

cidepint

ISSN - 0325 - 4186

CIDEPINT
Centro de Investigación y Desarrollo
en Tecnología de Pinturas



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

ANALES 1995

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

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

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

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

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

CIDEPINT agradece expresamente el apoyo económico que los organismos promotores (Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires y Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas) prestaron para la realización de los trabajos que constituyen el presente volumen.

**Editor: CENTRO DE INVESTIGACION Y DESARROLLO EN
TECNOLOGIA DE PINTURAS**

Dirección: 52 entre 121 y 122
1900 La Plata - Argentina
Teléfonos: (021) 31141/44 y (021) 216214
Fax: 54-21-271537

CIDEPINT-Anales es indizado periódicamente en:

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

Diagramación: Prof. Viviana M. Segura

COMITE DE REPRESENTANTES

Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CIC)

Ing. Carlos Mayer (Titular)
Ing. Carlos Gigola (Alternó)

Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET)

Dra. Noemí Walsöe de Reca (Titular)
Dr. José María Carella (Alternó)

DIRECTOR

Dr. Vicente J. D. Rascio

SUBDIRECTOR

Ing. Quím. Alejandro R. Di Sarli

JEFES DE AREA

Ing. Quím. Ricardo A. Armas
a/c Propiedades Fisicoquímicas de Películas de Pintura

Ing. Quím. Juan J. Caprari
Propiedades Protectoras de Películas de Pintura

Dr. Ing. Carlos A. Giúdice
Estudios en Planta Piloto

Dr. Vicente F. Vetere
Estudios Electroquímicos Aplicados a Problemas
de Corrosión y Anticorrosión

Ing. Quím. Alejandro R. Di Sarli
Análisis Electroquímico de Pinturas y Revestimientos

Dr. Javier I. Amalvy
Materiales Poliméricos

Dr. Reynaldo C. Castells
Cromatografía

Tco. Quím. Rodolfo R. Iasi
Absorción Atómica

Ing. Quím. Silvia Zicarelli
Espectrofotometría

Lic. Mirta E. Stupak
Incrustaciones Biológicas

COMENTARIOS DE LA DIRECCION DEL CIDEPINT

La tecnología de elaboración y aplicación de pinturas se ha vuelto cada vez más complicada y peligrosa con el transcurso de los años. Las regulaciones gubernamentales de diferentes países apuntan fundamentalmente a reducir los problemas de contaminación ambiental, tanto por las limitaciones impuestas al uso de determinados pigmentos como de algunos disolventes orgánicos volátiles. En todos los casos, el objetivo fundamental es proteger la salud de la población en general y la de los operadores de fábrica y/o aplicadores en particular.

Es evidente que en el mediano o largo plazo aumentará la tendencia a la formulación de pinturas de base acuosa, por lo que el gran desafío está constituido por la obtención de productos menos contaminantes pero con propiedades similares a los elaborados empleando disolventes y resinas convencionales de probada resistencia a agentes químicos, lo que hasta el presente no se ha logrado. Estos aspectos son tan significativos que los congresos científicos internacionales de la especialidad apuntan a discutir temas específicos relacionados con esta problemática.

El empleo de las Normas ISO 9000, pero fundamentalmente de la Serie ISO 14000, relacionada con la protección del medio ambiente, introducen nuevas variables que obligan a las empresas productoras y aplicadoras de pintura a profundizar su modernización tecnológica para ser tenidas en cuenta por los potenciales usuarios e involucra, además a los organismos de investigación y desarrollo y a los laboratorios de control de calidad. Los métodos de ensayo están siendo, cuidadosamente normalizados; por lo tanto, la elección de adecuadas materias primas y métodos de elaboración será esencial para lograr productos que cumplan con las correspondientes especificaciones. Asimismo, su alcance internacional tendrá gran significación para el usuario, que requiere que las pinturas a emplear satisfagan sus expectativas y necesidades. Los entes de control deberán, a su vez, adaptar su equipamiento y metodología de trabajo a esta nueva situación.

Por los motivos expuestos precedentemente, el CIDEPINT está reformulando sus proyectos de investigación poniendo particular énfasis en aspectos tales como:

- . Preparación de superficies y empleo de taninos en imprimaciones estabilizadoras de óxido y parámetros que influyen en su comportamiento.
- . Estudios tendientes a eliminar compuestos orgánicos volátiles (VOC) en las formulaciones.
- . Pinturas anticorrosivas de base acuosa exentas de compuestos de plomo o cromo.
- . Pinturas a base de polvo de cinc o aluminio, fosfato de cinc, molibdatos y molibdofosfatos micronizados, etc.
- . Pinturas retardantes del fuego.
- . Pinturas en polvo.

En este volumen se incluyen ya varios trabajos de investigación relacionados con dichos temas y la programación 1996-98 considera los mismos aspectos. Sus posibilidades de ejecución dependerán de las condiciones presupuestarias en dicho período. Contempla además la transferencia de resultados al sector productivo.

Debe puntualizarse también que la necesidad de mejorar la comprensión de los fenómenos relacionados con los procesos de corrosión y su vinculación con el transporte de agua y oxígeno a través de la película de pinturas, obliga a poner énfasis en el empleo de técnicas electroquímicas para la caracterización de sistemas metal/recubrimiento orgánico/electrolito acuoso. En el mismo sentido técnicas cromatográficas y de espectrometría de infrarrojo, ultravioleta y visible contribuyen significativamente a complementar los resultados de los estudios que se realizan aplicando metodologías normalizadas, precisas y confiables.

Trabajos de los investigadores del CIDEPINT (período 1994/95) han sido publicados o aceptados para su publicación en revistas de la especialidad de difusión internacional y relevantes por su nivel de referato tales como Corrosion Science, Corrosion Reviews, Corrosion Prevention and Control, Portugaliae Electrochimica Acta, Journal of Solution Chemistry, Journal of Applied Polymer Science, Journal of Chromatography, British Corrosion Journal, Bulletin of Electrochemistry, Journal of Chemical Thermodynamics, Biofouling, Corrosion NACE, Pitture e Vernici, etc.

Además de la tarea científica expuesta precedentemente, el Centro ha colaborado, desde el punto de vista técnico, en la tarea de restauración de los esmilodontes que flanquean la escalinata del Museo de Ciencias Naturales de La Plata. Dichas esculturas representan una especie extinguida hace miles de años en nuestras pampas; la magnitud de la obra no se limita sólo a su espectacularidad sino también a su valor patrimonial. La tarea de reparación y rescate, incluyó el asesoramiento del CIDEPINT en lo relativo a limpieza de la superficie, pretratamiento y sellado de grietas o fisuras, aplicación de una imprimación y selección del producto de terminación a aplicar y fue realizada en forma conjunta con personal del Museo.



Dr. Vicente J. D. Rascio
Director del CIDEPINT

- pág. 1 **Influencia del grado de hidrólisis del ligante sobre las propiedades electroquímicas de las pinturas del tipo cinc-silicato de etilo¹**
(*Influence of the hydrolysis degree of the binder on the electrochemical properties of zinc ethyl-silicate paints*)
R. Romagnoli
C.A. Aznar
V.F. Vetere
- pag. 13 **Estudio de la capacidad anticorrosiva del fosfato de cinc y del molibdo-fosfato de cinc en pinturas alquídicas²**
(*Study of the anticorrosive properties of zinc phosphate and zinc molybdophosphate in alkyd paints*)
B. del Amo
R. Romagnoli
V.F. Vetere
- pag. 31 **Influencia del electrolito en los procesos difusionales a través de películas de caucho clorado³**
(*Influence of the electrolyte on the diffusional processes through chlorinated rubber films*)
C.I. Elsner
R.A. Armas
A.R. Di Sarli
- pag. 47 **Anticorrosive paints with flame retardant properties⁴**
(*Pinturas anticorrosivas con propiedades retardantes de llama*)
C.A. Giúdice
B. del Amo
- pag. 59 **Vibrational spectroscopic study of distribution of sodium dodecyl sulfate in latex films⁵**
(*Estudio espectroscópico vibracional de la distribución de dodecil sulfato de sodio en películas de latex*)
J.I. Amalvy
D.B. Soria
- pag. 69 **Estudio preliminar de las incrustaciones biológicas del Río Paraná (Argentina)⁶**
(*Preliminary study of the biological fouling of the Parana River (Argentina)*)
M. Stupak
M.C. Pérez
M.T. García
E. García Solá
A. Leiva Azuaga
A. Mendivil
G. Niveyro

- pag. 79 **Microbiological spoilage of aqueous based surface coatings⁷**
(Ataque microbiano de pinturas de base acuosa)
P.S. Guimet
H.A. Videla
- pag. 91 **Effect of the reaction pathway in the flow properties of functionalized latices with carboxylic groups⁸**
(Efecto del camino de reacción en las propiedades reológicas de látices funcionalizados con grupos carboxílicos)
J.I. Amalvy
B. del Amo
- pag. 99 **Effect of the cathodic protection on coated steel/artificial sea water systems⁹**
(Efecto de la protección catódica sobre sistemas acero naval/recubrimiento/agua de mar artificial)
D.M. Santágata
C. Morzilli
C.I. Elsner
A.R. Di Sarli
- pag. 109 **Dynamic analysis of zinc-rich paint coatings performance¹⁰**
(Análisis dinámico del comportamiento de pinturas ricas en zinc)
E.C. Bucharsky
S.G. Real
J.R. Vilche
- pag. 125 **The surface condition effect on adhesion and corrosion resistance of carbon steel/chlorinated rubber/artificial sea water systems¹¹**
(Efecto de la condición superficial sobre la adhesión y la resistencia a la corrosión en sistemas acero/caucho clorado/agua de mar artificial)
P.R. Seré
A.R. Armas
C.I. Elsner
A.R. Di Sarli
- pag. 141 **Effect of sodium dodecyl sulfate surfactant concentration in some properties of carboxylated acrylic latices¹²**
(Efecto de la concentración del surfactante dodecil sulfato de sodio sobre algunas propiedades de látices acrílicos carboxilados)
J.I. Amalvy
- pag. 157 **Comportamiento anticorrosivo de pinturas vinílicas pigmentadas con fosfato de cinc¹³**
(Anticorrosive behaviour of vinyl paints pigmented with zinc phosphate)
B. del Amo
R. Romagnoli
V.F. Vetere
L.S. Hernández

- pag. 169 **Lamellar zinc-rich epoxy primers¹⁴**
 ("Primers" epoxídicos basados en polvo de cinc laminar)
 C.A. Giúdice
 J.C. Benítez
 M. Morcillo Linares
- pag. 181 **Análisis teórico del comportamiento y de métodos electroquímicos utilizados para caracterizar sistemas metal/recubrimiento orgánico/electrolito acuoso**
 (Theoretical analysis of the behaviour and electrochemical methods employed to characterize metal/organic coatings/aqueous electrolyte systems)
 A.R. Di Sarli
- pag. 253 **Los organismos incrustantes del puerto de Mar del Plata (Argentina). *Polydora ligni*; aspectos biológicos y ecológicos**
 (Fouling organisms of Mar del Plata harbour (Argentina). *Polydora ligni*; biological and ecological aspects)
 R. Bastida
 M. Trivi de Mandri
 E. Ieno
- pag. 267 **Infinite dilution activity coefficients of hydrocarbons in tetra-n-alkyltin solvents between 313.15 and 333.15 K measured by gas-liquid chromatography¹⁵**
 (Coeficientes de actividad de hidrocarburos a dilución infinita en solventes tetra-n-alquilestánicos entre 313.15 y 333.15 K medido por GLC)
 R.C. Castells
 C.B. Castells

Algunos de los trabajos de investigación incluidos en este volumen han sido publicados, aceptados o remitidos para su publicación en revistas científicas de difusión internacional de la especialidad (*Some of the research papers issued in this volume have been published, accepted or submitted for publication to international journals on the speciality*).

¹ Corrosion Reviews. Aceptado para su publicación (versión en inglés), Special Issue on Industrial Paints for Corrosion Control, 14 (3-4), 1996. Presentado en el V Congreso Iberoamericano de Corrosión y Protección, Libro de Resúmenes, 243-246, Puerto de la Cruz, Tenerife, Islas Canarias, España, 22-27 octubre 1995

² Corrosion Reviews. Aceptado para su publicación (versión en inglés), Special Issue on Industrial Paints for Corrosion Control, 14 (3-4), 1996. Presentado en el V Congreso Iberoamericano de Corrosión y Protección, Libro de Resúmenes, 275-277, Puerto de la Cruz, Tenerife, Islas Canarias, España, 22-27 octubre 1995

³ Journal of Applied Electrochemistry. Remitido (versión en inglés), octubre 1995. Presentado en el V Congreso Iberoamericano de Corrosión y Protección, Libro de Resúmenes, 263-264, Puerto de la Cruz, Tenerife, Islas Canarias, España, 22-27 octubre 1995

⁴ Corrosion Reviews. Aceptado para su publicación, Special Issue on Industrial Paints for Corrosion Control, 14 (3-4), 1996.

⁵ Progress in Organic Coatings. Aceptado para su publicación, setiembre 1995.

⁶ Corrosion Reviews. Aceptado para su publicación (versión en inglés), Special Issue on Industrial Paints for Corrosion Control, 14 (3-4), 1996. Presentado en el V Congreso Iberoamericano de Corrosión y Protección, Libro de Resúmenes, 179, Puerto de la Cruz, Tenerife, Islas Canarias, España, 22-27 octubre 1995.

⁷ Corrosion Reviews. Aceptado para su publicación, Special Issue on Industrial Paints for Corrosion Control, 14 (3-4), 1996.

⁸ Journal of Applied Polymer Science. Remitido para su publicación, julio 1995.

⁹ Corrosion Reviews. Aceptado para su publicación (versión en inglés), Special Issue on Industrial Paints for Corrosion Control, 14 (3-4), 1996.

¹⁰ Corrosion Reviews. Aceptado para su publicación, Special Issue on Industrial Paints for Corrosion Control, 14 (3-4), 1996.

¹¹ Corrosion Science. Remitido para su publicación, setiembre 1995.

¹² Colloid and Polymer Science. Remitido para su publicación, noviembre 1995.

