

EVALUACION DE LA RELACION $Cu^0/Cu_2O/CuO$ EN LAS
DIFERENTES ETAPAS DE PREPARACION DE UNA
PINTURA ANTIINCRUSTANTE*

ING. QUIM. CARLOS A. GIUDICE**, LIC. BEATRIZ DEL AMO
E ING. QUIM. JUAN C. BENITEZ

* Trabajo realizado con la contribución de los organismos patrocinantes.

** Responsable del Area Estudios en Planta Piloto del CIDEPINT.

SUMMARY*

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

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

In antifouling paints based on cuprous oxide, the chemical composition of the toxicant (purity in cuprous oxide) and the particle size distribution influence on the toxic efficiency. These characteristics are determined by the work conditions existing in electrolytic cuprous oxide elaboration.

The presence of Cu^{+2} ions generated in the cuprous oxide manufacture or during the preparation of the antifouling paint (dispersion and milling) or when the final product is stored, produces a reduction in the matrix solubility due to the formation of a substance which besides affects the paint bioactivity.

Appropriate analytical methods have been adapted in order to establish carefully the content of $\text{Cu}^0/\text{Cu}^{+1}/\text{Cu}^{+2}$ in the different stages above mentioned.

The pigment's composition is modified during the storage under the normal conditions employed in the paint industry and Cu^0 and Cu^{+2} content is increased with the consequent reduction of its richness in cuprous oxide. After ten days' storage the Cu^0 concentration reaches to 0.74 per cent, value which has no significance in paint formulation and does not affect its bioactivity. The cupric oxide increases to 4.53 per cent, showing that during the elaboration process the quantity of free abiestic acid in the formulation will be considerably reduced and the matrix solubility will be modified. The reduction of cuprous oxide content during the same time was of about 5 per cent, but this fact does not affect the paint toxicity since it has been demonstrated in previous works (paints with low toxicant content are equally effective).

It was possible to establish that the generation of Cu^{+2}

ions got up to significant values when the dispersion and milling of cuprous oxide was made in water, in a solvent mixture and in an oleoresinous binder. The Cu^0 and Cu^{+2} content in the paint also increased in function of the storage time.

The quantity of resin employed in the formation of the compound $(\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{O}_2)_2\text{Cu}$ was calculated for different milling and storing times under the assumption that the reaction is complete and in an stequiometric ratio. This reaction reduces significantly the free abiestic acid content, affecting the Rosin WW/plasticizer ratio and modifying the matrix solubility. Consequently the specific speed of toxicant dissolution is reduced.

In this work it has been demonstrated that it is necessary to control the different stages of the antifouling paints manufacture, when cuprous oxide and Rosin WW are used as raw materials.

The elaboration of these paints in ball mills in a pilot plant or industrial scale, starting from optimized formulations may be done studying the variables that take part in the change of scale or controlling the formation of cupric oxide and stopping the milling process when a predetermined value is reached. In this way it is possible to obtain antifouling paints with a similar bioactivity starting from the same formulation and using equipments with different size and also with different operative characteristics.

(*) Giudice, C. A., Del Amo, B. & Benítez, J. C.- Evaluation of $\text{Cu}^0/\text{Cu}^{+1}/\text{Cu}^{+2}$ ratio in the different stages of the antifouling paint preparation. CIDEPINT-ANALES, 253-275, 1980.

INTRODUCCION

Los sustratos sumergidos en agua de mar son rápidamente colonizados por especies bentónicas (incrustaciones biológicas o "fouling"), cuyo posterior crecimiento provoca, en el caso particular de las embarcaciones, inconvenientes en el desplazamiento al aumentar la fricción sobre el casco durante la navegación. Además, estos organismos deterioran la cubierta orgánica protectora y favorecen el ataque de la superficie metálica. Resulta imprescindible, en consecuencia, el empleo de pinturas anticorrosivas y antiincrustantes (1).

Estas últimas constituyen posiblemente la capa más importante del revestimiento protector, ya que si funcionan correctamente impiden la adherencia de los organismos citados durante lapsos prolongados.

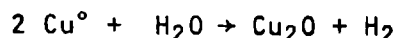
La película de pintura antiincrustante modifica permanentemente su composición en contacto con el agua de mar; normalmente se solubiliza tanto la matriz como el tóxico y este último es el que tiene acción letal sobre el "fouling". La solubilización de las pinturas antiincrustantes empleadas en nuestras experiencias se basa en la reacción del ácido abiético de la resina colofonia con el agua de mar (de pH 8,2, medio ligeramente alcalino). Dicha solubilidad se regula con la incorporación de un plastificante, habiéndose empleado en las formulaciones citadas un barniz fenólico (2).

El tóxico usado habitualmente es el óxido cuproso, pudiéndose emplear como refuerzo compuestos de cinc, de arsénico, de mercurio u organometálicos. El óxido cuproso tiene características tóxicas que han sido puestas en evidencia en experiencias previas (3, 4, 5, 6) y por su amplio espectro actúa sobre la mayor parte de los organismos del "fouling".

El mecanismo de disolución del óxido cuproso está basado en la formación de complejos solubles del tipo $(Cl_2Cu)^{-1}$ y $(Cl_3Cu)^{-2}$ (7). Su máxima acción letal se manifiesta en la zona adyacente a la película y decrece rápidamente o desaparece en zonas más alejadas.

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

La ecuación global que interpreta la reacción de formación del óxido cuproso es la siguiente:



El rendimiento de la operación depende entre otros parámetros de la densidad de corriente aplicada, temperatura, pH y concentración del electrolito empleado. Así, por ejemplo, la temperatura del baño influye en la pureza, en el tamaño de partícula y en el color del producto final. La densidad de corriente incide sobre el tamaño de los cristales y si no es la adecuada modifica la pureza, por formación de iones Cu^{+2} .

Como los procesos electrolíticos de obtención del pigmento pueden generar cantidades variables de Cu° y Cu^{+2} , es necesario ajustar adecuadamente las condiciones de trabajo para evitar la presencia de estos productos o reducir su cantidad. Además, debido a la facilidad con que el Cu^{+1} pasa a Cu^{+2} por dismutación o por oxidación en contacto con el aire, se hace necesaria la estabilización inmediatamente de finalizado el proceso de obtención, utilizando diferentes agentes inhibidores.

