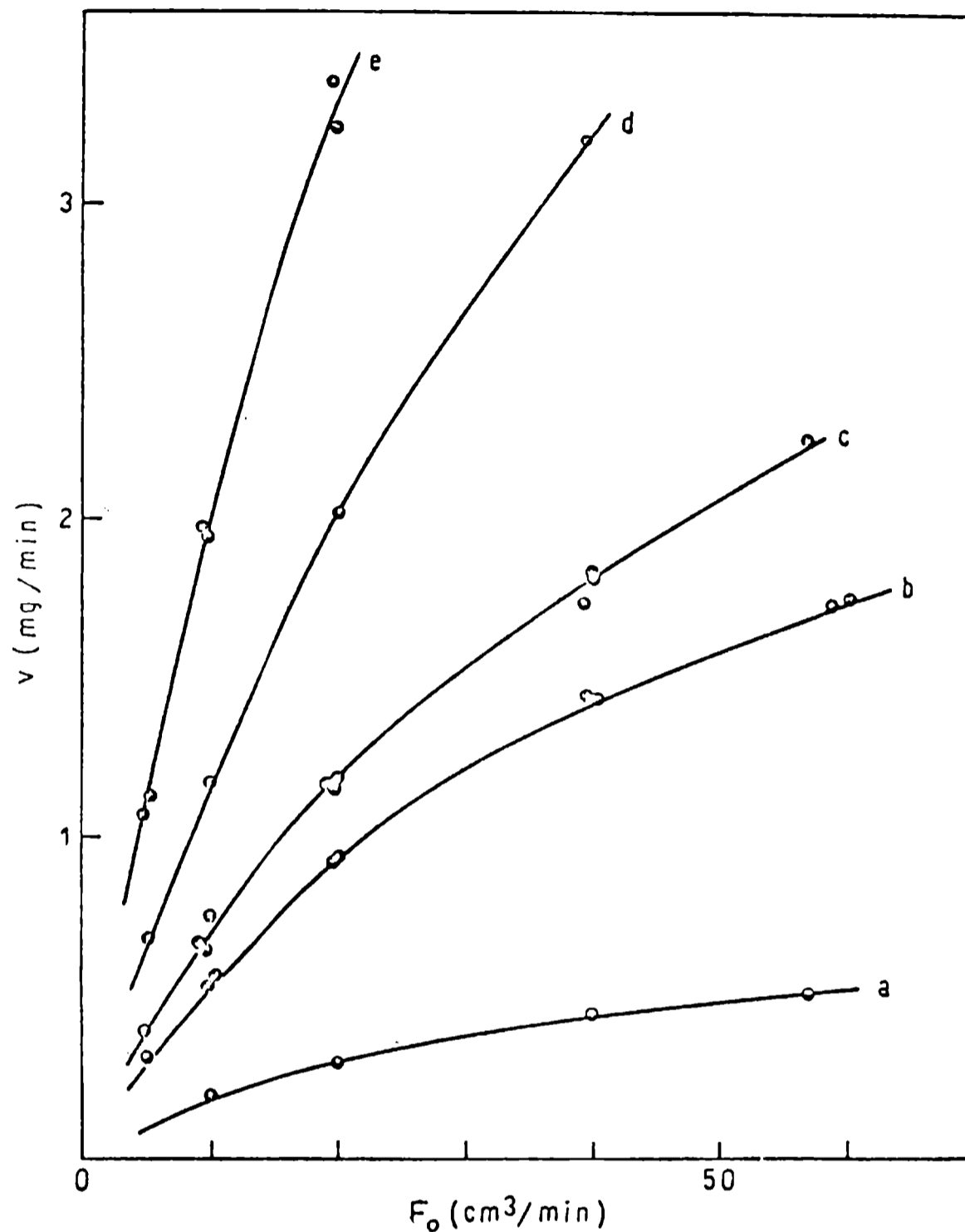


Fig. 5.- Gráfico de la velocidad de evaporación v (mg/min) para varios solventes en función del caudal F_0 (cm³.min⁻¹): a) ciclohexanona; b) acetato de butilo; c) n-octano; d) tolueno; e) n-heptano

evaporación del solvente, en función del tiempo de corrida, para varios valores de F_0 . La velocidad de evaporación del n-hexano es demasiado alta para ser medida por este método.

Los resultados experimentales obtenidos con n-octano se han representado en la Fig. 4. En este caso se alcanza rápidamente un estado estacionario, permaneciendo la señal constante por un perfo-

do cuya longitud disminuye a medida que el caudal de gas aumenta. En las etapas finales del secado se observa una caída gradual en la velocidad, obviamente como resultado de la retención del solvente en los poros del papel. Para los propósitos del presente trabajo, el valor alcanzado en el "plateau" se considerará la velocidad de evaporación de un soluto dado en las condiciones especificadas.