¹³ Remitido al XII Congreso Iberoamericano de Electroquímica de la SIBAE, Mérida, Venezuela, 1996.

¹⁴ Surface Coatings International (JOCCA). Remitido para su publicación, octubre 1995.

¹⁵ Journal of Solution Chemistry, 24, 285 (1995).

INFLUENCIA DEL GRADO DE HIDROLISIS DEL LIGANTE SOBRE LAS PROPIEDADES ELECTROQUIMICAS DE LAS PINTURAS DEL TIPO CINC-SILICATO DE ETILO

INFLUENCE OF THE HYDROLYSIS DEGREE OF THE BINDER ON THE ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF ZINC ETHYL-SILICATE PAINTS

R. Romagnoli¹ , C. A. Aznar, V. F. Vetere

SUMMARY

Zinc rich paints protect steel by a combination of both a galvanic and a barrier effect.

With respect to zinc ethyl-silicate paints, much work has been done about the pigment. However, little attention has been paid to the properties of the binder.

The object of the present investigation is to study the ethyl-silicate hydrolysis and its influence on the electrochemical properties of these paints.

Concerning to the hydrolysis of the binder, the influence of the addition of ethylic alcohol, water and acid was studied.

The addition of water causes ethyl silicate to hydrolize and silica to precipitate. The presence of ethanol in the medium restrains the hydrolysis and avoids the precipitation of silica. Hydrochloric acid is added because of the gelation of the binder and it was found that it favours the complete hydrolysis of ethyl silicate.

Starting from a reference formulation with a given water/acid ratio, it was studied how its variation affects the electrochemical properties of these paints when applied on a steel substrate. Electrical resistance and corrosion potential was measured as a function of time.

As the water/acid ratio remains constant, the electrochemical properties of the paint do not change significantly. However, when the absolute amounts of water and acid increase, the paint may exhibit a bad finishing. The excess of acid with respect to water may cause, in some cases, an undesirable electrochemical behaviour.

Keywords: zinc-ethyl silicate; hydrolysis; gelation; electrochemical properties; water/acid ratio.

¹ Miembro de la Carrera del Investigador del CONICET

INTRODUCCION

Las pinturas ricas en cinc, como es sabido, protegen catódicamente al acero. Las partículas de polvo de cinc, que están en contacto entre sí y con el sustrato, actúan como ánodo frente al acero. Esto permite la conducción eléctrica de la corriente generada por la cupla cinc-acero durante las reacciones electroquímicas [1,2].

Para preparar pinturas ricas en cinc (ZRP) se pueden utilizar diversos ligantes: resinas alquídicas, caucho clorado, resinas epoxídicas, etc. En el presente trabajo se estudiaron aquéllas formuladas empleando como ligante silicato de etilo.

El silicato de etilo se comercializa en soluciones puras de monómero o en mezcla de especies poliméricas condensadas. La hidrólisis del silicato de etilo conduce a la formación de ácidos polisilícicos. Los geles de sílice son el resultado de la unión de moléculas de ácidos polisilícicos. La concentración de protones en el medio afecta la gelación del ligante [3-5].

La influencia del contenido de polvo de cinc en la película seca sobre las propiedades anticorrosivas de las pinturas del tipo cinc-silicato de etilo ha sido ampliamente estudiada. Se debe determinar el contenido de polvo de cinc que asegure un empaquetamiento adecuado de las partículas. Para concentraciones menores del 60 % no se logra proteger catódicamente al sustrato. El valor óptimo es 85 %; por encima de este valor la protección del sustrato mejora pero se incrementa innecesariamente el costo de la pintura [2, 6, 7].

La mayoría de las pinturas poseen aditivos que pueden influenciar sus propiedades electroquímicas. La presencia de barita o de agamaltolita, por ejemplo, resulta beneficiosa cuando el contenido de cinc es bajo [8]. La presencia de ciertas arcillas no sólo mejora el desempeño de las pinturas sino también sus propiedades de nivelado y, en consecuencia, el aspecto final de la película. En cambio, el agregado de otros pigmentos como óxido férrico y silicatos metálicos, produce resultados menos satisfactorios [9].

El mecanismo de la acción anticorrosiva ha sido estudiado con detalle. La protección catódica que brinda el polvo de cinc al sustrato de acero dura un cierto tiempo, que depende de la composición de la pintura. En una segunda fase (o etapa) los productos de corrosión del cinc bloquean los sitios activos para la reacción electroquímica (inhibición cinética) y ejercen cierto efecto barrera [9 - 13].

El objeto de la presente investigación fue estudiar la hidrólisis del silicato de etilo analizando la influencia de la concentración de protones y de la presencia de alcohol en el medio.

A partir de una formulación óptima se examinó el efecto de la modificación de la hidrólisis del silicato de etilo sobre las propiedades anticorrosivas de las pinturas. A tal fin se efectuaron medidas del potencial de corrosión y de la resistencia eléctrica para las diferentes pinturas preparadas. Por otro lado, se estudió la morfología de las películas por microscopía electrónica de barrido (SEM).

PARTE EXPERIMENTAL

Caracterización del silicato de etilo

El producto comercial empleado en la elaboración de pinturas ricas en cinc puede contener sólo el monómero ortosilicato de tetraetilo o éste conjuntamente con especies poliméricas [2]. Para corroborar esto se determinó la cantidad de grupos etilo ligados por mol de sílice. Se colocaron en un vaso de precipitados 2 g del producto comercial, se agregaron 100 ml de agua destilada, 100 ml de solución de dicromato de potasio 1 N y 20 ml de ácido sulfúrico concentrado. Se calentó durante 45 minutos el vaso abierto; luego se enfrió y se filtró el contenido, recogiendo el filtrado en un matraz de 500 ml. Finalmente se tituló potenciométricamente una alícuota de 10 ml con una solución de sulfato ferroso 0,1 N.

Por otro lado, se determinó el contenido de sílice presente en el producto comercial. Para ello se empleó un procedimiento gravimétrico convencional, confirmando los resultados obtenidos por medio de una evaporación fluorhídrica [14].

Para identificar la presencia de materiales volátiles se calentó la droga durante lapsos de 1 ó 2 horas. Luego de este calentamiento se determinó sílice y alcohol de la manera descrita a fin de constatar que los pasos seguidos en la técnica no alteran la droga empleada y que los cambios se deben sólo a la hidrólisis producida.

Además, se realizaron dos ensayos de control: la titulación del alcohol absoluto (etanol) con solución 1 N de dicromato de potasio a fin de determinar el producto final de la reacción de oxidación y un ensayo en blanco de los reactivos para detectar el consumo de dicromato de potasio por parte de los reactivos empleados.

Hidrólisis del silicato de etilo

Para realizar la **hidrólisis del silicato de etilo** se empleó un mol de agua por mol de sílice del producto comercial. La hidrólisis se efectuó con cantidades variables de ácido clorhídrico (37 % p/p), en presencia y en ausencia de alcohol (**Tabla I**). Las mezclas así preparadas se dejaron reaccionar durante 2 y 7 días respectivamente en un frasco de vidrio sellado herméticamente. Al cabo de los mencionados períodos, sobre una alícuota de 25 ml se determinó sílice y sobre otra alícuota de 5 ml el alcohol remanente en el silicato de etilo. Para ello se calentó la muestra a 80 °C durante 2 horas, a fin de eliminar el alcohol presente en el medio; luego se hidrolizó el silicato de etilo que no había reaccionado y se determinó el alcohol remanente por la técnica descrita en el párrafo anterior. Los resultados obtenidos figuran en la **Tabla I**.

Preparación y aplicación de las pinturas para los ensayos electroquímicos

Las pinturas se prepararon a partir del silicato de etilo comercial caracterizado que contenía 2,75 moles de etanol por mol de sílice y estaba libre de sustancias volátiles a 80 °C.

Tabla I

Hidrólisis del silicato de etilo. Determinación de la relación de moles de alcohol remanentes por mol de sílice luego de la hidrólisis del silicato de etilo.

silicato de etilo (g)	HCl (g)	H ₂ O (g)	etanol (ml)	D moles alcohol/moles SiO ₂
25,0	0,00	2,45	0,00	2,75
25,0	0,00	2,45	25,00	2,10
25,0	0,20	2,45	25,00	1,65
25,0	1,95	2,45	15,00	1,40

El ligante de todas las pinturas estuvo formulado con silicato de etilo (46,6 g) y metilisobutil cetona (23,3 g), variando para cada pintura la cantidad de agua y de ácido según se detalla en la **Tabla II**. Finalmente se agregó alcohol absoluto hasta completar 100 g. El ligante así preparado se dejó reposar durante 48 horas a fin de asegurar que se completaran las reacciones químicas entre sus componentes.

Tabla II

Composición de los ligantes empleados para preparar las diferentes pinturas

Pintura	H ₂ O (g)	HCl (g)	Q (g H ₂ O/g HCl)
P1	6,63	0,060	111
P2	3,36	0,030	111
P3	8,29	0,074	111
P4	3,30	0,060	55
P5	8,29	0,060	138
P6	6,63	0,030	221
P7	6,63	0,074	89,6

NOTA: Se consignan los gramos de ácido clorhídrico 37 % (peso/peso) agregados a la formulación del ligante.

La pintura 1 corresponde a una formulación propuesta en la bibliografía [2] y por aproximaciones sucesivas se logro obtener una película con buen acabado superficial y propiedades mecánicas.

La relación de mezcla ligante/polvo de cinc fue 750 cm³/1,75 kg para todas las pinturas ensayadas.

Las pinturas se aplicaron sobre paneles de acero SAE 1010 de 15x7,5x0,2 cm, arenados hasta alcanzar un valor ASa 2 1/2 - 3 (SIS 05 59 00/67) y una rugosidad promedio de 20 ± 4 µm. Los paneles se desengrasaron con tolueno y se pintaron con

soplete, obteniéndose un espesor de película seca de $95 \pm 5 \mu\text{m}$.

Las pinturas se dejaron curar 7 días en ambiente de laboratorio.

Medidas de potencial de corrosión

Las celdas electroquímicas para medir el potencial del sistema película de pintura-sustrato de acero se construyeron delimitando áreas de $3,0 \text{ cm}^2$ sobre la superficie pintada mediante tubos de acrílico, con uno de sus extremos achatado, de 7 cm de longitud y 4 cm de diámetro; en estos tubos se colocó el electrolito empleado (solución de cloruro de sodio al 3 %). Se utilizó un electrodo de referencia de Ag/AgCl y las medidas se realizaron con un voltímetro de alta impedancia de entrada. Los resultados obtenidos se resumen en la Fig. 1.

Medidas de resistencia al pasaje de la corriente eléctrica

La resistencia al pasaje de la corriente eléctrica se midió empleando la celda anterior y un contraelectrodo de platino. Las mediciones fueron realizadas con un puente de conductividad Gen Rad modelo 1657 Digibridge a una frecuencia de 1000 Hz. En la Fig. 2 se muestra la variación de la resistividad en función del tiempo de inmersión.

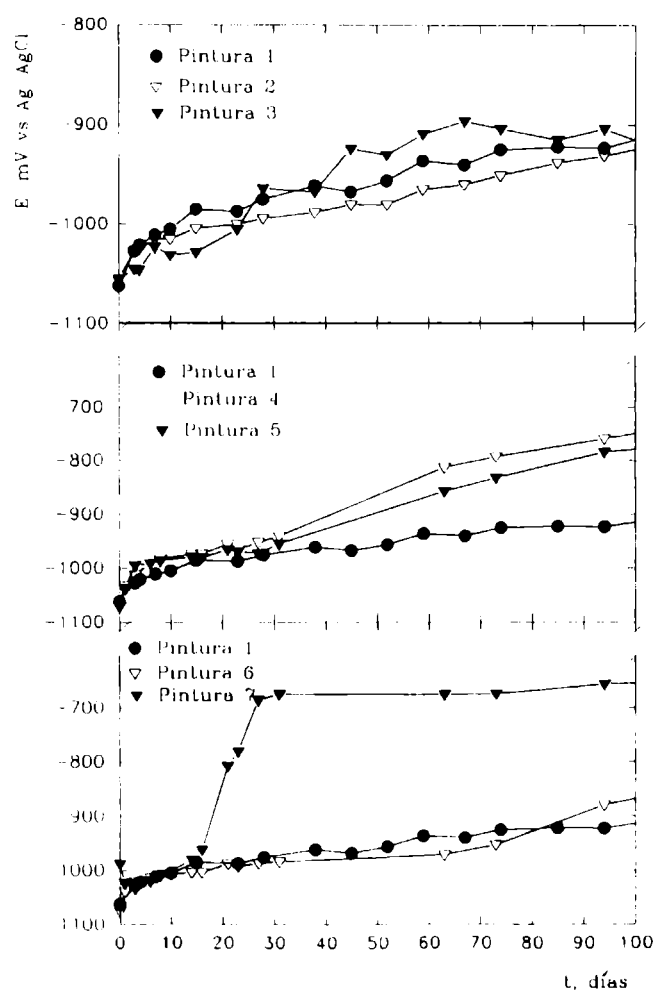


Fig. 1.- Variación del potencial de corrosión en función del tiempo para las pinturas del tipo cinc-silicato de etilo con diferentes relaciones agua/ácido. Electrolito NaCl 3 %.