Para disponer de una pintura antiincrustante de eficiente bioactividad es necesario emplear una correcta formulación y controlar cada una de las diferentes etapas de elaboración. Es decir, que la tecnología de estos procesos adquiere significativa relevancia en el comportamiento final del producto.

La presencia de iones Cu^{+2} generados en la fabricación del óxido cuproso, durante la preparación de la pintura antiincrustante (dispersión y molienda) y en el almacenamiento posterior, disminuye la solubilidad del vehículo por la formación de una sustancia del tipo $(\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{O}_2)_2 \text{Cu}$.

Como consecuencia de lo expuesto precedentemente surgió la necesidad de establecer cuidadosamente el contenido de Cu° , Cu^{+1} y Cu^{+2} en las distintas etapas indicadas, para lo cual se procedió a adoptar técnicas analíticas de control. Las mismas se citan en el apéndice.

PARTE EXPERIMENTAL

1. Análisis del pigmento

Se tomó una muestra de óxido cuproso comercial, recientemente

T A B L A I

MODIFICACION DE LA COMPOSICION DEL PIGMENTO DURANTE EL ALMACENAMIENTO, g/100 g

Tiempo (días)	Cu°	Cu ₂ O	CuO	Cobre total, método químico	Cobre total, método electroquímico
1	0,03	99,84	0,04	88,74	88,72
2	0,13	99,13	0,53	88,60	88,68
3	0,21	98,38	1,30	88,63	88,63
4	0,30	97,75	1,51	88,17	88,58
5	0,38	96,74	2,25	88,10	88,54
6	0,47	96,16	2,65	88,00	88,50
8	0,61	95,20	3,63	88,07	88,41
10	0,74	94,16	4,53	87,99	88,32
15	1,02	92,41	6,09	87,96	88,09
30	1,43	88,98	8,78	87,47	87,42

preparado y estabilizado, se lavó con tolueno y alcohol etílico de 96° y se secó en estufa a 105-110°C; se dejó enfriar en desecador y se pesó. Se determinó así el contenido de material estabilizante que fue del orden de 12 por ciento en las diferentes partidas.

Con el objeto de establecer la eficiencia de la estabilización de la muestra empleada, la misma fue mantenida en depósito, en doble bolsa de polietileno herméticamente cerrada, empleando cloruro de calcio anhidro como agente deshidratante. La temperatura media ambiente osciló entre 20 y 25°C. En dicha muestra se evaluó, diariamente y durante un mes Cu^0 , Cu^{+1} , Cu^{+2} y cobre total, y este último valor se determinó también electrolíticamente. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 1.

2. Molienda del pigmento en diferentes medios; influencia del almacenamiento

El pigmento comercial empleado tiene la composición inicial (día 1) indicada en la tabla 1.

Se procedió a dispersar dicho pigmento en un molino de bolas de porcelana de 3,3 litros de capacidad total, con una velocidad de rotación de 59 rpm. La carga de bolas ocupó el 50 por ciento del volumen del recipiente, estando conformada por bolas esféricas de tres tamaños diferentes (19,0; 22,5 y 25,0 mm de diámetro, en relación 1:1:1 en peso). El espacio intersticial generado es de 41 por ciento (8).

La jarra se cargó, en todos los casos, con 810 g de óxido cuproso y 690 g de medio dispersante (agua destilada, mezcla de tolueno/aguarrás mineral o un ligante de tipo oleorresinoso).

La temperatura media de trabajo osciló entre 25 y 28°C y el tiempo de molienda se extendió hasta 150 horas.

Las determinaciones de Cu^0 , Cu^{+1} y Cu^{+2} fueron realizadas sobre el pigmento extraído de la pintura por sucesivos lavados con disolventes adecuados y centrifugado posterior. Los disolventes se reservaron para evaluar el contenido de Cu^{+1} y Cu^{+2} .

Con respecto a las experiencias de dispersión en los tres medios mencionados corresponde indicar lo siguiente:

a) El agua destilada se utilizó con el fin de obtener información preliminar con respecto a las investigaciones actualmente en desarrollo sobre formulaciones de pinturas antiincrustantes con vehículos tipo emulsión. En este caso se evaluó, inmediatamente después de finalizado el proceso, la influencia de los tiempos de molienda y de almacenamiento sobre la relación $\text{Cu}^0/\text{Cu}^{+1}/\text{Cu}^{+2}$.

b) La mezcla de tolueno/aguarrás mineral, en relación 1:1 en

peso, se utilizó teniendo en cuenta que es la empleada habitualmente en la formulación de las pinturas antiincrustantes de tipo oleorresinoso y que es conveniente, en consecuencia, contar con información sobre el comportamiento del óxido cuproso en ese medio. También en este caso se evaluó la influencia de los tiempos de molienda y estacionamiento en función de los distintos estados de oxidación del cobre.

c) El vehículo oleorresinoso utilizado como medio de dispersión tiene la composición que se menciona en la tabla II, y ha evidenciado proporcionar una matriz de solubilidad adecuada tanto en ensayos en balsa como en servicio. Se evaluaron las mismas variables anteriormente mencionadas, prolongándose el tiempo de molienda hasta 150 horas y el estacionamiento hasta 48 meses, utilizándose sólo pinturas con 3 horas de molienda.

T A B L A II

COMPOSICION DEL VEHICULO OLEORRESINOSO (g/100 g)

Resina colofonia (Rosin WW)*.....	39,1
Plastificante.....	13,1
Tolueno/aguarrás (1/1).....	47,8
* Contenido de ácido abiético.....	85,0

RESULTADOS OBTENIDOS

La mayor dificultad que tiene la elaboración de pinturas antiincrustantes, además de lograrse la obtención de una matriz de adecuada solubilidad y larga vida útil, es el hecho de no poder almacenar el óxido cuproso durante períodos prolongados sin que se produzca una alteración del mismo, a pesar de la estabilización que se efectúa al final del proceso electrolítico de obtención.