Para extender el alcance del método, también se estudiaron solventes cuyas volatilidades son intermedias entre las del n-hexano y n-octano. De acuerdo con las tablas publicadas por la Shell Chemical Co.⁶ el n-hexano se evapora a una velocidad 1,8 veces mayor que el ciclohexano; experimentos realizados con este solvente mostraban "plateaus" de 20 y 10 minutos de longitud, a caudales de 5 y 10 $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, respectivamente. Como durante una corrida de 10 minutos se pueden inyectar hasta 5 ó 10 muestras de vapor, ocurre que los solventes cuyas volatilidades sean similares a la del ciclohexano (o tal vez un poco más altas) determinarán el límite superior de volatilidad de este método.

Se llevaron a cabo una serie de experimentos con el objeto de determinar la importancia del enfriamiento por evaporación. Dos termocuplas de cobre-constantan fueron introducidas en la celda; una se insertó en el disco de papel y la otra se situó 1,5 cm por encima de él, en la corriente de gas. Ambas termocuplas tenían un alambre común y la FEM generada fue medida con un voltímetro digital Hewlett-Packard 3456A. Cuando se usó n-hexano como solvente se detectaron diferencias de temperatura tan altas como 5°C , con un caudal de gas de $40 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$; con n-octano, por el contrario, la señal no superó el ruido del instrumento, aún a caudales tan altos como $60 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. Se ve entonces que el efecto de enfriamiento es realmente pequeño para los solventes que se evaporan alcanzando condiciones estacionarias, y que las velocidades de evaporación medidas pueden ser referidas a la temperatura de la celda.

En la Fig. 5 se ha graficado la velocidad de evaporación de un grupo de solventes, en función del caudal de gas en la salida. Algunos de los puntos experimentales para estos solventes, particularmente para n-octano y acetato de n-butilo, corresponden a corridas realizadas con intervalos de varias semanas entre sí y bajo diferentes condiciones del FID. A pesar de esto la reproducibilidad del método es muy buena. La dependencia de la velocidad de evaporación con el caudal puede describirse con ecuaciones del tipo de $v = k_1 \cdot F^{k_2}$, donde k_2 varía entre 0,6 y 0,8. Yoshida⁵, trabajando con caudales de gas apreciablemente más altos, encontró una relación lineal entre v y F_0 . Las correlaciones de ingeniería química⁷ predicen que k_2 es igual a 0,5 para caudales bajos y a 0,8 para caudales altos. Sin embargo estas correlaciones tienen escaso valor para un disco como el utilizado en estas experiencias y para la región de número de Reynolds que abarcan los experimentos realizados por los autores.