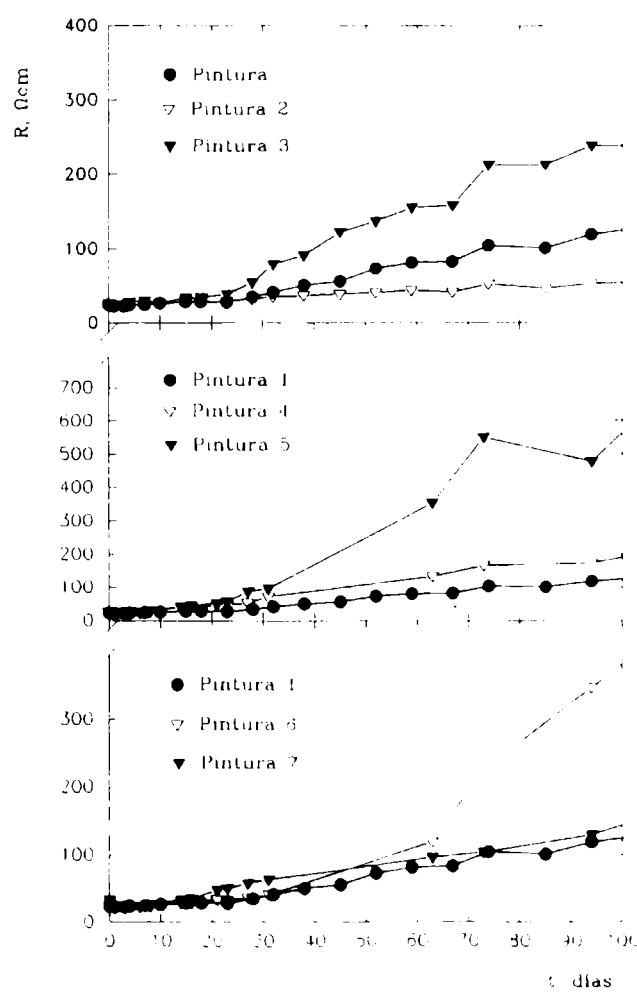


Fig. 2.- Variación de la resistividad en función del tiempo para las pinturas del tipo cinc-silicato de etilo con diferentes relaciones agua/ácido. Electrolito NaCl 3 %.

Estudios morfológicos de las películas de pintura

La morfología de las películas se estudió por microscopía electrónica de barrido (SEM). Para ello se observaron las secciones transversales de las mismas con una magnificación de 2000X.

RESULTADOS Y DISCUSION

Hidrólisis del silicato de etilo

Se sometió a hidrólisis silicato de etilo comercial, con una relación alcohol/sílice 2,75/1, que no contenía sustancias volátiles incorporadas.

La ausencia de alcohol en el medio de reacción originó la precipitación masiva de sílice hidratada. El silicato de etilo remanente, no hidrolizado mantenía la relación alcohol:sílice original. De esta manera se deduce que la presencia de alcohol en el medio de reacción es necesaria para estabilizar los productos intermedios de hidrólisis en solución. En el resto de los ensayos contemplados en la **Tabla I** no se observó la precipitación de sílice hidratada.

La presencia de ácido clorhídrico en el medio de reacción aumenta el grado de hidrólisis del silicato de etilo. La cantidad de moléculas de alcohol que permanecen ligadas por mol de sílice se reduce a medida que aumenta la concentración de ácido.

Medidas de potencial de corrosión

La variación del potencial de corrosión del metal pintado en función del tiempo se presenta en la **Fig. 1**.

Cuando se cambiaron las cantidades de agua y de ácido clorhídrico, pero se mantuvo constante la relación entre ambas (pinturas 1, 2 y 3), no se observaron cambios significativos en el diagrama potencial de corrosión vs tiempo. Esto indicaría que el comportamiento anticorrosivo de las pinturas debería ser similar. Sin embargo, cuando se incrementó el proceso de hidrólisis del silicato de etilo (pintura 3) aparecieron sobre la superficie de la pintura manchas blancas provenientes de la precipitación de sílice, lo cual afecta el acabado de la misma.

Cuando se modificó la cantidad de agua manteniendo constante la concentración del ácido, el comportamiento anticorrosivo resultó ligeramente inferior (**Fig. 1**, pinturas 1, 4 y 5) mientras que cuando se invirtió la modificación se encontró que dicho comportamiento era satisfactorio cuando el contenido de ácido disminuía con respecto al valor óptimo (pintura 6) pero si superaba el mismo la pintura perdía sus propiedades anticorrosivas (pintura 7).

Medidas de resistencia al pasaje de la corriente eléctrica

Dentro de los 100 días de ensayo la resistividad de la mayoría de las pinturas ensayadas creció poco en función del tiempo de inmersión. Cuando el contenido de agua aumentó con respecto al ácido, la resistividad también aumentó considerablemente en función del tiempo (**Fig. 2**, pinturas 3, 5 y 6) debido a que las características de la película formada permiten la generación de abundantes

productos de corrosión que sellan los poros.

Es llamativo el comportamiento de la pintura 2 (**Fig. 2**), que no muestra un aumento importante de la resistividad en función del tiempo y el potencial permanece cercano al de corrosión del cinc, **Fig. 1**. Esta pintura es la que tiene el menor grado de hidrólisis y la menor gelación del ligante.

Las cantidades adecuadas de agua y de ácido clorhídrico (pintura 1), producen hidrólisis y gelación del ligante y un comportamiento electroquímico aceptable (**Fig. 1 y 2**).

Estudios morfológicos de las películas de pintura

Al variar la cantidad de agua con respecto a la de ácido, la morfología de las películas no queda afectada significativamente si la relación entre ambas cantidades permanece constante y cercana a 110 (**Fig. 3-5**). No obstante, cuando disminuyen ambos valores conjuntamente a la mitad de su valor inicial, las partículas se recubren con mayor cantidad de ligante (**Fig. 4**). Sin embargo, la protección lograda en todos los casos es buena según se desprende del análisis de la evolución del potencial de corrosión en función del tiempo (**Fig. 1**, pinturas 1-3).

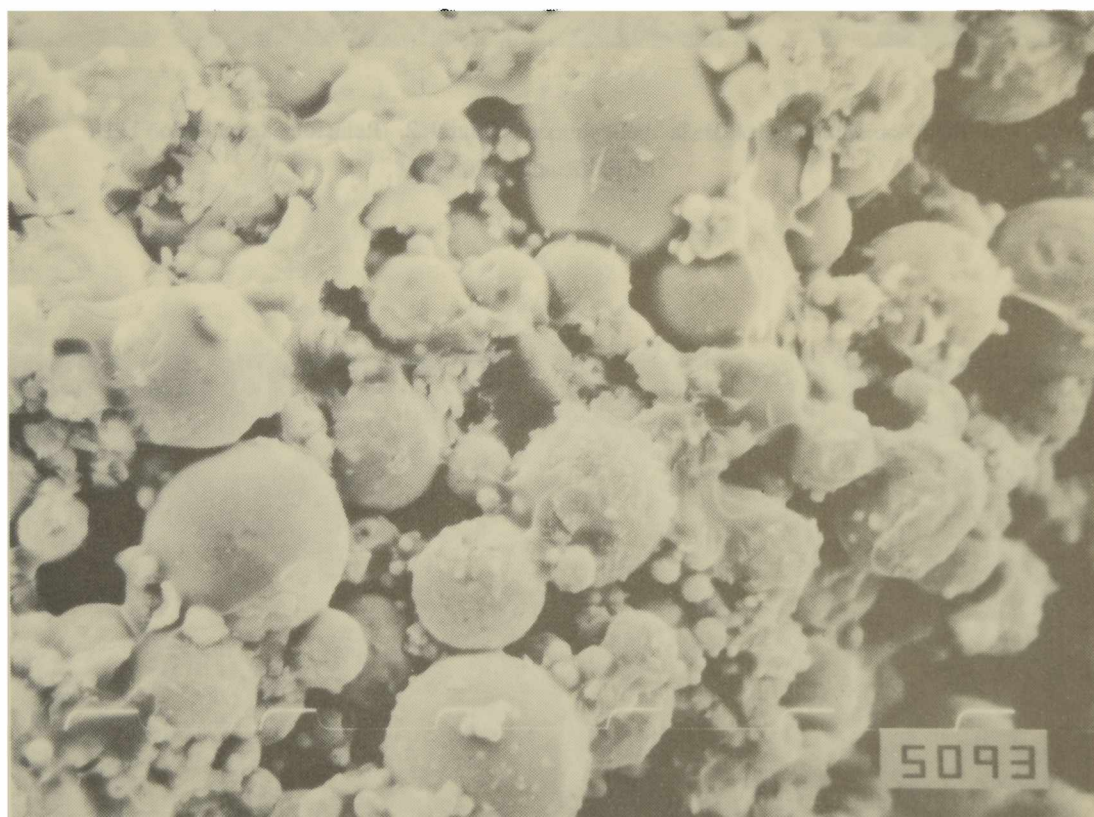


Fig. 3.- Morfología de la película de pintura 1. Relación agua/ácido 111.
Magnificación 2000X.

Cuando se varía el contenido de agua manteniendo fija la concentración de ácido, el ligante forma una película envolvente que recubre las partículas de cinc y tiene tendencia a llenar los intersticios (**Fig. 6-7**). Como se vió anteriormente, ésto trae como consecuencia un comportamiento anticorrosivo menos eficiente (**Fig. 1**, pinturas 4 y 5), ya que el potencial de corrosión deriva más rápidamente hacia el potencial de corrosión del acero. En cambio, si lo que se modifica es el contenido de ácido, manteniendo fija la concentración de agua, se ve que una disminución del mismo no tiene un efecto apreciable (**Fig. 8**). En cambio un aumento de la concentración del ácido origina una película que recubre y aísla las

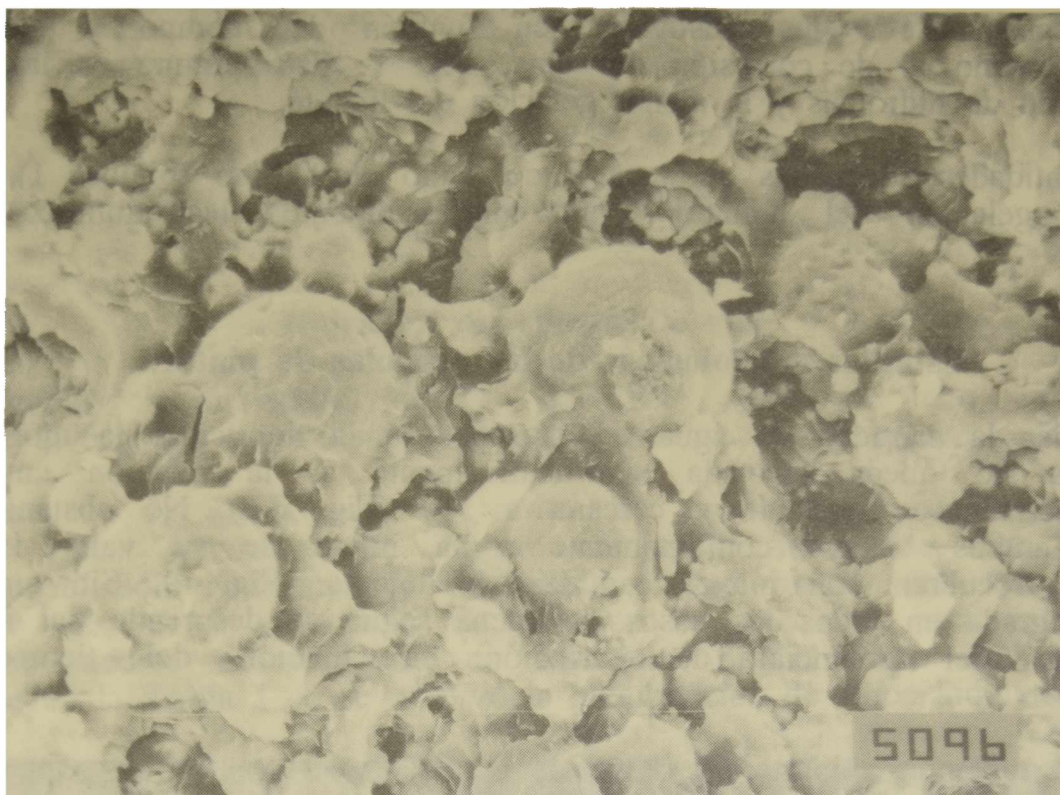


Fig. 4.- Morfología de la película de pintura 2. Relación agua/ácido 111.
Magnificación 2000X.

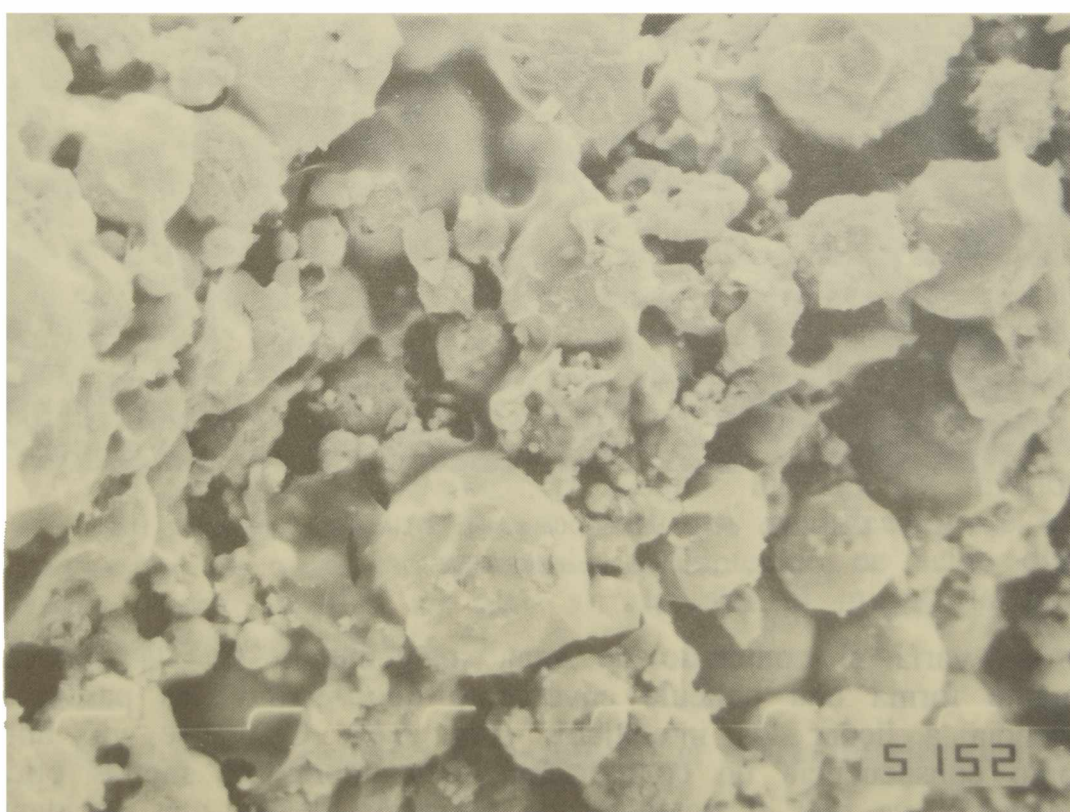


Fig. 5.- Morfología de la película de pintura 3. Relación agua/ácido 111.
Magnificación 2000X.