El análisis del pigmento (tabla I) realizado a las 24 horas de su obtención muestra que los contenidos de Cu^0 y CuO son pequeños y similares (0,03 y 0,04 por ciento, respectivamente); por otra parte el producto recién obtenido tiene una pureza de 99,84 por ciento. Esto demuestra que las condiciones de trabajo del pro-

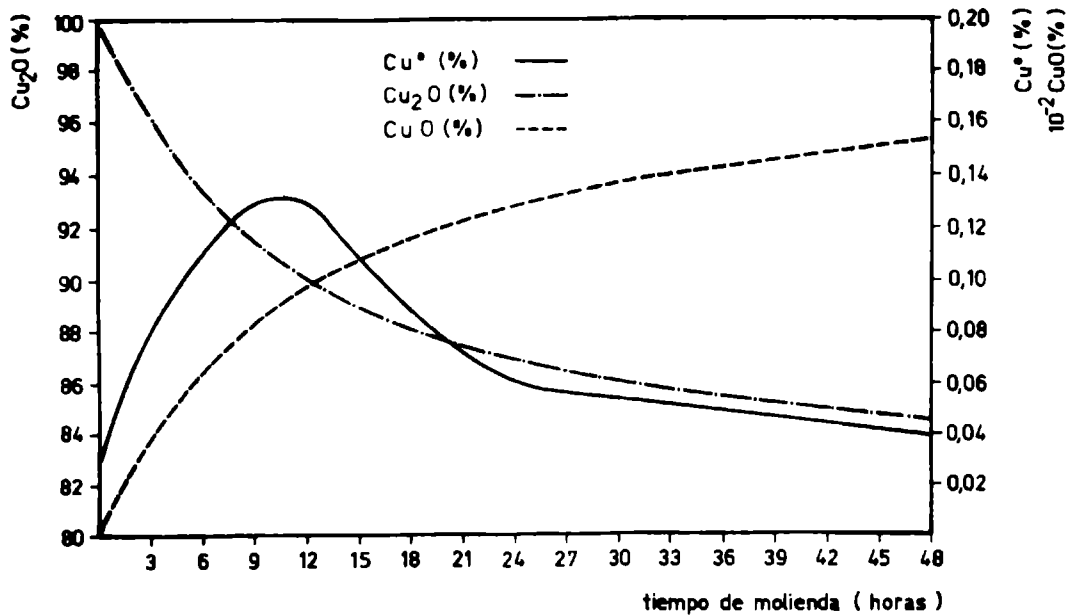


Fig. 1.- Composición del pigmento para diferentes tiempos de molienda (medio dispersante, agua destilada)

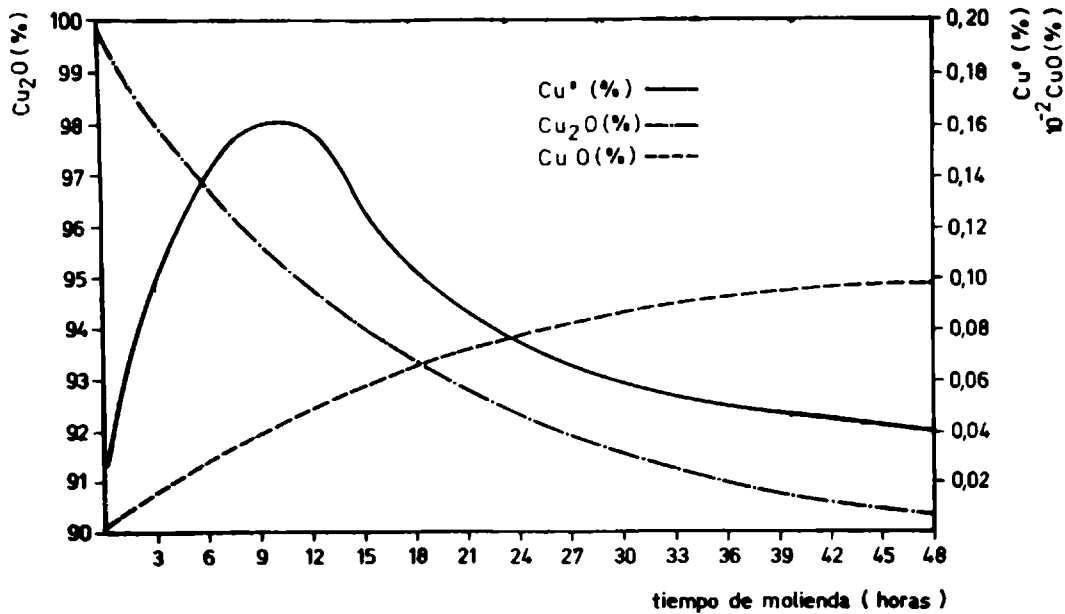


Fig. 2.- Composición del pigmento para diferentes tiempos de molienda (medio dispersante, mezcla de tolueno-aguarrás mineral)

ceso de electroobtención son las adecuadas.

La composición del pigmento durante el almacenamiento, en las condiciones anteriormente mencionadas, evoluciona hacia un mayor contenido de Cu^0 y Cu^{+2} . A los 10 días el Cu^0 alcanza una concentración de 0,74 por ciento, valor que en la composición de una pintura carece de relevancia. La disminución del Cu_2O en este tiempo excede el 5 por ciento con respecto al pigmento original; esta pérdida no modificaría la bioactividad de la pintura antiincrustante ya que formulaciones ensayadas, por ejemplo, con contenidos de óxido cuproso de 19 y 20 por ciento sobre la pintura mostraron igual eficiencia tóxica.

El contenido de CuO adquirió en este período un valor significativo (4,53 %) que fue creciendo con el tiempo de almacenamiento hasta alcanzar en 30 días un valor de 8,78 % el cual reducirá, en el proceso de elaboración de la pintura, la cantidad de ácido abiético presente, afectando considerablemente la solubilidad del vehículo. Para este último período los valores de Cu^0 y Cu_2O resultaron 1,43 y 88,98 por ciento, respectivamente.

Los resultados obtenidos muestran que la formación de ion cúprico va evolucionando a lo largo del tiempo, resultando siempre mayor que la de cobre metálico. Esto es ocasionado por la suma de los procesos de dismutación y oxidación del óxido cuproso por la acción del aire, fenómeno este último que adquiere mayor significación con el transcurso del tiempo.

Queda evidenciado, en consecuencia, que la estabilización para almacenamiento a que habitualmente se somete el pigmento no es satisfactoria.