Como las velocidades de evaporación son muy sensibles a los

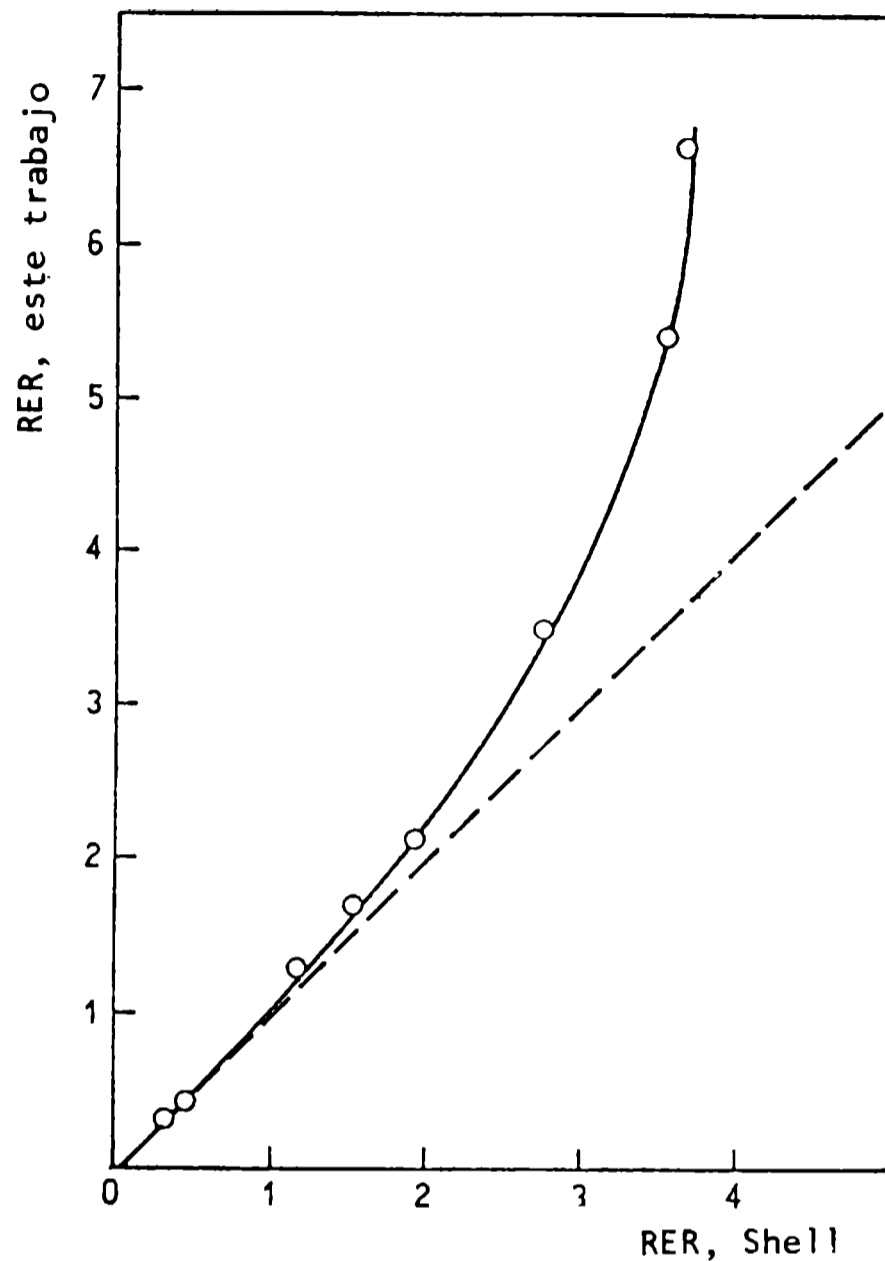


Fig. 6.- Gráfico de los valores RER en base a masas, medidos en este trabajo vs los correspondientes valores que aparecen en la referencia⁸

cambios en las condiciones de medición, lo más usual es tabular la velocidad de evaporación de cada solvente en relación con la del acetato de n-butilo medida con el mismo instrumento y bajo idénticas condiciones. En la Tabla I se han reunido los valores de velocidad de evaporación relativa (RER) obtenidos en el presente trabajo a varios caudales de gas; para un solvente dado los valores difieren en menos del 5 % y no siguen ninguna tendencia definida. También se han incluido los valores de RER en función de masas calculados por Rocklin⁸ a partir de los valores de RER en función de volúmenes publicados por la Shell Chemical Co.⁶. La Fig. 6 es un gráfico del valor medio de las RER obtenidas en este trabajo, en función de los correspondientes valores medidos con el Shell Thin Film Evaporometer. Ambos juegos de datos coinciden

TABLA I

VELOCIDADES DE EVAPORACION RELATIVAS EN BASE A MASAS, A VARIOS CAUDALES DE GAS

	Caudal ($\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$)						Referencia ⁸
	5	10	20	40	60		
Ciclohexano.....	6,67	6,48	6,80			3,65	
Metil-etil cetona....	5,43	5,38				3,53	
n-Heptano.....	3,59	3,46	3,49			2,75	
Tolueno.....	2,18	2,14	2,18	2,23		1,93	
Metil-isobutil cetona		1,65	1,74	1,74		1,51	
n-Octano.....	1,22	1,30	1,28	1,28	1,28	1,15	
Acetato de n-butilo..	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	
n-Butanol.....			0,42	0,43		0,41	
n-Nonano.....			0,47	0,45		--	
Ciclohexanona.....		0,33	0,32	0,31	0,29	0,32	

para bajos valores de RER, pero se van haciendo cada vez más divergentes a medida que la volatilidad del solvente aumenta. Este efecto puede explicarse por el intenso enfriamiento por evaporación que sufren los solventes en el instrumento desarrollado por Shell; en consecuencia, sus datos corresponden a velocidades de evaporación medidas a temperaturas inciertas y marcadamente menores que 25°C.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido patrocinado por el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y por la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CIC).

REFERENCIAS

- (1) Kornum, O.- J. Oil Col. Chem. Assoc., 63, 103 (1980).
- (2) Curtis, R. J., Scheibli, J. R., Bradley, T. F.- Anal. Chem., 22, 538 (1950).
- (3) Saary, Z., Goff, P. L.- J. Paint Technol., 45, 45 (1973).
- (4) Rocklin, A. L., Bonner, D. C.- J. Coat Technol., 52, 27 (1980).
- (5) Yoshida, T., Prog. Org. Coat., 1, 73 (1972).
- (6) Shell Chemical Co.- Solvent Properties Chart, SC: 48-75 (1975).
- (7) Geankoplis, C. J.- Transport Processes and Unit Operations. Allyn and Bacon, New York, Capítulos 3 y 7 (1975).
- (8) Rocklin, A. L.- J. Coat Technol., 48, 45 (1976).