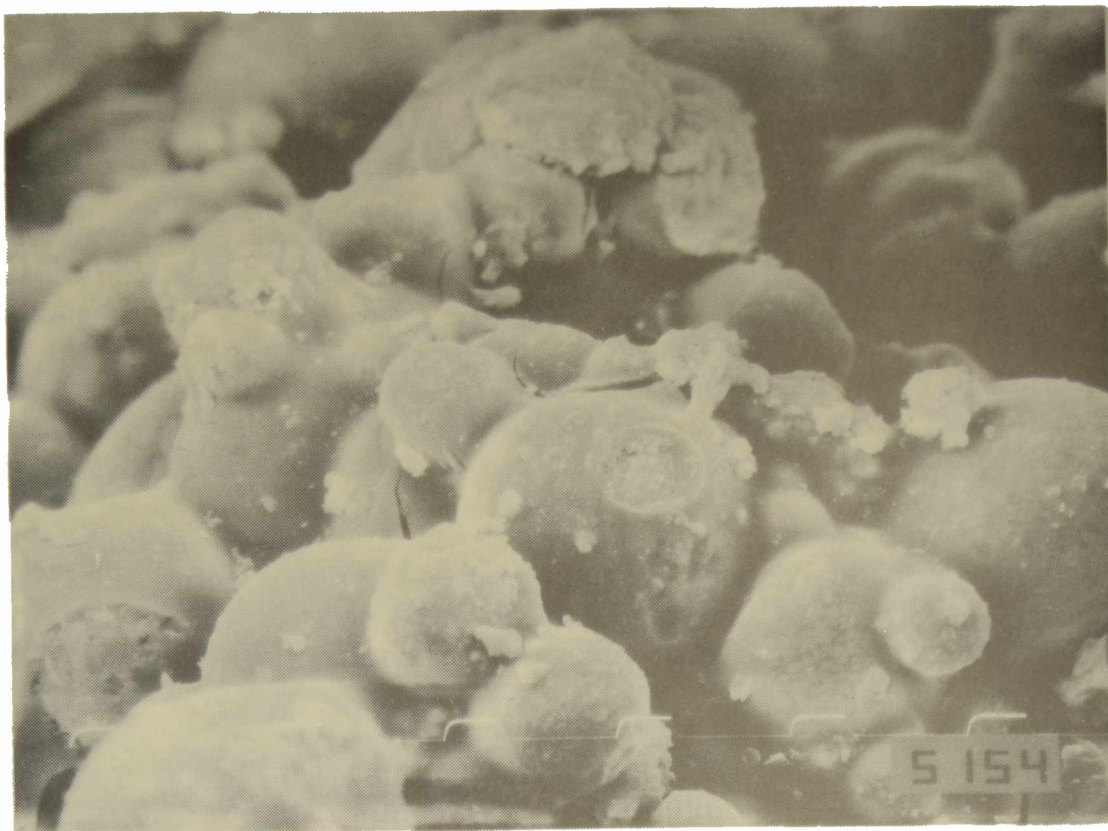


Fig. 6.- Morfología de la película de pintura 4. Relación agua/ácido 55.
Magnificación 2000X.



Fig. 7.- Morfología de la película de pintura 5. Relación agua/ácido 138.
Magnificación 2000X.

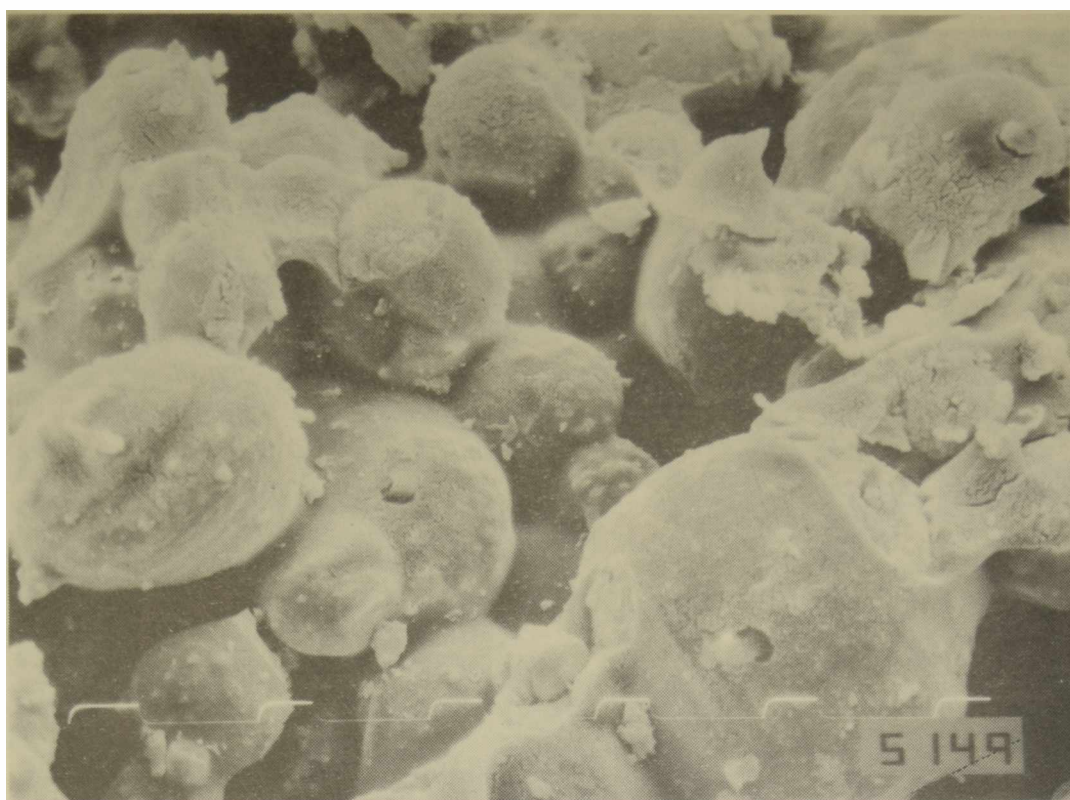


Fig. 8.- Morfología de la película de pintura 6. Relación agua/ácido 221.
Magnificación 2000X.

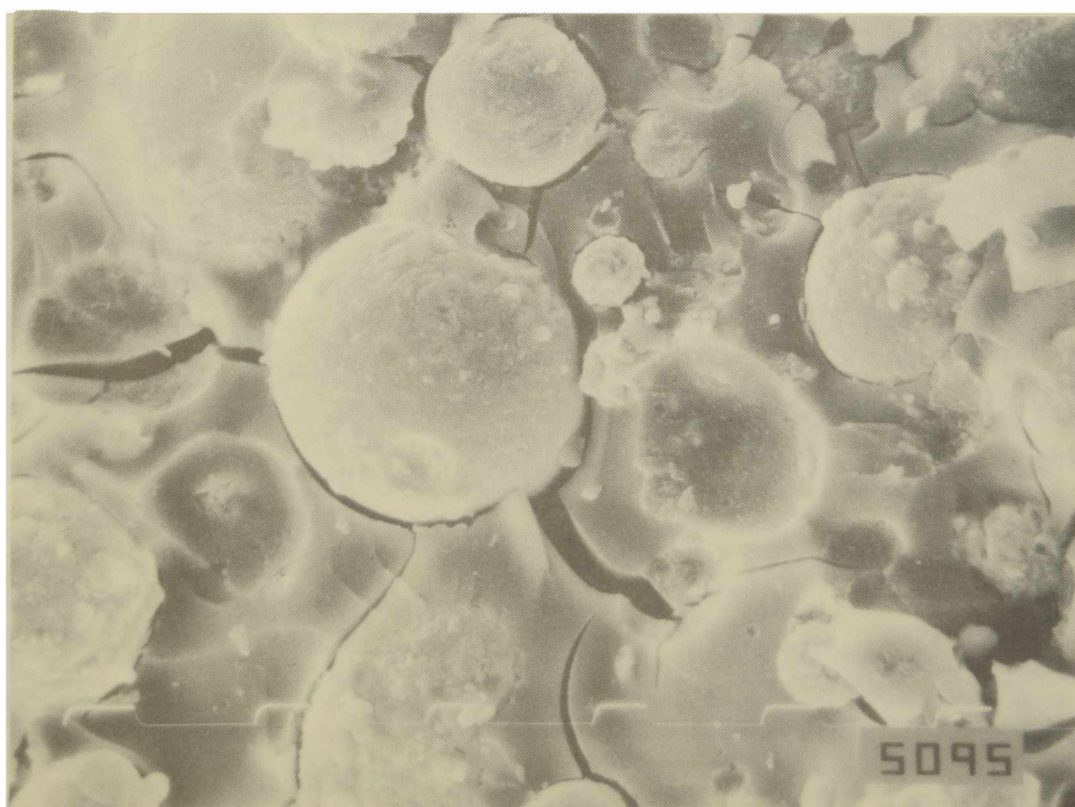


Fig. 9.- Morfología de la película de pintura 7. Relación agua/ácido 90.
Magnificación 2000X.

partículas (**Fig. 9**). Esto se traduce en un comportamiento anticorrosivo pobre (**Fig. 1**, pintura 7).

CONCLUSIONES

1. La **presencia de alcohol etílico** estabiliza los productos de la hidrólisis parcial del silicato de etilo en solución y evita la precipitación masiva de sílice hidratada.
2. El **ácido agregado** aumenta el grado de hidrólisis del silicato de etilo (en presencia de alcohol); a medida que aumenta la concentración del mismo se produce una mayor liberación de moléculas de alcohol por mol de agua agregado.
3. La **concentración de agua y de ácido** en el ligante determina la morfología de las películas de sílice e indirectamente las propiedades electroquímicas de las pinturas al influir en el contacto de las partículas de cinc entre sí. Así, por ejemplo, una elevada concentración de ácido produce películas que reducen dicho contacto.
4. A pesar que las características morfológicas de las películas de sílice influyen en el comportamiento electroquímico de estas pinturas, **las concentraciones de ácido y de agua pueden variarse dentro de ciertos límites** y lograr así películas con un comportamiento anticorrosivo satisfactorio.
5. El **factor decisivo es la concentración de ácido clorhídrico**. Altas concentraciones del mismo conducen a películas con escaso poder protector. Un aumento de la concentración de agua produce películas que permiten una mayor actividad galvánica y en consecuencia una mayor acumulación de productos de corrosión, capaces de aumentar la resistividad del recubrimiento en función del tiempo al sellar sus poros.
6. La **relación óptima** de masa de agua/masa de ácido es 110.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la CIC (Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires) y al CONICET (Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas) por el apoyo brindado para realizar esta investigación.

REFERENCIAS

- [1] Lindqvist S. A., Mészáros L. and Svenson L.- *J. Oil & Colour Chem. Assoc.* **68**, 10 (1985).
- [2] Romagnoli R. and Vetere V.F.- *Corrosion Reviews*, **10** (3-4), 337 (1992).
- [3] Anónimo, Silibond, *Información técnica*, Stauffer Chemicals.
- [4] Anónimo, *Monsanto's Technical Report*.
- [5] Noller C.R.- *Química de los Compuestos Orgánicos*, López Libreros Editores, Buenos Aires, pp 197-200 (1968).

- [6] Fragata F. de L., Sebrao M. Z. and Serra E. T.- *Corrosão e Proteção de Materiais* **5** (1), 12 (1987).
- [7] Barajas R., Bastidas J. M., Morcillo M. and Feliú S.- *Rev. Iber. Corros. y Prot.* **XVIII** (2-6), 254 (1989).
- [8] Fragata F. de L., Mussoi C. R. S., Margarit I. C. P., Moulin C., Mattos O. R.- *J. Coatings Technology*, **65** (816), 103 (1993).
- [9] Romagnoli R., Vetere V. F., Armas R. A.- *J. Applied Electrochemistry*, **24**, 1013 (1994).
- [10] Romagnoli R. and Vetere V. F.- *J. Oil & Colour Chem. Assoc.*, **76**, 208 (1993).
- [11] Feliú S., Barajas R., Bastidas J. M., Morcillo M.- *J. Coatings Technology*, **61** (775), 63 (1989).
- [12] Feliú S., Barajas R., Bastidas J. M., Morcillo M.- *J. Coatings Technology*, **61** (775), 71 (1989).
- [13] Armas R. A., Gervasi C. A., Di Sarli A. R., Vilche J. R.- *Corrosion*, **48** (5), 379 (1992).
- [14] Kolthoff I. M., Sandell E. B., Meehan E. J., Bruckenstein S.- *Análisis Químico Cuantitativo*, Librería y Editorial Nigar S. R. L., Buenos Aires, (1985).

ESTUDIO DE LA CAPACIDAD ANTICORROSIVA DEL FOSFATO DE CINC Y DEL MOLIBDOFOSFATO DE CINC EN PINTURAS ALQUIDICAS

STUDY OF THE ANTICORROSIVE PROPERTIES OF ZINC PHOSPHATE AND ZINC MOLYBDOPHOSPHATE IN ALKYD PAINTS

B. del Amo¹, R. Romagnoli¹ y V. F. Vetere

SUMMARY

Red lead and zinc chromates are doubtless the more efficient pigments to protect painted metals against corrosion. Their use in paint formulation is being restricted due to their deleterious action. Inorganic phosphates, specially zinc phosphate, are suggested to replace toxic chromates. Data on its anticorrosive properties, appearing in the specialized literature, are not conclusive.

In this paper it is studied the anticorrosive behaviour of non micronized and micronized zinc phosphates and micronized zinc molybdophosphate in paints formulated with an alkyd resin. The anticorrosive action of those pigments is compared with that of zinc chromate and with non anticorrosive pigments.

The anticorrosive performance of the paints was evaluated through accelerated tests in salt spray and humidity chambers (ASTM D 117-90 and D 2247-87, respectively), electrochemical tests and film adhesion (ASTM D 3359).