Analizando los resultados obtenidos en los procesos de dispersión y molienda realizados en medio acuoso y en disolvente (sistemas con características fisicoquímicas diferentes), se encuentra que la evolución del óxido cuproso a sus otros estados de oxidación se produce, como era de esperar, en forma más significativa en el agua, para iguales tiempos de molienda. En ambos casos se observa que en las primeras horas ocurre una rápida reacción con generación de iones Cu^{+2} en forma directamente proporcional al tiempo de molienda. Así, por ejemplo, realizada la determinación en forma inmediata a la finalización del proceso de dispersión, el óxido cúprico generado alcanza, para 15 horas de molienda en agua destilada (fig. 1), un valor de 10,9 por ciento, mientras que con el empleo de tolueno/aguarrás como medio dispersante (fig. 2) llegó a 5,7 por ciento. Esta diferencia de comportamiento representa 91,2 por ciento de incremento en el óxido cúprico, tomando como referencia el medio tolueno/aguarrás. Para 48 horas de molienda el contenido de óxido cúprico es de 15,2 y 9,8 por ciento en agua y en el disolvente, respectivamente; la diferencia, si bien es mayor que en el caso anterior, porcentualmente disminuye, aunque alcanza, sin embargo, 55,1 por ciento. Esto último se fundamentaría en el ma-

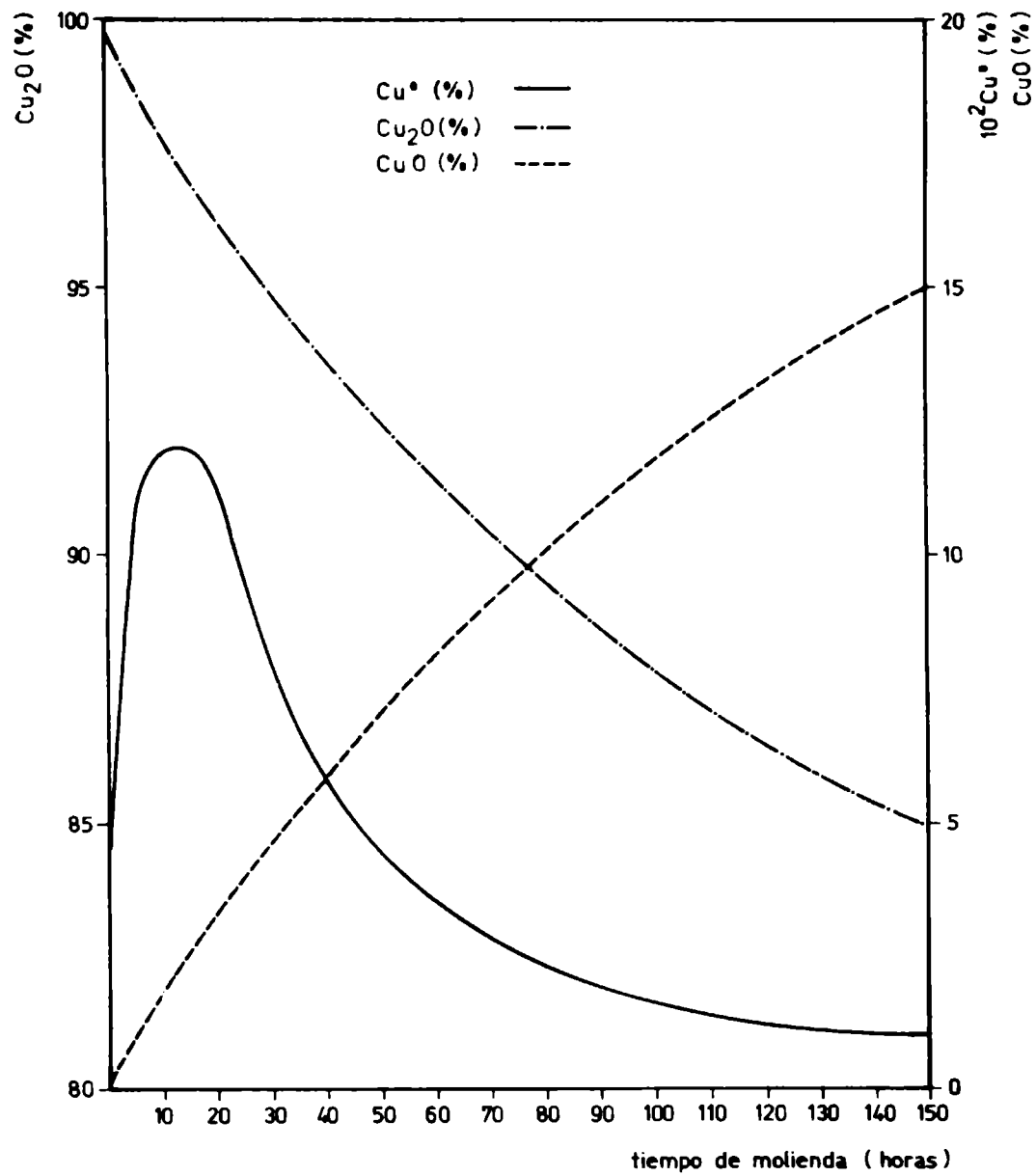


Fig. 3.- Composición del pigmento para diferentes tiempos de molienda (medio dispersante, vehículo oleorresinoso)

yor contenido de oxígeno disuelto en agua destilada con respecto a la mezcla tolueno-aguarrás, el cual luego de una rápida reacción inicial llegaría en ambos casos a niveles similares en el interior del molino.

Empleando el vehículo oleorresinoso como medio dispersante, el tiempo de molienda, también en este caso, tiene un efecto importante en la generación de Cu^{+2} .

La oxidación de Cu^{+1} durante la molienda puede ser debida a la reacción directa del oxígeno contenido en la jarra o bien a la presencia de otros componentes del vehículo. Sin embargo, la aparición de Cu^{+2} es menor que la generada con agua destilada o mezcla tolueno-aguarrás debido al revestimiento orgánico que rodea a las partículas.

Como se observa en la figura 3, después de un período inicial de rápida reacción, la cantidad de ion cúprico es directamente proporcional al tiempo de molienda. Es de esperar que durante esa etapa se produzca una reacción entre el óxido cúprico y los componentes ácidos del vehículo, en especial con el ácido abiético de la resina colofonia, formando el compuesto $(\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{O}_2)_2\text{Cu}$. La cantidad formada dependerá de los contenidos relativos de resina colofonia y de óxido cuproso, del tiempo y eficiencia del proceso de molienda y de la temperatura en el molino.

La magnitud de la reacción fue evaluada inmediatamente de finalizado el proceso, mediante la determinación del óxido cúprico generado y del óxido cuproso remanente.