**EFICIENCIA TOXICA DE PINTURAS ANTIINCRUSTANTES
DE TIPO ALTO ESPESOR BASADAS EN LIGANTES SOLUBLES**

B. del Amo*, C.A. Giúdice y V. Rascio*****

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

SUMMARY*

The antifouling paint represents the least reliable variable in any scheme for the protection of ships hulls. Due to its very complex formulation, it is very difficult to carry out a satisfactory quality control on those paints at the laboratory. The most convenient procedure to establish the practical performance is by exposure of painted panels on experimental rafts. This method has the disadvantage of the long period of time required to obtain a conclusion related to the bioactivity of the product. Furthermore, the permanent change in the conditions of the marine environment (pH variation, different fouling organisms, modification of the settlement periods) may influence the anticipated results based on formulation characteristics.

An increase of the useful life of antifouling paints could be attained with higher dry film thicknesses. It is possible to reach these thicknesses with several coats of a conventional paint or with one or two coats of a thixotropic product, with lesser application cost and reducing the dry docking period.

The main objective of the present paper was to establish the raft test behaviour of high build antifouling paints prepared with binders based on WW rosin (gum rosin) and grade 10 chlorinated rubber, using a castor oil gel as thixotropic agent.

Variables under analysis were: rosin/chlorinated rubber ratio, binder, toxicant and thixotropic agent content, dry film thickness and dispersion time of the toxicant.

Samples preparation was achieved on laboratory scale, using a ball mill of 3.3 liters jars, under controlled operation conditions. Afterwards the rheological agent was added to the paints as a gel, employing a high speed disperser and selecting a work temperature of 40-45°C.

Paints were applied on steel sandblasted plates, using a high resistant anticorrosive paint as primer. Antifouling paints were applied by an airless spray equipment, and obtaining 60-80 and 120-140 µm dry film thicknesses. Drying time of the last coat prior to immersion was 24 hours; the plates were placed vertically on the raft frames and immersed at Puerto Belgrano (38°58' S; 62°06' W), an area whose hydrological and biological conditions were previously studied.

Fouling fixation after different periods of time was evaluated employing a scale which ranges from 0 (film without settlement, 100 % effectiveness) to 5 (film completely fouled, 0 % effectiveness). After 25 months value 1 (little or rare, 80 % of effectiveness) was considered the maximum acceptable limit for a good anti-

fouling paint.

The values obtained were statistically treated using a factorial design $3 \times 2 \times 2 \times 2 \times 2 \times 2$ (48 samples painted with two thicknesses). Each combination included replicas.

As a consequence of the statistical study, it is concluded that in order to reach the best bioactivity after 25 months immersion at Puerto Belgrano, in a raft test, it is necessary to take into account that the dry film thickness 120-140 μm , the WW rosin/grade 10 chlorinated rubber ratio 2/1 w/w, the toxicant dispersion time of 3 hours and the binder content 64.0 % (v/v) led to the most efficient coat.

Referring toxicant content, the most efficient coatings were those prepared with the highest toxicant content (15.2 % v/v), and concerning thixotropic additive, the most satisfactory level must be chosen according to the rheological properties required for the paint, since the influence on bioactivity of this effect was not significant in the considered levels.

* del Amo, B., Giúdice, C. A. & Rascio, V.- Toxic efficiency of high-build antifouling paints based on soluble binders. CIDEPINT-Anales, 263-278 (1987).

INTRODUCCION

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

Los ensayos de pinturas antiincrustantes se realizan habitualmente en balsas experimentales. Sin embargo la realidad indica que la optimización de las propiedades tóxicas debe realizarse necesariamente en una segunda etapa, aplicando los productos citados sobre el casco de embarcaciones de distintas características operativas.

En ambos tipos de ensayos, inspecciones periódicas de las superficies pintadas permiten observar las modificaciones que se producen en la película durante la inmersión y, fundamentalmente, comprobar si impide o no la fijación de "fouling".

El conocimiento de las características del medio, tanto hidrológicas como biológicas, es muy importante, pues aporta información fundamental para el juzgamiento del producto en experimentación.

En trabajos previos los autores han propuesto formulaciones de pinturas antiincrustantes basadas en resina colofonia WW y caucho clorado que evidenciaron satisfactorio comportamiento al cabo de 24-26 meses en servicio¹⁻².

Se observó también que productos basados en ligantes de alta velocidad de disolución y aplicados con un espesor de 60-80 μm de película seca resultaron muy confiables durante un período de hasta 12 meses, pero después de ese lapso se registró en los paneles una importante fijación de organismos, debido al agotamiento de la película en las zonas de mayor exigencia hidrodinámica de flujo.