It has been established that micronized zinc phosphate and zinc molybdophosphate have a slightly higher anticorrosive performance than zinc chromate. Good correlation has been obtained among salt spray and humidity chambers tests and electrochemical ones.

Keywords: zinc phosphate; zinc molybdophosphate, zinc chromate, salt spray and humidity chamber tests; electrochemical assays.

INTRODUCCION

Las cubiertas orgánicas constituyen un medio efectivo y económico para proteger los metales contra la corrosión. Sin embargo, las formulaciones anticorrosivas contienen compuestos de plomo o de cromo hexavalente que pueden contaminar el medio ambiente o causar problemas de toxicidad para los operarios durante los procesos de elaboración y/o en las operaciones de pintado. Las regulaciones establecidas en diferentes países en relación con su empleo han originado una intensa búsqueda de pigmentos anticorrosivos alternativos, no tóxicos.

En este sentido las tendencias actuales están focalizadas en la sustitución de los mencionados pigmentos por diferentes fosfatos [1-3]; así por ejemplo, el fosfato de cinc ha tenido una amplia difusión como sustituyente del cromato de cinc.

¹ Miembro de la Carrera del Investigador del CONICET

Meyer menciona que la protección brindada por el fosfato de cinc está relacionada con la fosfatización del metal base y con la formación de sustancias de estructura compleja con el ligante. Para dicho autor, éstas, al reaccionar con los productos de corrosión originan una película firmemente adherida al sustrato [1,2].

Estudios más recientes sostienen que la protección se debe a la formación de una película de oxihidróxidos de hierro sobre el acero [4-6]. El mecanismo de protección involucraría, además, la polarización de las áreas catódicas por la precipitación de sales básicas escasamente solubles sobre la superficie del acero; estas sales podrían contener al anión fosfato en su composición [6-8]. La baja solubilidad del fosfato de cinc y el tamaño grande de sus cristales no contribuyen a la formación de una película protectora eficiente [3, 9-11].

El fosfato de cinc ha sido empleado en pinturas formuladas con diversos ligantes [1, 3, 12, 13], pero los resultados obtenidos con este pigmento son contradictorios [13-17]. Los ensayos de larga duración mediante exposición a la intemperie son alentadores pero no ocurre lo mismo con los acelerados [13-15, 18, 19]. El fosfato de cinc tiene buen comportamiento en atmósferas industriales pues se activa en medio ácido [18].

Se ha sugerido también su uso en combinación con otros pigmentos anticorrosivos como cromatos de cinc y cromatos orgánicos [20], boratos inorgánicos [14, 21], molibdatos [22] y nitroftalato de cinc [14] para mejorar la eficiencia anticorrosiva de las pinturas.

Las investigaciones realizadas hasta el presente indican que las propiedades protectoras de los cromatos de cinc no pueden ser igualadas por el fosfato de cinc [10, 11, 20, 23]. A raíz de esto se han propuesto los fosfatos de cinc modificados por micronizado, por adición de aluminio, de molibdeno o de manganeso, por adición de grupos básicos o por tratamientos orgánicos previos.

El objetivo del presente trabajo es estudiar la capacidad anticorrosiva de los pigmentos fosfato de cinc sin micronizar y micronizado, y molibdofosfato de cinc micronizado, en pinturas con ligantes a base de resinas alquídicas.

PARTE EXPERIMENTAL

Composición de las pinturas

Pigmentación. Como pigmento anticorrosivo se empleó fosfato de cinc sin micronizar, fosfato de cinc micronizado o molibdofosfato de cinc, también micronizado. Las características morfológicas de estos pigmentos fueron determinadas por microscopía electrónica de barrido (SEM); el pigmento de referencia fue un cromato de cinc (IRAM 1083), debido al eficiente comportamiento señalado en la bibliografía y comprobado en trabajos experimentales realizados con anterioridad en el CIDEPINT.

El contenido de pigmento anticorrosivo fue 30,0 % en volumen sobre el contenido total de pigmento. La formulación se completó empleando dióxido de titanio, silicato de magnesio (talco) y sulfato de bario (29,1; 11,8 y 29,1 % en volumen, respectivamente. Estos pigmentos no tienen propiedades inhibitoras de la corrosión pero contribuyen, en el caso del dióxido de titanio, a dar poder cubritivo a la película, mientras que el talco y la barita actúan como extendedores inertes (Tabla I).

TABLA I

**Composición de la pigmentación de las pinturas
(% en volumen sobre el pigmento)**

Pigmento anticorrosivo	30,0
Talco	29,1
Dióxido de titanio	11,8
Barita	29,1

Ligante. Como material formador de película se seleccionó una resina alquídica comercial (solución al 50 % en aguarrás mineral). El espectro IR de la resina muestra el pico característico de las resinas alquídicas en 1275 cm^{-1} y los correspondientes al estiramiento C-H del aceite en 2870 y 2930 cm^{-1} . También aparecen los picos característicos del estiramiento C=C en los grupos aromáticos (1490 , 1580 y 1600 cm^{-1}). La deformación del anillo bencénico puede observarse en las longitudes de onda de 705 y 745 cm^{-1} . La resina empleada presenta un espectro característico de una resina alquídica media.

Contenido de pigmento. Las pinturas se formularon con una relación PVC/CPVC 0,8 para lograr que el contenido de ligante libre fuese similar en todas ellas; esto permite comparar la eficiencia de los diferentes pigmentos anticorrosivos estudiados [24,25].

Pintura de referencia. Las formulaciones fueron comparadas con otras de referencia en las que se empleó cromato de cinc como pigmento anticorrosivo y la ya mencionada anteriormente sin pigmento anticorrosivo.

Preparación de las muestras y aplicación en las pinturas

La preparación de las pinturas se realizó en un molino de bolas de 3,3 litros de capacidad. En primer término se incorporó la resina en solución y luego los pigmentos, dispersando durante 24 horas. Las condiciones operativas del molino fueron establecidas de manera de alcanzar una adecuada dispersión de los pigmentos [26].

Las pinturas fueron aplicadas sobre probetas de acero SAE 1010 ($15,0 \times 7,5 \times 0,2\text{ cm}$) arenadas hasta alcanzar el grado de preparación Sa 2 1/2 (norma SIS 05 59 00/67). Se determinó una rugosidad promedio de $20 \pm 4\text{ }\mu\text{m}$. Luego, los paneles de acero se desengrasaron con tolueno y se pintaron con pincel hasta obtener un espesor de película seca de $65 \pm 5\text{ }\mu\text{m}$. Las probetas así preparadas fueron mantenidas en ambiente de laboratorio durante 48 horas previo a la realización de los ensayos.

Ensayos realizados

Resistencia a la niebla salina (ASTM B 117-90). Antes de ser colocadas en la cámara de niebla salina se procedió a realizar un corte en forma de cruz en la película, a fin de exponer el acero sin protección (ASTM D 1654-92). Las experiencias se llevaron a cabo por triplicado, determinándose el valor medio de los resultados obtenidos.

El grado de oxidación fue evaluado de acuerdo con la Norma ASTM D 610 -85 para

los paneles pintados y ASTM D 1654-92 para los paneles observados después de remover la capa de pintura.

Cámara de humedad (ASTM D 2247-87). Otra serie de paneles, preparados en forma similar a los del ensayo anterior, fue colocada en una cámara de humedad (100 % de humedad relativa y $38 \pm 1^\circ\text{C}$ de temperatura). El ensayo fue también realizado por triplicado, durante 2000 horas. El grado de ampollado fue evaluado empleando la Norma D 714-87.

Adhesión (ASTM D 4541-89). Las determinaciones se realizaron empleando un Elcometer modelo 106, luego de 48 horas de secado de la película.

Potencial de corrosión. Las celdas electroquímicas para medir el potencial del sistema pintura-sustrato de acero se construyeron delimitando áreas de $3,0\text{ cm}^2$ sobre la superficie pintada mediante tubos de acrílico, con uno de sus extremos achatado, de 7 cm de longitud y 4 cm de diámetro. En estos tubos se colocó el electrolito empleado (solución de perclorato de sodio 0,5 M). Se utilizó como electrodo de referencia uno de Ag/AgCl y las medidas se realizaron con un voltímetro con alta impedancia de entrada.

Resistencia al pasaje de la corriente eléctrica. La resistencia al pasaje de la corriente eléctrica se midió empleando la celda anterior y un contraelectrodo de platino. Las mediciones fueron realizadas con un puente de conductividad Gen Rad, modelo 1657 Digibridge a una frecuencia de 1000 Hz.

DISCUSION DE RESULTADOS

Resistencia a la niebla salina. En la Tabla II se indican los resultados de las observaciones realizadas luego de 500 horas de permanencia en cámara de niebla salina. En este ensayo ninguna de las películas de pintura presentó ampollado.

TABLA II

Grado de oxidación (ASTM D 610-85 y D 1654-92)
Cámara de niebla salina, 500 horas

Pigmento	Oxidación		Avance de la oxidación en la cruz, mm
	Panel pintado	Pintura removida	
Fosfato de cinc*	5	4	4
Fosfato de cinc**	10	10	2
Molibdofosfato de cinc**	10	9	2
Cromato de cinc	8	8	11
Sin pigmento inhibidor	6	2	15

* Sin micronizar

** Micronizado

La protección anticorrosiva alcanzada, observada luego de remover la película de pintura pigmentada con fosfato de cinc sin micronizar resultó baja (grado 4) y sólo

ligeramente mayor que la correspondiente a la pintura sin pigmento inhibidor (grado 2). Sin embargo el avance de la oxidación en la cruz fue mucho menor en el caso del fosfato de cinc sin micronizar (4 mm) que cuando se empleó la pintura sin pigmento inhibidor (15 mm).

Empleando fosfato de cinc o molibdofosfato de cinc micronizados el grado de protección mejoró notablemente alcanzando valores de 10 y 9, respectivamente (**Fig. 1**) en ambos casos la progresión de la corrosión en la zona de corte fue de sólo 2 mm. Estas pintura ejercieron una protección ligeramente superior a la formulada con cromato de cinc (grado de oxidación 8) en la que se observa un avance importante de la oxidación en la zona de corte (11 mm, **Fig. 1**).

La capacidad anticorrosiva del fosfato de cinc y del molibdofosfato de cinc micronizados es mayor que la del fosfato de cinc sin micronizar porque originan películas con mejor empaquetamiento del pigmento y brindan también una mayor superficie de interacción con el ligante [3]. Así, en las micrografías del fosfato de cinc (**Fig. 2**) se observan aglomeraciones de cristales grandes laminares, mientras que en el fosfato de cinc y el molibdofosfato de cinc micronizados, las partículas presentan una superficie rugosa constituida por microcristales laminares dispuestos esencialmente en forma radial (**Fig. 3**).

Cámara de humedad. Luego de 2000 horas de permanencia en cámara de humedad (**Tabla III**) los valores de oxidación de la pintura con fosfato de cinc fueron, comparables a los de la pintura sin pigmento inhibidor; en ambos casos la protección resultó ineficiente. Con fosfato de cinc y molibdofosfato de cinc micronizados la protección fue ligeramente superior a la ejercida por el cromato de cinc, para el mismo período de ensayo.

TABLA III

**Grado de oxidación (ASTM D 610-85 y D 1654-92) y ampollado (ASTM D 714-87)
Cámara de humedad, 2000 horas**

Pigmento	Oxidación		Ampollado***
	Panel pintado	Pintura removida	
Fosfato de cinc*	5	4	6 MD
Fosfato de cinc**	8	8	8 P
Molibdofosfato de cinc**	9	8	8 P
Cromato de cinc	10	7	8 P
Sin pigmento inhibidor	6	4	8 P

* Sin micronizar

** Micronizado

*** MD: medio denso; P: poco

En general el tamaño y el número de ampollas fue pequeño (grado 8, poco), se incrementó en el caso del fosfato de cinc sin micronizar (grado 6, medio denso).

Adhesión. Los valores de adhesión (**Tabla IV**) fueron más altos en el caso de las formulaciones con fosfato de cinc (15 kg.cm⁻²) pero su capacidad anticorrosiva no resultó efectiva debido a la menor velocidad con que se producen los iones fosfato como así también a la interacción del pigmento con el ligante debido a las características morfológicas de este pigmento.

TABLA IV
Adhesión luego de 48 horas de secado
(ASTM D 4541-89)

Pigmento	Adhesión, kg.cm ⁻²
Fosfato de cinc*	15
Fosfato de cinc**	12
Molibdofosfato de cinc	13
Cromato de cinc	8
Sin pigmento inhibidor	9

* Sin micronizar ** Micronizado

La adhesión de las pinturas con fosfato de cinc o molibdofosfato de cinc micronizado fue superior a la que presentaron las pinturas de referencia.

Potencial de corrosión. El análisis de la evolución del potencial de corrosión (**Fig. 4**) muestra que en todos los casos éste disminuye durante los primeros días debido a la aparición de compuestos de hierro necesarios para la formación de la película protectora [6]. Sin embargo, sólo en el caso de las pinturas sin pigmento inhibidor, ese descenso es continuó en el tiempo.

Luego de este período inicial, las pinturas formuladas con fosfato de cinc o molibdofosfato de cinc micronizados muestran un desplazamiento oscilatorio del potencial de corrosión que es mucho más pronunciado para el sistema acero/pintura pigmentada con molibdofosfato de cinc. Este comportamiento es típico de los pigmentos inhibidores activos [27]; si bien los cromatos se incluyen normalmente en esta categoría, el cromato de cinc muestra un pico apenas perceptible. Asimismo, dicho comportamiento es indicativo del comienzo del deterioro de la película [28] aunque el metal se encuentre protegido debido, en parte, a la acción del pigmento. Esta acción resulta evidente dado que los niveles de protección alcanzados con el fosfato de cinc y el molibdo fosfato de cinc micronizados son los mayores.

La respuesta de la película de pintura que contiene fosfato de cinc sin micronizar es similar al de la pintura de referencia formulada sin pigmento inhibidor. La pintura que contiene cromato de cinc pierde sus propiedades protectoras después de un período de inmersión de 10 días mientras que con fosfato de cinc o con molibdofosfato de cinc micronizados ello ocurre luego de períodos de 20 y 30 días respectivamente.