Para 15 y 48 horas de molienda se registraron valores de 2,61 y 6,82 por ciento, respectivamente, para el óxido cúprico, referidos al contenido de pigmento. Estos valores son considerablemente menores, como era de esperar, a los observados con agua y en la mezcla de disolventes, para los mismos tiempos.

El control del proceso de molienda del óxido cuproso no puede realizarse determinando el contenido de Cu^0 ya que las partículas metálicas, visibles a simple vista, quedan fuertemente adheridas a las paredes y bolas del molino, lo que hace que los valores de cobre metálico hallados en las diferentes muestras sean despreciables.

Se prestó especial atención a la cantidad de óxido cúprico generado, por reacción entre el ion Cu^{+2} y el ácido abiético, por lo expuesto precedentemente. La cantidad de resina que interviene en la reacción puede ser calculada suponiendo que la formación del compuesto $(\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{O}_2)_2\text{Cu}$ se produce en forma completa y en relación estequiométrica. Los porcentajes de resina convertida, para distintos tiempos de molienda, que han sido calculados con la hipótesis anterior, se indican en la tabla III. Se observa que la reacción ha reducido significativamente la cantidad de ácido abiético libre afectan-

T A B L A III

CALCULO DEL ACIDO ABIETICO LIBRE PARA DISTINTOS TIEMPOS DE MOLIENDA DE UNA PINTURA
ANTIINCORUSTANTE

Tiempo de molienda (horas)	Oxido cúprico (%, sobre pigmento)	Acido abiético consumido (%, sobre pintura)	Acido abiético consumido (%, sobre resina original)
3	0,79	3,2	21,0
6	1,23	5,0	32,8
9	1,75	7,2	47,1
12	2,22	9,1	59,5
15	2,60	10,6	69,4
18	3,00	12,3	80,6
21	3,45	14,1	92,3
24	3,80	15,6	101,7

T A B L A IV

CALCULO DEL ACIDO ABIETICO LIBRE PARA DISTINTOS TIEMPOS DE ALMACENAMIENTO DE UNA

PINTURA ANTI INCRUSTANTE

Tiempo de almacenamiento (días)	Oxido cúprico (%, sobre pigmento)	Acido abiético consumido (%, sobre pintura)	Acido abiético consumido (%, sobre resina original)
30	1,15	4,7	31,0
60	1,50	6,1	39,7
90	1,81	7,4	48,3
120	2,12	8,5	55,8
150	2,40	9,8	63,8
180	2,65	10,8	70,6
210	2,90	11,8	76,9
240	3,20	13,1	85,6
270	3,45	14,1	92,4
300	3,77	15,4	101,0

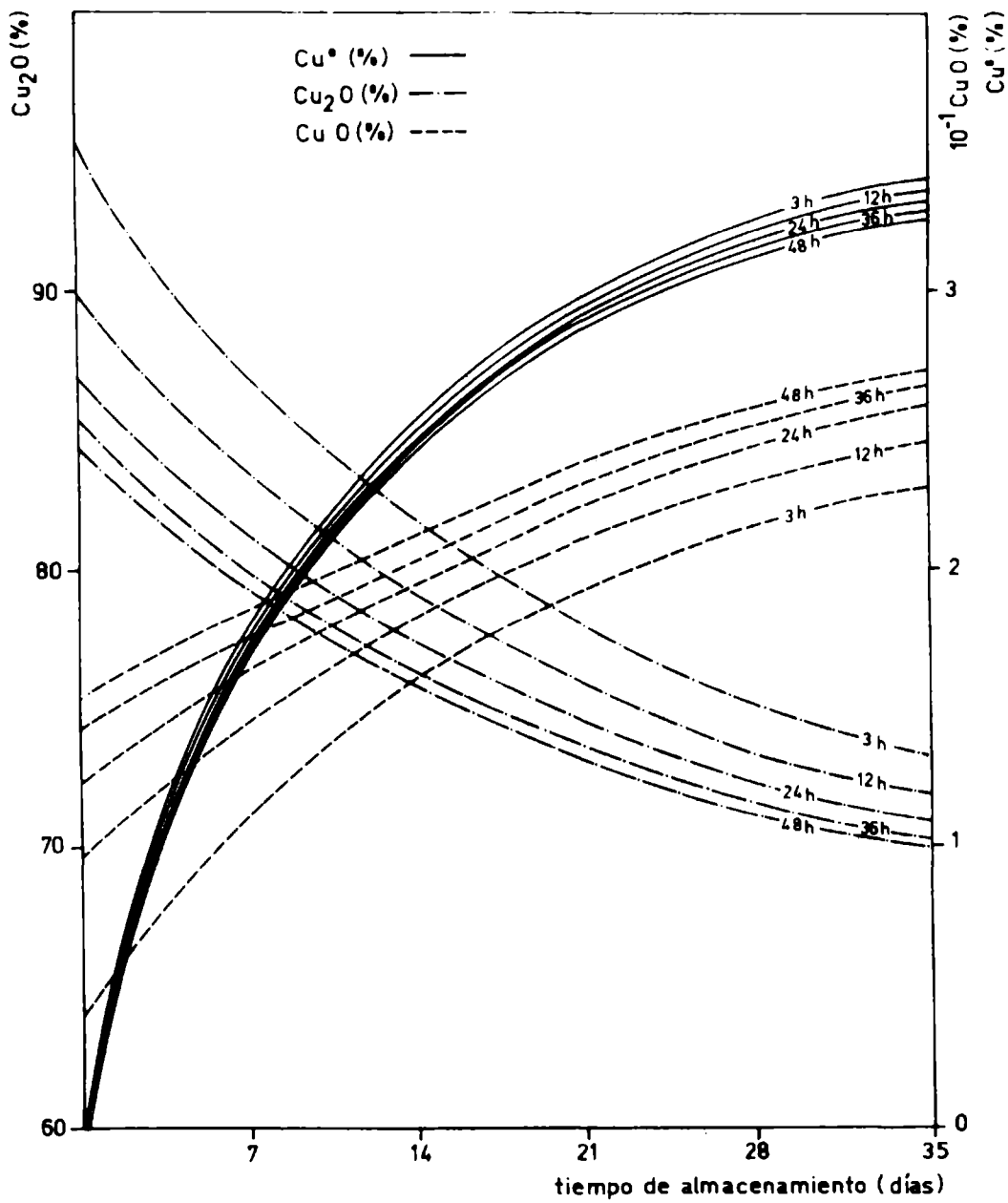


Fig. 4.- Composición del pigmento para diferentes tiempos de almacenamiento en función del tiempo de molienda (medio dispersante, agua destilada)

do la relación colofonia-plastificante. Este cambio modifica la solubilidad del vehículo y en consecuencia la velocidad específica de disolución del tóxico.