Lo anteriormente mencionado permitiría establecer que pinturas de mayor vida útil y de alta confiabilidad podrían lograrse aplicando altos espesores de película seca (120-150 μm). Esto puede obtenerse con un mayor número de manos de una pintura convencional (método antieconómico pues incrementa el costo de mano de obra y en algunos casos el lucro cesante) o bien seleccionando una pintura con adecuadas propiedades reológicas, que permita alcanzar el citado espesor final con menor número de capas³⁻⁴.

El objetivo del presente trabajo fue establecer en ensayos en balsa el comportamiento de pinturas antiincrustantes tipo alto espesor, preparadas con ligantes a base de resina colofonia WW y caucho clorado grado 10, y empleando un gel de castor oil como aditivo reo-

TABLA I
COMPOSICION DE LAS PINTURAS ANTIINCRUSTANTES (% en volumen)

Pintura.....	1	2	3	4	5	6
Oxido cuproso.....	9,8	15,2	9,8	15,2	9,8	15,2
Oxido de cinc.....	1,0	1,5	1,0	1,5	1,0	1,5
Carbonato de calcio...	38,7	32,8	31,3	25,4	25,0	19,1
Resina colofonia WW...	32,0	32,0	36,7	36,7	40,7	40,7
Caucho clorado grado 10	10,8	10,8	12,4	12,4	13,8	13,8
Parafina clorada 42 %.	7,5	7,5	8,6	8,6	9,5	9,5
Aditivos.....	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2

	7	8	9	10	11	12
Oxido cuproso.....	9,8	15,2	9,8	15,2	9,8	15,2
Oxido de cinc.....	1,0	1,5	1,0	1,5	1,0	1,5
Carbonato de calcio...	38,7	32,8	31,3	25,4	25,0	19,1
Resina colofonia WW...	23,5	23,5	26,9	26,9	29,9	29,9
Caucho clorado grado 10	15,9	15,9	18,2	18,2	20,2	20,2
Parafina clorada 42 %.	10,9	10,9	12,6	12,6	13,9	13,9
Aditivos.....	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2

lógico.

VARIABLES ESTUDIADAS

La composición de las pinturas experimentales se indica en la Tabla I. Las variables consideradas fueron las siguientes:

a) *Relación resina colofonia/caucho clorado*. Para lograr ligantes con diferente velocidad de disolución en agua de mar se seleccionaron las relaciones 2/1 y 1/1 en peso de los componentes citados; la primera de ellas corresponde a la mayor velocidad de disolución.

b) *Contenido de ligante*. Para cada relación resina/plastificante se seleccionaron tres contenidos porcentuales de ligante: 50,3, 57,7 y 64,0, expresados en volumen sobre sólidos totales.

c) *Contenido de tóxico*. Se empleó óxido cuproso rojo como tóxico fundamental, en dos concentraciones: 9,8 y 15,2 % en volumen. Como complemento se utilizó óxido de cinc.

d) *Contenido de agente gelante*. Se empleó "castor oil", el que fue incorporado a la pintura en forma de gel luego de finalizada la dispersión de los pigmentos. El gel se obtuvo activando el aditivo (15 % en peso) en xileno por aplicación de un esfuerzo de corte (temperatura 40-45°C) hasta alcanzar una estructura coloidal estable. Las pinturas se formularon con un contenido de 1,3 y 2,6 % en peso de gel, sobre sólidos de la pintura.

e) *Tiempo de dispersión del tóxico*. El grupo carboxilo del ácido abiético, principal componente de la colofonia, es el responsable de la reacción de neutralización con cationes divalentes, formando resinatos con menor velocidad de disolución que la resina original⁶⁻⁸. Debido a que la reacción citada tiene lugar con el cobre cúprico formado durante la dispersión del tóxico⁹, se seleccionaron dos tiempos para dicha operación: 3 y 4 horas.

f) *Espesor de película*. La diferente velocidad de disolución de las muestras estudiadas, dependiente fundamentalmente de la composición y contenido de ligante, trae como consecuencia una distinta reducción del espesor de película durante la inmersión. En función de lo anteriormente expresado, se ajustó la viscosidad de las muestras⁵ a fin de obtener dos espesores de película, 60-80 y 120-140 µm con cada una de las muestras.