Resistencia al pasaje de la corriente eléctrica. La resistividad de las pinturas varía con el tiempo de inmersión de tal manera que es posible distinguir tres zonas bien definidas en el diagrama de resistividad vs tiempo (**Fig. 5**). En la primera zona la resistividad decae en función del tiempo durante un período que es más largo para las pinturas pigmentadas con fosfato de cinc o molibdofosfato de cinc micronizados debido a que el tamaño y forma de las partícula se produce un mejor empaquetamiento. La caída es debida a la penetración de la solución salina en la película; por lo tanto, la duración de esta fase es proporcional al espesor de la película.

En la segunda zona la resistividad de la película de pintura aumenta hasta un máximo debido a que se forma una estructura compacta debajo de la pintura (**Fig. 6**). El comienzo de esta zona coincide con el final del período de protección (**Fig. 4**), es decir el momento en el cual el potencial de corrosión del sistema evoluciona, continuamente, hacia los valores más negativos.

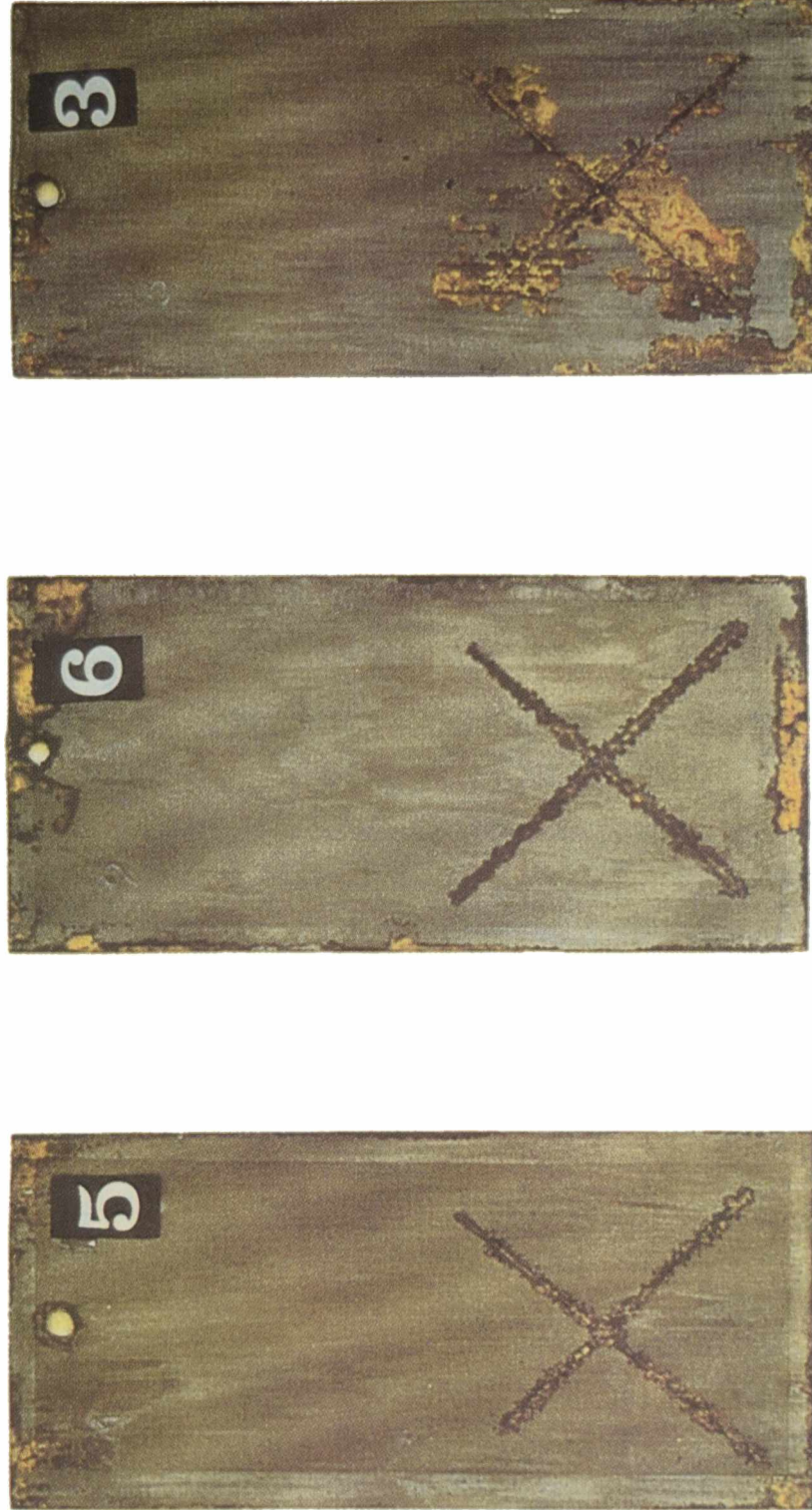


Fig. 1.- Aspecto de los paneles expuestos durante 500 horas en cámara de niebla salina (ASTM B 117-90) una vez que ha sido removida la pintura anticorrosiva:
a) fosfato de zinc micronizado (probeta 5); b) molibdofosfato de zinc (probeta 6)
y c) fosfato de zinc laminar (probeta 3).

Al final de esta segunda zona, los óxidos de la película compacta evolucionan desfavorablemente y aparecen las primeras formaciones desordenadas de óxido férrico sobre la superficie de la pintura (Fig. 7). El tiempo de aparición del óxido férrico sobre la película de pintura en contacto con el electrolito varía de un pigmento a otro (Tabla V). El fosfato y el molibdofosfato de cinc micronizados son los pigmentos que más la retardan mientras que el fosfato de cinc se comportó en forma similar a los pigmentos inertes y el cromato de cinc fue ligeramente superior a estos dos últimos.

TABLA V

Lapso transcurrido hasta la aparición de puntos de oxidación sobre la película de pintura con perclorato de sodio 0,5 M

Pigmento	Días
Fosfato de cinc*	11
Fosfato de cinc**	32
Molibdofosfato de cinc**	32
Cromato de cinc	14
Sin pigmento inhibidor	10

* Sin micronizar

** Micronizado

La pintura pigmentada con molibdofosfato de cinc mostró los valores de resistencia más altos y junto con la que contiene fosfato de cinc micronizado son las que más tiempo tardan en alcanzar el pico resistencia en el tiempo y, por lo tanto, las que más tardíamente exhiben el deterioro por formación de óxido férrico sobre su superficie.

Finalmente se aprecia una tercera zona, en la cual la resistividad cae a valores muy bajos, coincidiendo con la extensión de la corrosión a toda la superficie.

CONCLUSIONES

- 1) El fosfato de cinc y el molibdofosfato de cinc micronizados tienen un comportamiento anticorrosivo ligeramente superior al cromato básico de cinc cuando se lo emplea en la formulación de pintura con un ligante alquídico y con una relación PVC/CPVC 0,8.
- 2) En la zona de corte, la protección lograda con los fosfatos micronizados es superior a la lograda con el cromato de cinc.
- 3) La pintura con fosfato de cinc sin micronizar, presenta un comportamiento anticorrosivo pobre, similar al de la pintura sin pigmento inhibidor.
- 4) La concordancia observada entre los resultados de los ensayos electroquímicos y los de cámara de niebla salina y cámara de humedad indica que existe una buena correlación entre el diagnóstico efectuado por ambos tipos de ensayo.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y a la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CIC) por el apoyo brindado para realizar esta investigación. Se

agradece asimismo a la firma COLORES HISPANIA por la provisión de los diferentes fosfatos de cinc para realizar esta investigación.

REFERENCIAS

- [1] Meyer G.- **Farbe+Lack**, **69** (7), 528 (1963).
- [2] Meyer G.- **Farbe+Lack**, **71** (2), 113 (1965).
- [3] Adrian G., Gerhard A., Bittner A. and Gawol M.- **European Supplement to Polymer Paint Colour Journal**, **62** (1981).
- [4] Leidheiser (Jr.) H.- **J. Coat. Tech.**, **53** (678), 29 (1981).
- [5] Kozlowski W. and Flis J.- **Corr. Sci.**, **32** (8), 861 (1991).
- [6] Romagnoli R. and Vetere V.F.- **Corrosion (NACE)**, **51** (2), 16 (1995).
- [7] Clay M. F. and Cox J. H.- **J. Oil Colour Chem. Assoc.**, **56**, (13) (1973).
- [8] Szklarska-Smialowska Z. and Mankowsky J.- **Br. Corros. J.**, **4** (9), 271 (1969).
- [9] Burkill J. A. and Mayne J. E. O.- **J. Oil Colour Chem. Assoc.**, **71** (9), 273 (1988).
- [10] Gerhard A. and Bittner A.- **J. Coat. Tech.**, **58** (740), 59 (1986).
- [11] Kresse P.- **Farbe+Lack**, **80** (2), 85 (1977).
- [12] Pfizer Pigments, Inc., 1988, **Zinc Phosphate. Technical Specification**.
- [13] Barracclough J. and Harrison J. B.- **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, **48** (4), 341 (1965) 341.
- [14] Pietsch S.- **Plaste Kautschuk**, **36** (7), 246 (1989).
- [15] Fragata F. de L. and Dopico J.- **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, **74** (3) (1991).
- [16] Mishra U. S. and Shukla M. C.- **Paint & Ink Internat.**, **5** (3), 23 (1992).
- [17] Bittner A.- **J. Coat.Tech.**, **61** (777), 111 (1989).
- [18] Hare C.H.- **J. Protect. Coat. & Linings**, **7** (10), 61 (1990).
- [19] Williams-Wynn D. E. A.- **J. Oil Colour Chem. Assoc.**, **60**, 263 (1977).
- [20] Kukla J., Tyrka E. and Polen S.- **Hydrokorr-Organokorr '86 Seminar**, **42** (1986).
- [21] Waardal (Jr.) O.- **Polym. Paint. Col. J.**, **182** (4302), 154 (1992).
- [22] Garnaud M. H. L.- **Polym. Paint. Col. J.**, **174**, 268 (1984).
- [23] Depireux J. and Piens M.- **18th FATIPEC Congress**, vol. **3**, 183 (1987).
- [24] Asbeck W. K. and van Loo M.- **Ind. Eng. Chem.**, **41**, 1470 (1949).
- [25] Adrian G. and Bittner A.- **J. Coat. Tech.**, **58** (740), 59 (1986).

- [26] Giúdice C., Benítez J. C. and Rascio V.- **J.Oil Col. Chem Assoc.**, **62** (3), 151 (1980).
- [27] Wormwell J. and Brasher A.- **J. Iron Steel Inst.**, **162**, 129 (1949).
- [28] Laout J. C., Jansen P. and Quang Kinh V.- **XII Congres FATIPEC, Cannes-Antibes-Juan-Les-Pins**, 377 (1976).



Fig. 2.- Micrografía SEM de los cristales de fosfato de cinc sin micronizar (magnificación 2000X).

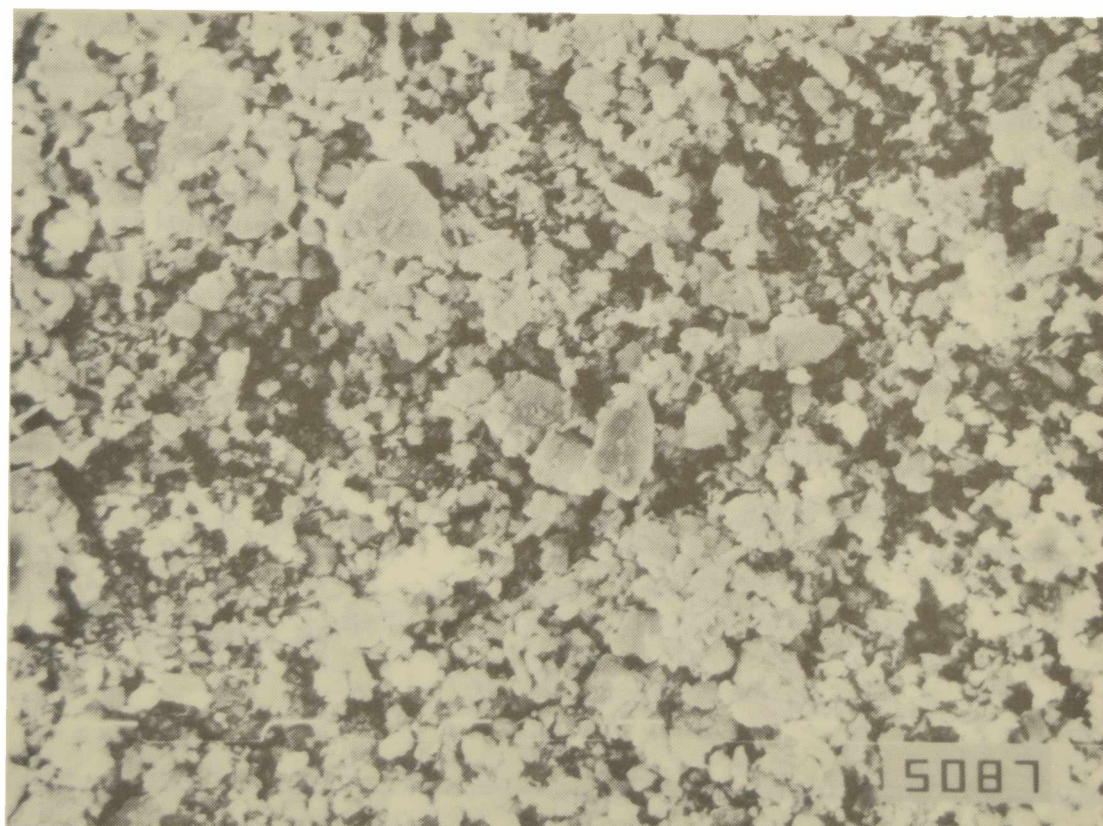


Fig. 3.- Micrografía SEM de monocristales de fosfato de cinc micronizado (magnificación 2000X).