De esta manera para tres horas de molienda, el ácido abiético consumido alcanzaría el 21,0 por ciento sobre la cantidad de resina presente en la formulación. Al cabo de 24 horas llegaría a combinarse totalmente.

El análisis de los datos obtenidos en el proceso de molienda pone de manifiesto la necesidad de seguir cuidadosamente esta etapa por los significativos cambios que en ella se producen (9).

La preparación de una pintura antiincrustante en planta piloto o en escala industrial, partiendo de una formulación optimizada en el laboratorio, podría efectuarse realizando un estudio de las variables que intervienen en el cambio de escala de los equipos utilizados o bien siguiendo la reacción con la determinación de óxido cúprico y deteniendo el proceso cuando se alcanza un valor predeterminado. Se lograría así elaborar pinturas antiincrustantes de igual bioactividad, partiendo de la misma formulación y utilizando equipos de tamaño y características operativas diferentes (8, 10, 11).

La composición del pigmento en función del tiempo de almacenamiento, para tiempos de molienda diferentes y empleando agua destilada (fig. 4) y tolueno/aguarrás (fig. 5) como medio dispersante, indica una significativa evolución de Cu^{+1} a sus otros dos estados de oxidación. La misma es más acentuada aún para el caso particular del agua con respecto a la mezcla de disolventes y es además directamente proporcional al tiempo de envejecimiento.

Durante el almacenamiento de la pintura también es factible la reacción entre el pigmento tóxico (Cu_2O) y la resina, la que depende de la cantidad que haya quedado sin reaccionar durante la preparación.

Para una pintura con 3 horas de molienda en el molino de las características ya mencionadas, se evaluó el envejecimiento en el envase determinando la evolución del pigmento (fig. 6).

Los valores registrados demuestran un incremento sensible en el contenido de Cu^0 y óxido cúprico. Así por ejemplo, para 180 días en el envase, alcanzó 1,61 y 2,65 por ciento, respectivamente, sobre el pigmento seco.

En este caso (tabla IV), el cálculo del ácido abiético consumido llegó al 70,6 por ciento sobre la resina original, valor que por sí solo manifiesta la acción negativa del tiempo en la composición de la pintura.

Para 300 días de almacenamiento se determinó un contenido de Cu^0 y óxido cúprico de 2,67 y 3,77 por ciento respectivamente. El ácido abiético llegaría teóricamente a reaccionar en forma total en ese pe-

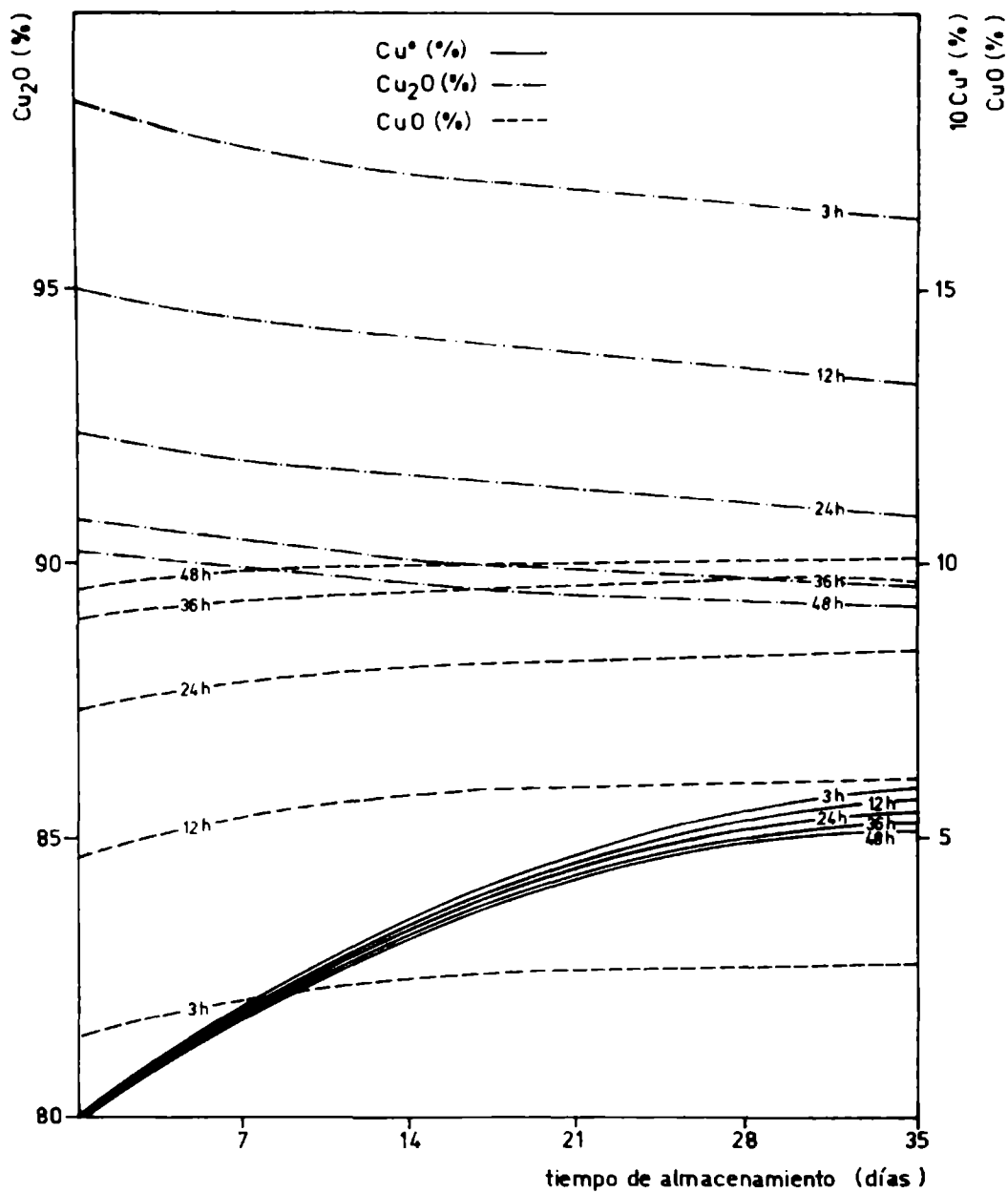


Fig. 5.- Composición del pigmento para diferentes tiempos de almacenamiento en función del tiempo de molienda (medio dispersante, mezcla tolueno-aguarrás mineral)