PARTE EXPERIMENTAL

La preparación de las muestras se realizó en escala de labo-

TABLA II
FIJACION DE "FOULING" LUEGO DE 25 MESES DE INMERSION *

1. MUESTRAS CON 1 % DE ADITIVO GELANTE

	1	2	3	4	5	6
Pintura.....						
Esesor de película seca, 60-80 µm:						
3 horas de dispersión.....	0 1-2	0 0	2-3 1-2	2-3 1	3-4 4	4-5 3
4 horas de dispersión.....	4 2-3	2-3 3	1 2-3	0-1 1-2	0 1-2	0 0
Esesor de película seca, 120-140 µm:						
3 horas de dispersión.....	0 1-2	0 0-1	0-1 0	0 0	0 0	0 0
4 horas de dispersión.....	3 4-5	2-3 2-3	2-3 1	2 0-1	0 1	0 0-1
Pintura.....	7	8	9	10	11	12
Esesor de película seca, 60-80 µm:						
3 horas de dispersión.....	3 4-5	4 2-3	2-3 2	2-3 1	0-1 2	0 1-2
4 horas de dispersión.....	5 5	3-4 5	3 4-5	4 2-3	2-3 3	2 2-3
Esesor de película seca, 120-140 µm:						
3 horas de dispersión.....	3 4	4 2-3	3 2-3	2-3 4	0 2	0 1
4 horas de dispersión.....	5 3-4	3-4 5	2-3 4	3-4 2-3	2-3 1-2	1 2-3

2. MUESTRAS CON 2 % DE ADITIVO GELANTE

	1	2	3	4	5	6
Pintura.....						
Esesor de película seca, 60-80 µm:						
3 horas de dispersión.....	0	0	1	1	4-5	3-4
	2	0-1	2-3	2-3	3	4-5
4 horas de dispersión.....	4	3-4	1	1-2	0	0
	2-3	2-3	2	0-1	1	0-1
Esesor de película seca, 120-140 µm:						
3 horas de dispersión.....	1-2	0	0-1	0	0	0
	0	1	0	0	0	1
4 horas de dispersión.....	4-5	2	1	0-1	1	0
	2-3	2-3	2-3	2	0	0
Pintura.....	7	8	9	10	11	12
Esesor de película seca, 60-80 µm:						
3 horas de dispersión.....	4-5	2-3	1-2	2	0-1	0
	3	4	2-3	1-2	2-3	2
4 horas de dispersión.....	4-5	3-4	3-4	3-4	2-3	2-3
	5	4-5	4-5	2-3	2-3	2
Esesor de película seca, 120-140 µm:						
3 horas de dispersión.....	3	2-3	2-3	2-3	1-2	1
	4-5	4	2-3	4	0	0
4 horas de dispersión.....	5	3-4	2-3	4	1-2	1
	4	5	4-5	2-3	2-3	2

(*) Escala de fijación: 0, sin fijación (100 % de eficiencia); 1, poco (80 %); 2, escaso (60 %); 3, regular (40 %); 5, totalmente in-
crustado (0 %). Se han considerado valores intermedios, tanto en lo referente a fijación como a eficiencia.

ratorio empleando un molino de bolas con jarras de 3,3 litros de capacidad total. Las condiciones operativas del mismo fueron especialmente consideradas a fin de obtener una eficiente dispersión de los pigmentos¹⁰.

Luego de finalizada dicha operación, se incorporó a las muestras el gel de castor oil, empleando para ello una dispersora de alta velocidad y seleccionando una temperatura de trabajo de 40-45°C. De cada pintura se preparó un duplicado.

A fin de establecer el comportamiento tóxico de las pinturas durante su inmersión en agua de mar, las mismas fueron ensayadas durante 25 meses en una balsa experimental fondeada en la Base Naval Puerto Belgrano (38°54' S; 62°06' W), área de características hidrológicas y biológicas conocidas por trabajos previos¹¹⁻¹².

El sustrato metálico estuvo constituido por acero SAE 1010, el que fue arenado al grado ASa 2^{1/2} (especificación SIS 05 59 00/67, con una rugosidad máxima de 40 µm. Luego los paneles fueron protegidos con una pintura anticorrosiva en cuya formulación se empleó tetroxicromato de cinc como pigmento inhibidor, dispersado en un ligante de caucho clorado/barniz fenólico (relación 1/1 en peso). Luego de la aplicación se alcanzó un espesor, para esta pintura de base, de 150-180 µm. Sobre ella se aplicaron las diversas pinturas antiincrustantes, con un equipo de pulverización sin aire comprimido, lográndose para las distintas muestras espesores de 60-80 y 120-140 µm, como ya se mencionó. El tiempo de secado de las diferentes capas entre sí y el de la última capa antes de la inmersión fue de 24 horas.

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

La evaluación de la bioactividad de las pinturas se realizó empleando la escala mencionada al pie de la Tabla II, donde el valor 0 corresponde a la superficie sin fijación (100 % de eficiencia de la pintura antiincrustante) y 5 a la superficie completamente incrustada (0 % de eficiencia). El valor 1 (poca fijación, 80 % de eficiencia) es el límite máximo aceptado por los autores como compatible con una buena protección.