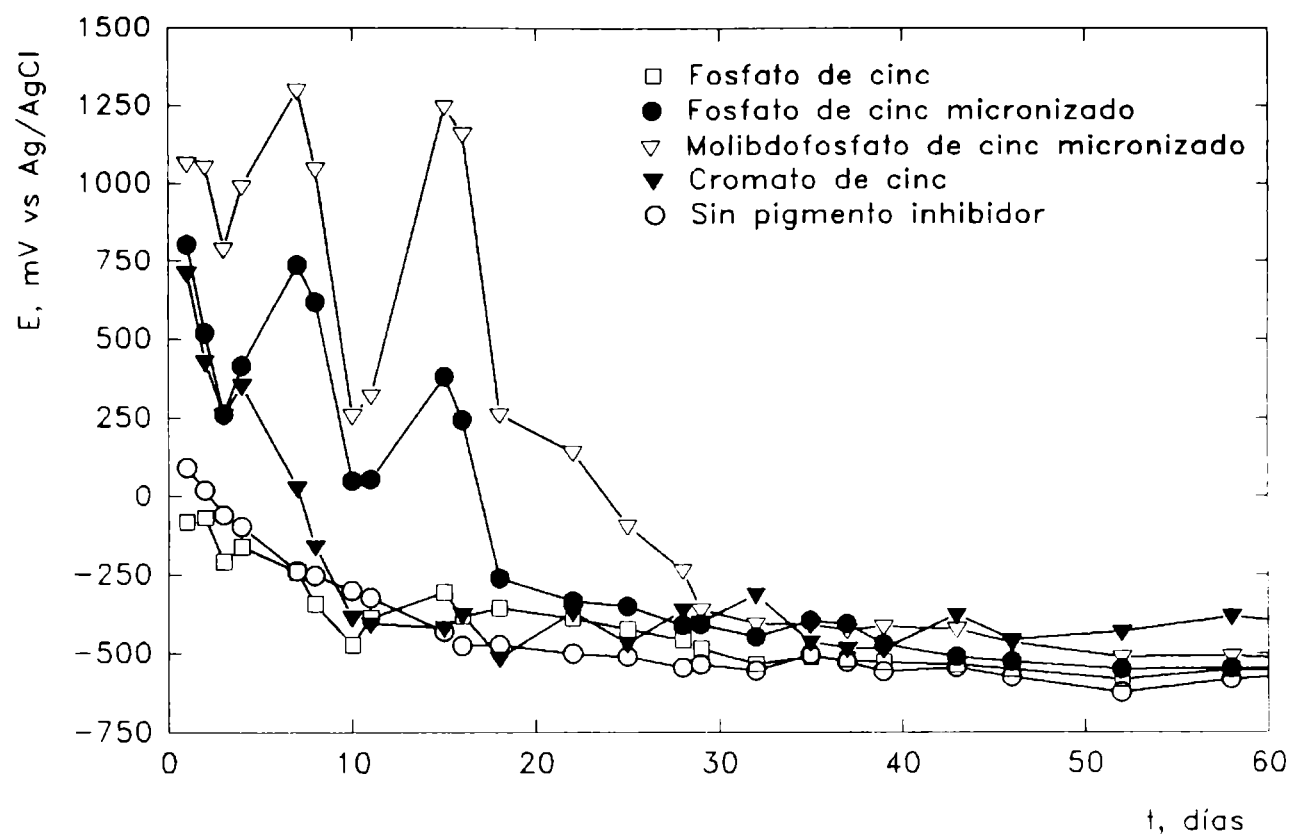


Fig. 4.- Potencial de corrosión de los paneles de acero pintados en función del tiempo de exposición (electrolito perclorato de sodio 0,5 M).

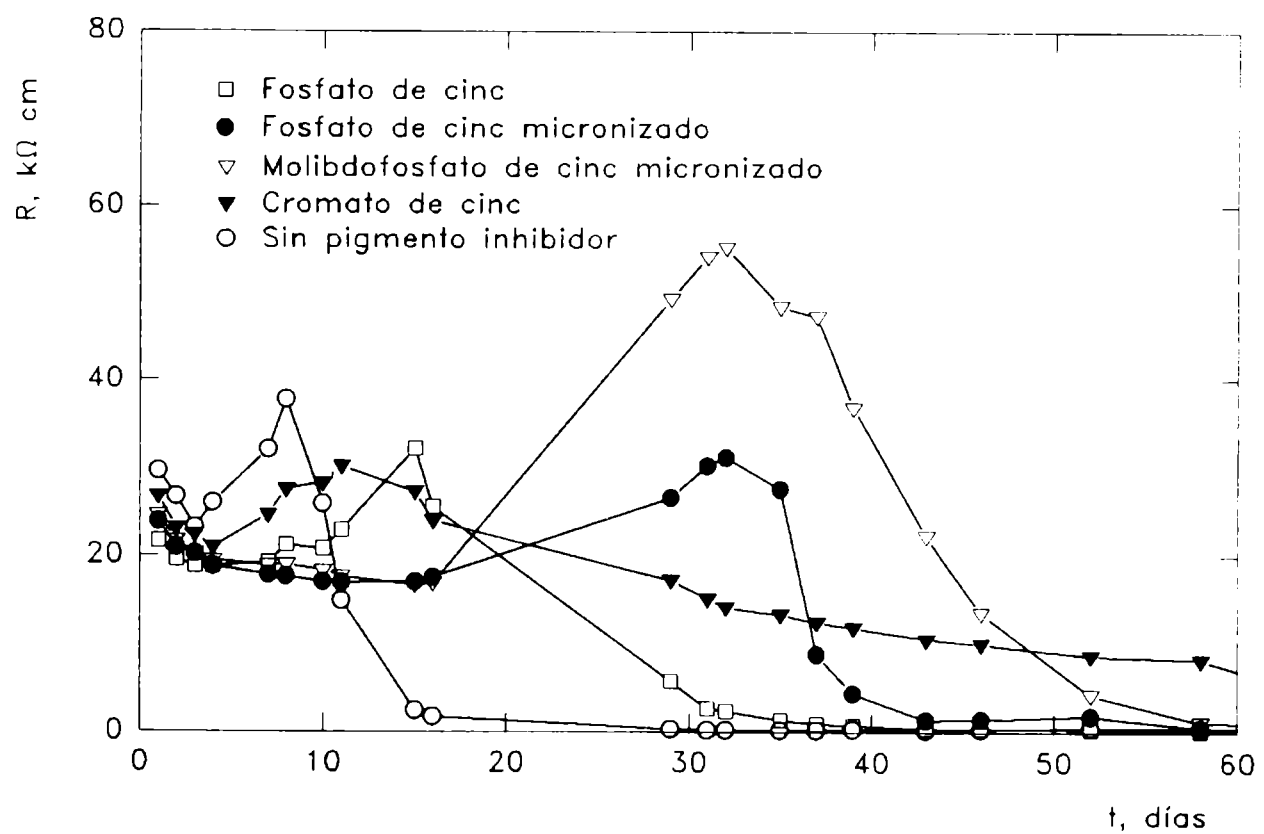


Fig. 5.- Resistividad del sistema acero-película de pintura-electrolito en función del tiempo de exposición (electrolito perclorato de sodio 0,5 M).

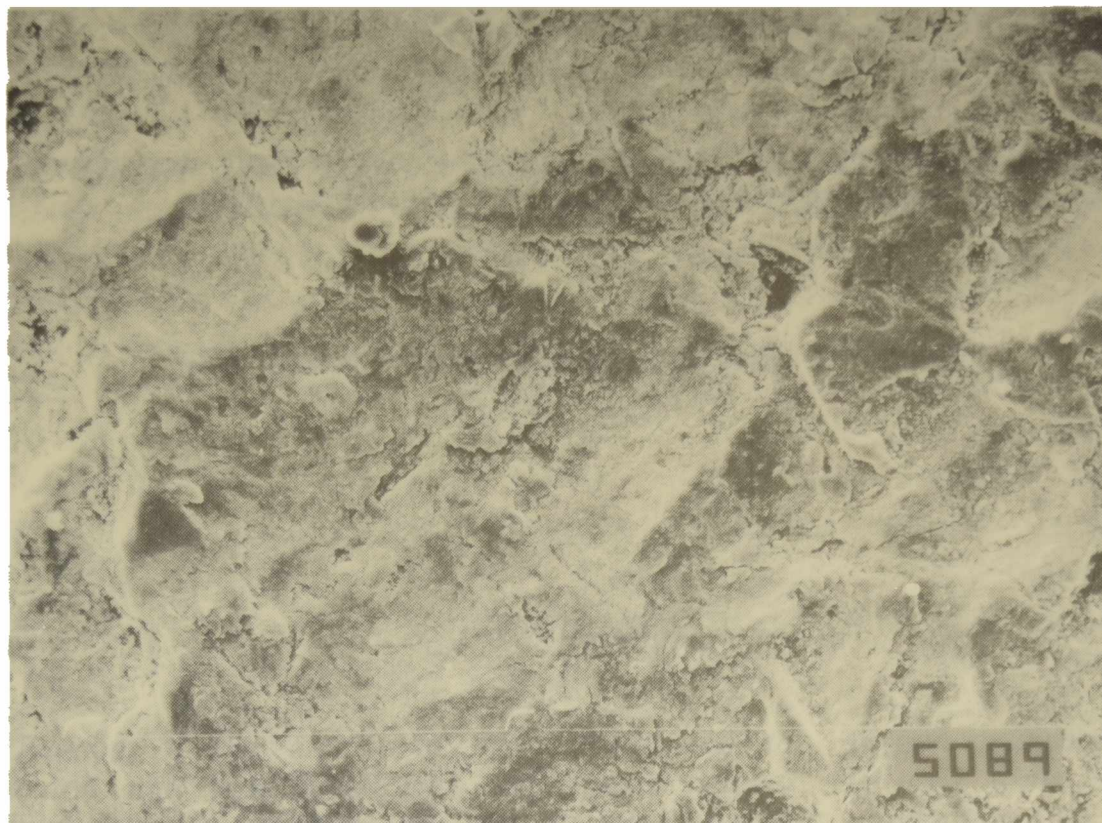


Fig. 6.- Micrografía SEM de los productos de corrosión formados en la interfase metal/película de pintura (magnificación 500X).

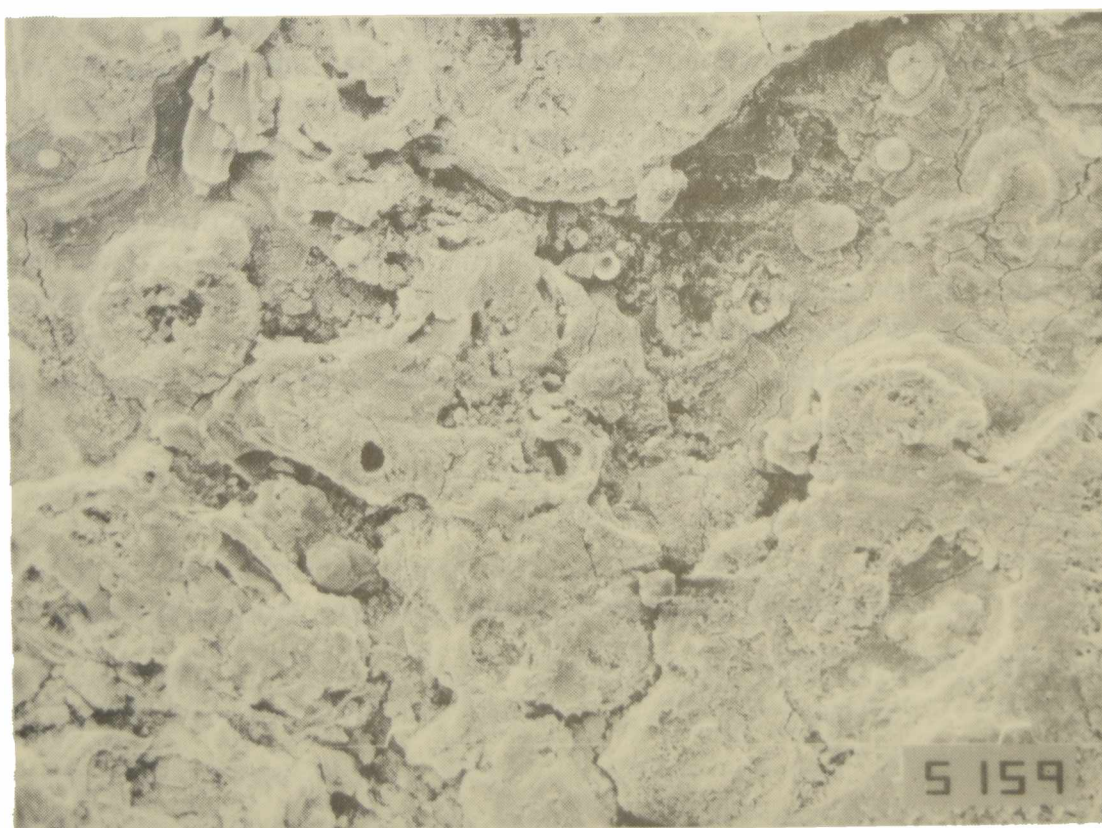


Fig. 7.- Micrografía SEM de las formaciones de óxido férrico que atraviesan la película de pintura (magnificación 500X).

INFLUENCIA DEL ELECTROLITO EN LOS PROCESOS DIFUSIONALES A TRAVES DE PELICULAS DE CAUCHO CLORADO

INFLUENCE OF THE ELECTROLYTE ON THE DIFFUSIONAL PROCESSES THROUGH CHLORINATED RUBBER FILMS

C.I. Elsner¹, R.A. Armas and A.R. Di Sarli²

SUMMARY

The influence of the electrolyte composition on the oxygen transport through unpigmented and non plasticized chlorinated rubber (10 cP) films applied on steel was studied using the potentiostatic oxygen reduction as the test reaction. Distilled water or 3, 1.5, 0.75 or 0.375 % NaCl solutions saturated with pure oxygen, air or nitrogen were used as electrolyte. Besides the electrochemical measurements, the system evolution was tested by visual assessment before, during and after the exposition time.