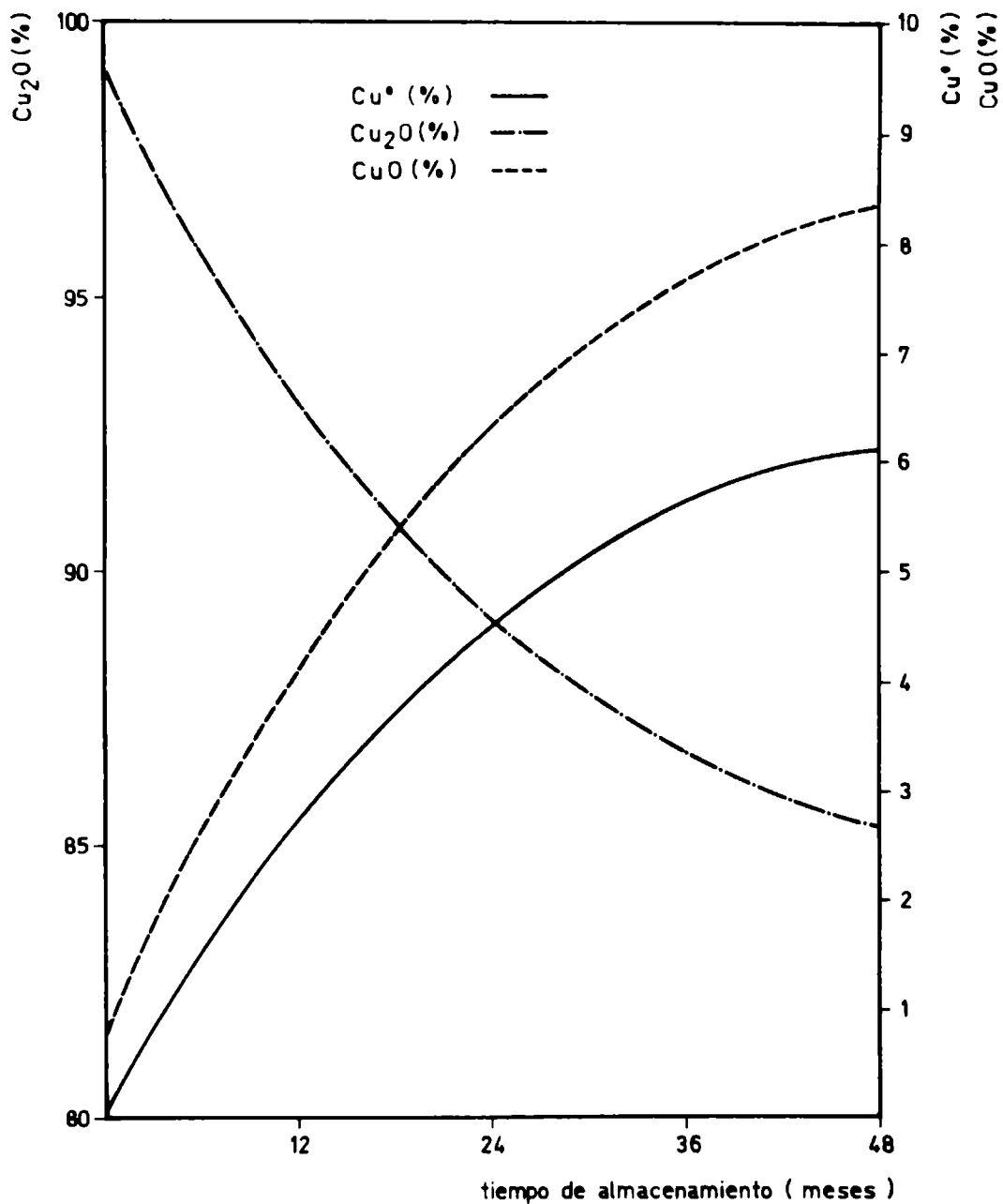


Fig. 6.- Composición del pigmento para diferentes tiempos de almacenamiento (medio dispersante, vehículo oleorresinoso, pintura elaborada con 3 horas de molienda)

río, anulando de esta manera la solubilidad de la matriz y por consiguiente la eficiencia de la pintura.

La evolución indicada de Cu^{+2} en los procesos de molienda y almacenamiento es la que corresponde a una pintura con 54 por ciento de óxido cuproso. Si el contenido del mismo en la pintura es menor, la generación de Cu° y óxido cúprico disminuirá proporcionalmente, tornándose menor la influencia de los tiempos de molienda y almacenamiento sobre el "leaching rate" de la pintura.

El proceso de envejecimiento debido al almacenamiento puede evaluarse en forma directa mediante la determinación del cobre metálico presente, ya que el mismo es el generado únicamente en esta etapa. El producido durante la molienda queda fuertemente retenido en las paredes y bolas del molino, haciéndose despreciable en la composición de la pintura inmediatamente después de finalizada su preparación.

Si bien es necesario controlar el almacenamiento, la etapa crítica desde el punto de vista de la aparición de Cu^{+2} está relacionada con el proceso de elaboración. Los datos obtenidos luego de tres horas de molienda muestran que se ha consumido 21 por ciento de ácido abiético con respecto al contenido en la resina original, mientras que en la pintura, con un posterior almacenamiento de 30 días, el consumo total de ácido abiético llega al 31 por ciento. La contribución del almacenamiento es, para este período, del 10 por ciento.

CONSIDERACIONES FINALES

1. Los parámetros del proceso electrolítico de obtención del óxido cuproso industrial son los adecuados y permiten obtener un producto final de elevada pureza. No obstante, la estabilización del pigmento no satisface los requerimientos del almacenamiento en las condiciones habituales existentes en una planta de elaboración de pinturas.

2. El control del proceso de molienda del óxido cuproso se puede realizar determinando la cantidad de Cu^{+2} generada. El proceso de envejecimiento por almacenamiento puede conocerse directamente por la determinación de Cu° .

3. Si la relación colofonia-plastificante es alta (matrices muy solubles) y el contenido de óxido cuproso bajo, la influencia de los procesos de molienda y almacenamiento no es tan significativa como en los casos de vehículos de menor solubilidad, para igual proporción de óxido cuproso en la formulación.