Los resultados correspondientes a 25 meses de inmersión se presentan en la Tabla II. Los valores obtenidos fueron estadísticamente tratados empleando el diseño factorial 3 x 2 x 2 x 2 x 2 (48 muestras pintadas con dos espesores). Cada combinación, como ya se dijo, incluyó réplicas¹³⁻¹⁵.

Las variables estudiadas, relación resina colofonia/caucho clorado (R), contenido de ligante (L), contenido de tóxico (C), conte-

nido de aditivo (A), espesor de película (E) y tiempo de dispersión del tóxico (T), corresponden a los efectos principales del tratamiento estadístico.

Los resultados de la fijación de "fouling" indicados en la Tabla II fueron expresados, a los fines del cálculo, en términos de eficiencia, restándole el valor 50 (aproximadamente la eficiencia promedio) a cada uno de ellos.

Posteriormente se calcularon la suma de los cuadrados, los grados de libertad y la varianza estimada de cada efecto. El valor de F (Tabla III), correspondiente a la relación entre la varianza de cada efecto y la varianza residual atribuible al error experimental ($F = 14830/259,8$ para 2 y 108 grados de libertad) permitió deducir que la interacción de tercer orden ERLT es significativa al nivel 0,5 %.

Dado que la interacción de tercer orden ERLT es significativa, también lo son ELT, ERL, ERT y RLT (segundo orden), EL, ET, RT, LT y ER (primer orden) y E, R, L y T (efectos principales). Lo anteriormente mencionado fue también demostrado por la prueba F.

El estudio estadístico permitió concluir que a fin de alcanzar la mejor bioactividad durante 25 meses de inmersión en balsa experimental, en el área de Puerto Belgrano donde se realizó la experiencia, es conveniente seleccionar el espesor de película $E = 120-140 \mu\text{m}$, la relación resina colofonia/caucho clorado $R = 2/1$ en peso, el contenido de ligante $L = 64 \%$ y un tiempo de dispersión del óxido cuproso $T = 3$ horas (los niveles de los efectos principales mencionados presentaron el valor medio más alto en la interacción de tercer orden ERLT, Tabla IV). Además es importante mencionar que una bioactividad similar se alcanzó con $L = 57,7 \%$, cuando se seleccionaron los citados niveles de los demás efectos que constituyen la interacción ERLT.

Similar conclusión se alcanzó cuando se analizaron las interacciones de segundo y de primer orden y los efectos principales.

Con respecto al contenido de óxido cuproso (efecto principal C), es importante mencionar que la influencia de esta variable sobre la bioactividad fue significativa, dado que la prueba de F dio un resultado positivo ($F = 3588,0/259,8$ para 1 y 108 grados de libertad, significativo al 0,1 %). Considerando los valores medios (Tabla V) se concluye que las pinturas antiincrustantes más eficientes fueron aquellas preparadas con el mayor contenido de tóxico.

En lo referente al aditivo reológico, el nivel más satisfactorio de gel en la composición debe ser adoptado según las propiedades reológicas requeridas en cada caso particular, ya que la influencia de este efecto sobre la bioactividad no fue significativa.

TABLA III. ANALISIS DE LA VARIANCIA

Naturaleza del efecto	Fuente	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Variancia estimada	Prueba de F
Efecto principal	A	1	1	1,0	
	T	12192	1	12192,0	46,9
	E	5742	1	5742,0	22,1
	R	34938	1	34938,0	134,5
	L	30064	2	15032,0	57,8
	C	3588	1	3588,0	13,8
Interacción entre pares de efectos	EL	4447	2	2223,5	8,6
	EC	13	1	13,0	
	ET	2776	1	2776,0	10,7
	RA	4	1	4,0	
	LA	13	2	6,5	
	CA	25	1	25,0	
	TA	42	1	42,0	
	EA	0	1	0,0	
	RL	10651	2	5325,5	20,5
	RC	26	1	26,0	
	LC	294	2	147,0	
	RT	2480	1	2480,0	9,5
	LT	11878	2	5939,0	22,8
	CT	151	1	151,0	
ER	2067	1	2067,0	8,0	
Interacción entre tres efectos	ERA	14	1	14,0	
	ELA	39	2	19,5	
	ECA	14	1	14,0	
	ETA	5	1	5,0	
	LCA	21	2	10,5	
	RTA	26	1	26,0	
	LTA	116	2	58,0	
	CTA	26	1	26,0	
	ECT	4	1	4,0	
	ELT	2732	2	1366,0	5,2
	RLA	22	2	11,0	
	RCA	42	1	42,0	
	ERL	1747	2	873,5	3,4
	ERC	42	1	42,0	
	ELC	8	2	4,0	
	ERT	5104	1	5104,0	19,6
	RLC	257	2	128,5	
	RCT	274	1	274,0	
RLT	15590	2	7795,0	30,0	
LCT	26	2	13,0		

TABLA III (cont.)

Naturaleza del efecto	Fuente	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Variancia estimada	Prueba de F
Interacción entre cuatro efectos	ELTA	3	2	1,5	
	ECTA	25	1	25,0	
	ERTA	63	1	63,0	
	LCTA	12	2	6,0	
	ERCA	4	1	4,0	
	ERLA	101	2	50,5	
	ELCA	5	2	2,5	
	ELCT	209	2	104,5	
	RLTA	7	2	3,5	
	RLCA	4	2	2,0	
	RCTA	5	1	5,0	
	RLCT	41	2	20,5	
	ERCT	190	1	190,0	
	ERLC	116	2	58,0	
ERLT	2966	2	1483,0	5,7	
Interacción entre cinco efectos	ERCTA	12	1	12,0	
	ELCTA	66	2	33,0	
	ERLCA	28	2	14,0	
	ERLTA	7	2	3,5	
	ERLCT	174	2	87,0	
	RLCTA	21	2	10,5	
Interacción entre seis efectos	ERLCTA	2	2	1,0	
Replica	Residual	27750	95	292,2	
Resíduo mejorado		12	1		
		66	2		
		28	2		
		7	2		
		174	2		
		21	2		
		2	2		
	27750	95			
	Total	28060	108	259,8	

TABLA IV
VALORES PRINCIPALES DE LA INTERACCION DE TERCER ORDEN ERLT*

		E ₁			E ₂		
		R1	R2		R2		
		L1	L2	L3	L1	L2	L3
T ₁	320	110 - 210	- 160	90 220	310	380 380	- 150 50 290
T ₂	- 90	190 340	- 320 - 160	10	- 80	160 350	- 290 - 120 110

* Clave de la Tabla: E₁ = 60-80 μm; E₂ = 120-140 μm; R₁ = relación 2/1; R₂ = relación 1/1;
L₁ = 50,3 %; L₂ = 57,7 %; L₃ = 64,0 %

TABLA V
VALORES MEDIOS DEL EFECTO C*

C1	C2
450	1280

* Clave de la Tabla: C₁ = 9,8 %; C₂ = 15,2 %

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Departamento Talleres Generales y al Laboratorio de la Base Naval Puerto Belgrano por el apoyo prestado durante la realización de las experiencias, y a la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CIC), al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), a la Secretaría de Ciencia y Tecnología (SECYT) y al Servicio Naval de Investigación y Desarrollo (SENID) por su contribución a la financiación.

REFERENCIAS

- (1) del Amo, B., Giúdice, C. A., Rascio, V.- Proc. 6th Internat. Congress on Marine Corrosion and Fouling, Athens, Greece, II Marine Biology, 283 (1984).
- (2) Giúdice, C. A., del Amo, B., Rascio, V., Sindoni, O.- J. of Coat. Technol., 58 (733), 45 (1986).
- (3) Patton, T. C.- J. of Paint Technol., 40 (522), 301 (1968).
- (4) Grandou, P., Pastour, P.- Peintures et Vernis, Germann, Paris (1966).
- (5) Beegerman, H. L., Bergren, D. A.- J. Paint Technol., 38 (492), 9 (1966).
- (6) De la Court, F. H., De Vries, H. J.- J. Oil Col. Chem. Assoc., 56 (8), 388 (1973).
- (7) Partington, A., Dunn, P. F.- Paint Technology, 26 (6), 14 (1962).
- (8) Partington, A.- Paint Technology, 28 (8), 24 (1964).
- (9) Giúdice, C. A., del Amo, B., Benítez, J. C.- J. Oil Col. Chem. Assoc, 64 (1), 12 (1981).
- (10) del Amo, B., Giúdice, C. A., Rascio, V.- J. Coat Technol., 56 (720), 63 (1984).
- (11) Bastida, R. et al.- Corrosión y Protección, 8 (8-9), 11 (1977).
- (12) Bastida, R., Lichtschein, V.- Corrosión y Protección, 10 (3-4), 7 (1979).
- (13) Duckworth, W. E.- Statistical Techniques in Technological Research. Methue & Co., Ltd., London (1968).
- (14) Li, J. C. R.- Statistical Inference. Eduards Brothers Inc., Michigan (1964).

(¹⁵) Giúdice, C. A., del Amo, B.- Rev. Iberoam. de Corrosión y Protección, 17 (2), 141 (1986).

(05)
PINT
C37
2798

**Este ejemplar se terminó
de imprimir el día 20 de
mayo de 1986**

CIDEPINT
Centro de Investigación y Desarrollo
en Tecnología de Pinturas
C.A. UNICET
52 e/ 121 y 122 (1900) La Plata

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, níquelado).

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.