4. Los resultados obtenidos demuestran la necesidad de fijar adecuadamente el tiempo de molienda óptimo, en función de las características operativas de los diferentes equipos que pueden emplearse en la preparación de pinturas antiincrustantes.

5. Las técnicas utilizadas en las determinaciones de Cu° , óxido cuproso y óxido cúprico son aceptables para alcanzar los objetivos prefijados en este estudio; ello queda evidenciado al comparar los valores de cobre total obtenidos con el método electrolítico y con el método químico empleado (tabla I).

REFERENCIAS

1. Rascio V.- CIDEPINT-ANALES, 1-28, 1978,
2. Partington A., Dunn P. F.- Paint Technology, 26 (6), 14-33, 1962.
3. Rascio V. y Caprari J.J.- J. Oil Col. Chem. Assoc., 57 (11), 407-414, 1974.
4. Rascio V. y Caprari J.J.- J. Oil Col. Chem. Assoc., 60 (5), 161-168, 1977.
5. Rascio V., Giudice C. A., Benítez J. C. y Presta M.- J. Oil Chem. Assoc., 61 (10), 383-389, 1978.
6. Rascio V., Giudice C.A., Benítez J. C. y Presta M.- J. Oil Chem. Assoc., 62 (8), 282-292, 1979.
7. de la Court F. H., de Vries H.- J. Oil Col. Chem. Assoc., 56 (8), 388-395, 1973.
8. Giudice C.A., Benítez J.C., Rascio V. y Presta M.- CIDEPINT-ANALES 1980, 31-60; J. Oil Col. Chem. Assoc., 63 (4), 153-162, 1980.
9. Rascio V., Caprari J.J. y Bastida R.- LEMIT-ANALES, 61-110, 4-1969.
10. Sheppard I.R.- J. Oil Col. Chem. Assoc., 47 (9), 669-690, 1964.
11. Benítez J.C., Giudice C.A.- CIDEPINT-ANALES, 157-188, 1978.

APENDICE

DETERMINACION DE Cu°

Se pesa aproximadamente 1 g de óxido cuproso, libre de material estabilizante, se coloca en un Erlenmeyer, removiendo el aire con una corriente de dióxido de carbono. Sin interrumpir el flujo

gaseoso, se incorporan 150 ml de solución de extracción (solución I), evitándose la agitación violenta. El tiempo requerido para la completa disolución del óxido cuproso oscila entre 1 y 5 minutos. Se filtra por succión y se lava 5 ó 6 veces con agua destilada saturada con dióxido de carbono, para eliminar restos de agentes reductores.

El sólido constituido por óxido cúprico-cobre metálico se calienta con 15 ml de solución de cloruro férrico (II) hasta disolución, por debajo de 40°C, se agregan 10 ml de ácido fosfórico 85 por ciento y tres gramos de indicador (solución III) y se titula con dicromato de potasio (solución IV) hasta alcanzar el punto final, que se manifiesta por un cambio de color de verde a violeta oscuro

DETERMINACION DE OXIDO CUPROSO

Se pesan aproximadamente 0,2 g de muestra y se agregan 15 ml de solución de cloruro férrico (II) para su disolución. Se hace burbujear dióxido de carbono para que la atmósfera sea inerte y posteriormente se titulan los iones Fe^{+2} producidos con la solución de dicromato de potasio, de igual manera que para la valoración del cobre metálico. Con la solución de dicromato de potasio se titula tanto el contenido de óxido cúprico como el de cobre metálico. Luego el óxido cuproso de la muestra se calcula de la siguiente manera:

$$Cu_2O \% = \left(V - \frac{Cu (\%) p_1}{N mE_1 100} \right) \frac{N mE_2}{P_2} 100$$

donde:

- mE_1 , miliequivalente del $Cu^0 = 0,03177$
- mE_2 , miliequivalente del $Cu^{+1} = 0,06354$
- p_1 , peso de la muestra empleada en la valoración de Cu^{+1}
- p_2 , peso de la muestra valorada
- N , normalidad de la solución de dicromato de potasio

DETERMINACION DE OXIDO CUPRICO

Se pesa aproximadamente 1 g de muestra y se coloca en matraz cónico con cierre hermético, agregando 10 ml de ácido acético y 5 g de IK. Se deja reaccionar durante 5 minutos. Se comienza a valorar con solución de tiosulfato de sodio (V) hasta color amarillo pálido, adicionando 2 ml de solución de almidón soluble al 2 por ciento y continuando la valoración hasta desaparición del color azul. Se agregan 3 ml de solución de tiocianato de potasio

al 50 por ciento y la valoración finaliza cuando se alcanza el color blanco.

SOLUCIONES EMPLEADAS

Solución de extracción (I). A un litro de hidróxido de amonio concentrado se le agregan 6 g de sulfato de hidrazina.

Solución de cloruro férrico (II). Se pesan 150 g de cloruro férrico, se disuelven en 300 ml de ácido clorhídrico concentrado y 800 ml de agua destilada hervida y saturada con dióxido de carbono. Se guarda tapada.

Indicador (III). Se pesan 2 g de difenil-sulfonato de bario y 5 g de sulfato de sodio y se incorporan 50 ml de agua destilada saturada de dióxido de carbono. Se agita hasta obtener una suspensión uniforme. Se agregan 50 ml de agua destilada saturada con dióxido de carbono, se filtra y se guarda tapado en botella oscura.

Solución de dicromato de potasio (IV). Se pesan aproximadamente 4,9 g de dicromato de potasio y se incorpora agua destilada hasta completar 1 litro.

Solución de tiosulfato de sodio (V). Se pesan aproximadamente 24,8 g de tiosulfato de sodio, se incorpora agua destilada recientemente hervida hasta completar 1 litro. Se agrega un conservador (cloroformo, bórax, carbonato de sodio anhidro, etc.) y se contrasta con solución de dicromato de potasio.

1. The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions. This is essential for ensuring the integrity of the financial statements and for providing a clear audit trail. The second part of the document outlines the various methods used to collect and analyze data, including interviews, surveys, and focus groups. The third part of the document describes the results of the study, which show that there is a significant correlation between the use of accurate records and the reliability of the financial statements. The fourth part of the document discusses the implications of these findings for practice and for future research. The fifth part of the document provides a conclusion and a list of references.