From the experimental results it was concluded that: 1) the chlorinated rubber applied in very thin films gave a good anticorrosive protection level, which was attributed to the high barrier effect to the chloride ion transport. None of the samples showed blistering or adhesion loss; 2) the steady state current values for each combination electrolyte/ bubbling gas were not in agreement with the oxygen concentration in solution. This fact is hardly related to the electrolyte conductivity variation since its weighting effect is significantly greater than those corresponding to the gas solubility ones, and 3) mass transport is not the rate limiting control of the corrosion process due to the measured currents, with and without the organic film, are of the same order of magnitude, so it was considered that the rate control is by ohmic resistance to the ionic flux.

Keywords: Mass transport, oxygen, paint, corrosion, protection.

¹ Miembro de la Carrera del Investigador del CONICET

² Miembro de la Carrera del Investigador de la CIC

INTRODUCCION

Múltiples tipos de recubrimientos han sido (y son) diseñados para proteger estructuras de acero de los ambientes naturales más agresivos: niebla salina, agua poluida y/o salada, lluvia, alta humedad, radiación ultravioleta y condiciones atmosféricas con temperaturas extremas. Específicamente, estos recubrimientos deben proteger de la corrosión a estructuras de acero tales como puentes, muelles, plataformas submarinas, barcos, tanques para el almacenamiento de diferentes productos, equipos de procesos y cañerías. Funcionan proveyendo una barrera protectora entre la superficie a proteger y el medio corrosivo y/o incorporando a su formulación pigmentos inhibidores capaces de controlar la corrosión. Los procesos de transporte de materia, a través de películas orgánicas que separan una fase acuosa de otra metálica, son de gran interés científico en el campo de la protección anticorrosiva porque implican **obtener una mayor y mejor comprensión de los mecanismos de transporte** para desarrollar nuevas formulaciones de pinturas, capaces de controlar más efectivamente la permeación de agua, oxígeno e iones desde la fase acuosa ya que la velocidad de la reacción de reducción del oxígeno depende tanto del suministro de estas especies como de la capacidad catódica de la superficie metálica y **la caracterización de los probables mecanismos y del comportamiento** de las películas de pintura en términos de principios fisicoquímicos.

A medida que aumenta la solubilidad del agua, ésta sería absorbida en cantidades crecientes, proceso que sólo se detendría cuando el gradiente de presión osmótica entre las soluciones externa e interna fuese igual a cero [1], aunque un estado de equilibrio diferente podría ser alcanzado si la presión mecánica ejercida sobre la solución interna (resultante de la resistencia de la película orgánica al hinchamiento y a la deformación) iguala la presión osmótica. Esta condición es una función de las propiedades mecánicas y de adhesión del sistema usado y explicaría la influencia del tipo de recubrimiento en su comportamiento global [2]. En tal sentido, experiencias realizadas con diferentes soluciones salinas mostraron que el único material responsable del aumento de peso y de volumen es el agua pura absorbida por la película polimérica durante su exposición a dichas soluciones [3].

Sumado al agua, el oxígeno es indispensable para la corrosión. Si bien el número de datos existentes sobre permeabilidad al oxígeno es muy limitado demuestran que, en algunos de los recubrimientos estudiados, el valor de dicho parámetro está por debajo del umbral o bien dentro del intervalo en el que el suministro de oxígeno es suficiente como para que se produzca corrosión; sólo en unos pocos casos la velocidad de permeación del oxígeno fue más alta. El estudio de los procesos difusionales a través de películas libres demostró que el transporte de agua no limita las reacciones de corrosión pero que sí puede hacerlo el de oxígeno [4,5]. Debe tenerse en cuenta que estas conclusiones están basadas en datos obtenidos con películas libres y podrían no ser representativos porque las reacciones sobre la superficie del metal afectan las características del recubrimiento, por ej., posibilitando la migración de iones. Con pocas excepciones, se desconoce la velocidad de reacción del oxígeno sobre superficies de acero pintadas [6].

Los ensayos acelerados de laboratorio, que utilizan técnicas electroquímicas y que han demostrado su capacidad para predecir la vida útil de diferentes recubrimientos incluyen medidas de conductividad iónica de las películas con corriente continua [7-9] y/o corriente alterna [10-13].

En base a esto, el propósito del presente trabajo, primera etapa de un estudio sistemático de la influencia de las variables de formulación del recubrimiento (tipo de plastificante, nivel de plastificación, concentración y/o características de los pigmentos) sobre el transporte de oxígeno, fue estudiar el efecto de la composición del electrolito sobre la respuesta en corriente de sistemas acero naval/caucho clorado/medio acuoso, usando la reducción potencioestática del oxígeno como reacción testigo. En la celda electroquímica, el electrodo de trabajo estaba constituido por un disco de acero naval desnudo o recubierto con una película de caucho clorado, expuesto a electrolitos tales como agua destilada o soluciones 3; 1,5; 0,75 o 0,375% de NaCl en las cuales se hizo burbujear oxígeno puro, aire o nitrógeno.

PARTE EXPERIMENTAL

Como sustrato metálico se utilizaron chapas de acero SAE 1020 (15 x 8 x 0,2 cm). La superficie fue arenada hasta grado ASa2-3 (según norma SIS 05 5900/1967). El perfil de rugosidad superficial del acero desnudo se determinó mediante un equipo Hommel Tester P-3 n-z; el valor medio obtenido fue de $25 \pm 5 \mu\text{m}$. Luego de arenadas, las chapas fueron limpiadas con tolueno e inmediatamente recubiertas con una solución de caucho clorado 10 cP en tolueno.

Para evitar la contaminación con el polvo atmosférico, las probetas pintadas se mantuvieron almacenadas en desecador hasta el momento de ser utilizadas. El espesor de película seca se midió con un instrumento electromagnético, Elcometer 300, utilizando como referencia una chapa arenada desnuda y patrones de espesor conocido.

Las celdas electroquímicas de cada probeta se construyeron pegando con un adhesivo epoxídico dos tubos de acrílico transparente. La superficie del electrodo de trabajo fue de $15,9 \text{ cm}^2$. Como contra electrodo se usó un cilindro de grafito y como referencia un electrodo de calomel saturado (ECS). El electrolito empleado fue agua destilada o alguna de las soluciones mencionadas anteriormente, saturada con gas (aire, oxígeno o nitrógeno). La concentración de oxígeno disuelto se determinó mediante un sensor ORION mod. 820. Todos los ensayos se realizaron polarizando potencioestáticamente y a temperatura ambiente ($20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$). Al finalizar los mismos, las probetas se inspeccionaron visualmente y se tomaron fotografías con el propósito de evaluar y comparar el estado final de las muestras en las distintas condiciones experimentales ensayadas.

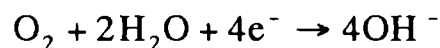
RESULTADOS Y DISCUSION

La hipótesis más simple del comportamiento frente a la corrosión establece que si una superficie metálica se cubre con un material capaz de impedir el acceso de agua y oxígeno, los procesos de corrosión deberían ser totalmente eliminados al suprimirse la reacción catódica por falta de reactivos. Sin embargo, al considerarse las condiciones reales de exposición a distintos medios acuosos es bien conocido que aunque las películas orgánicas son incapaces de evitar que ambas especies lleguen a la interface metal/recubrimiento en cantidad suficiente para impedir que dicha reacción tenga lugar debajo del "film", sí pueden limitarla de manera significativa. Así, por ejemplo, Kittelberger y Elm [14] demostraron que la velocidad de

difusión iónica a través del recubrimiento era mucho más baja en soluciones de NaCl que en agua, es decir, la película se comportaba como una membrana permselectiva capaz de reducir el flujo iónico en el “film” y también entre las áreas anódicas y catódicas de las celdas locales formadas en la superficie del sustrato metálico. Debido a que ambos factores contribuyen a disminuir la conductividad eléctrica del “film”, o lo que es equivalente a aumentar la caída óhmica del sistema, la corriente de corrosión también se reduce. Por lo tanto, éstos y otros resultados similares obtenidos con diferentes formulaciones han convertido a las propiedades eléctricas del recubrimiento en una de las llaves que permiten acceder al control de los procesos de corrosión.

En el caso particular del presente trabajo, el recubrimiento utilizado fue una película de caucho clorado 10 cP obtenida luego de la evaporación del disolvente (tolueno); en dicha película, no sólo las dobles ligaduras del caucho natural sino también aproximadamente la mitad o más de las uniones originales C-H son reemplazadas por uniones C-Cl, formando un polímero duro y vidrioso, sin entrecruzamiento de cadenas. El análisis espectrofotométrico (ASTM D 1639/70) de la resina empleada muestra un contenido de cloro cercano al 60%, acompañado por un índice de acidez de 1,80 mg KOH/g. Dada la simplicidad de la estructura (uniones C-C, C-H o C-Cl), la resistencia química del producto a la mayor parte de los ácidos inorgánicos y a los álcalis es excelente a temperatura ambiente. Sin embargo, como contrapartida de esta propiedad, la película seca posee un alto grado de rigidez mecánica que la torna susceptible de experimentar pérdidas de continuidad (cuarteado o agrietado).

En todos los ensayos realizados las chapas de acero (desnudas o recubiertas) polarizadas potencioestáticamente a -0,75 V/ECS actuaron como cátodo de la celda electroquímica. Bajo estas condiciones operativas, la reducción del oxígeno:



es la reacción catódica predominante y su velocidad está controlada por transferencia de materia, pudiéndose representar el flujo total ($\vec{N}$) mediante la primera ley de Fick. Si la reducción en el cátodo es rápida y total, al alcanzarse el estado estacionario la concentración de oxígeno sobre el metal es nula.

Dicho flujo, descrito en términos de la corriente límite de reducción de oxígeno (I_L), del coeficiente de difusión de la especie reaccionante (D_{O_2}) y del espesor de la película difusional (δ), se expresa para el acero desnudo como:

$$I_L = \frac{4FD_{\text{O}_2}Ac_s}{\delta}$$

donde:

- c_s = concentración de oxígeno disuelto en el seno de la solución (mol cm^{-3})
- D_{O_2} = coeficiente de difusión del oxígeno (cm^2s^{-1})
- $4F$ = Faradays necesarios para la reducción de 1 mol de oxígeno (coul mol^{-1})
- A = área geométrica del electrodo (cm^2)
- I_L = corriente límite de reducción de oxígeno (A)
- δ = espesor de la película difusional (cm)

Si, en cambio, el sustrato metálico está recubierto con una película orgánica la difusión del oxígeno a través del “film” depende de la diferencia de concentración a ambos lados del mismo y alcanza un valor límite de estado estacionario luego de un período de transición. Por consiguiente, la corriente de reducción de esta especie sobre el cátodo también deriva hacia un valor límite, I_{∞} , para el cual la velocidad de consumo de oxígeno por vía electroquímica es exactamente compensada por el aporte difusional. La medida del valor de la corriente al ser alcanzado el estado estacionario, es decir cuando $I = f(t) = \text{cte}$, permite calcular la velocidad de difusión del oxígeno a través del recubrimiento. Para una interface de este tipo, la primera ley de Fick se expresa [15-17]:

$$I_{\infty} = \frac{4FPAc_s}{d}$$

donde:

P = coeficiente de permeabilidad ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)

d = espesor de la película de pintura (cm)

I_{∞} = corriente que circula por el sistema en estado estacionario (A)

y el resto de las variables conservan su definición anterior

En presencia de agua y oxígeno, la corrosión del Fe ocurre según la siguiente ecuación:



es decir que, estequiométricamente, por cada mg O_2 se disuelven 2,32 mg Fe.

Las características y propiedades fisicoquímicas de los distintos electrolitos empleados se presentan en la **Tabla I**. A lo largo de cada ensayo, la solución utilizada se mantuvo saturada con un gas mediante el burbujeo de oxígeno puro, aire o nitrógeno; las distintas concentraciones de oxígeno disuelto alcanzadas se resumen en la **Tabla II**.

TABLA I
Características de las soluciones empleadas

Electrolito	Conductividad [mScm ⁻¹]	Salinidad [adimensional]	pH [adimensional]
agua destilada	2,96 10 ⁻³	0	6,67
0,375% NaCl	7,11	3,9	6,95
0,75% NaCl	13,46	7,8	6,90
1,5% NaCl	26,11	16,0	7,04
3% NaCl	31,60	31,6	7,22

En una primera etapa del trabajo experimental se analizó el comportamiento del **acero desnudo** expuesto a los diferentes medios. Los transitorios de corriente, mostrados en las **Fig. 1a - 3a**, permiten inferir una respuesta bien diferenciada cuando el **electrolito empleado era agua destilada**. Con ésta, y a pesar de su mayor concentración de oxígeno disuelto, las corrientes medidas fueron siempre mucho más bajas que las correspondientes a las soluciones salinas en las que el contenido de oxígeno es menor. Tal diferencia es atribuida a que la baja conductividad eléctrica del agua destilada, al menos tres órdenes de magnitud menor que la de

los otros electrolitos (ver **Tabla II**), introduce una elevada componente óhmica y, en consecuencia, reduce significativamente el valor de la corriente. En todos los casos, dicha corriente se estabilizó rápidamente entre 50 y 300 μA , dependiendo de la concentración de oxígeno disuelto en solución. Las fotografías obtenidas al final de los ensayos (**Fig. 4**) muestran que: a) con mayores concentraciones de oxígeno disuelto se produjo un ataque superficial en distinto grado y con formación de productos de corrosión color anaranjado poco adherentes; debajo de éstos se observaron otros productos más oscuros, adherentes y poco conductores de la electricidad; y b) cuando la solución fue saturada con nitrógeno, el ataque era leve, no alcanzándose a formar los masivos productos anaranjados antes mencionados.

TABLA II
Concentración de oxígeno disuelto en los distintos electrolitos
al ser saturados con oxígeno, aire o nitrógeno.

Electrolito	Oxígeno [mg O ₂ l ⁻¹]	Aire [mg O ₂ l ⁻¹]	Nitrógeno [mg O ₂ l ⁻¹]
agua destilada	29,03	6,06	0,047
0,375% NaCl	21,82	5,46	0,018
0,75% NaCl	25,61	4,45	0,019
1,5% NaCl	18,62	4,80	0,018
3% NaCl	18,30	3,35	0,018

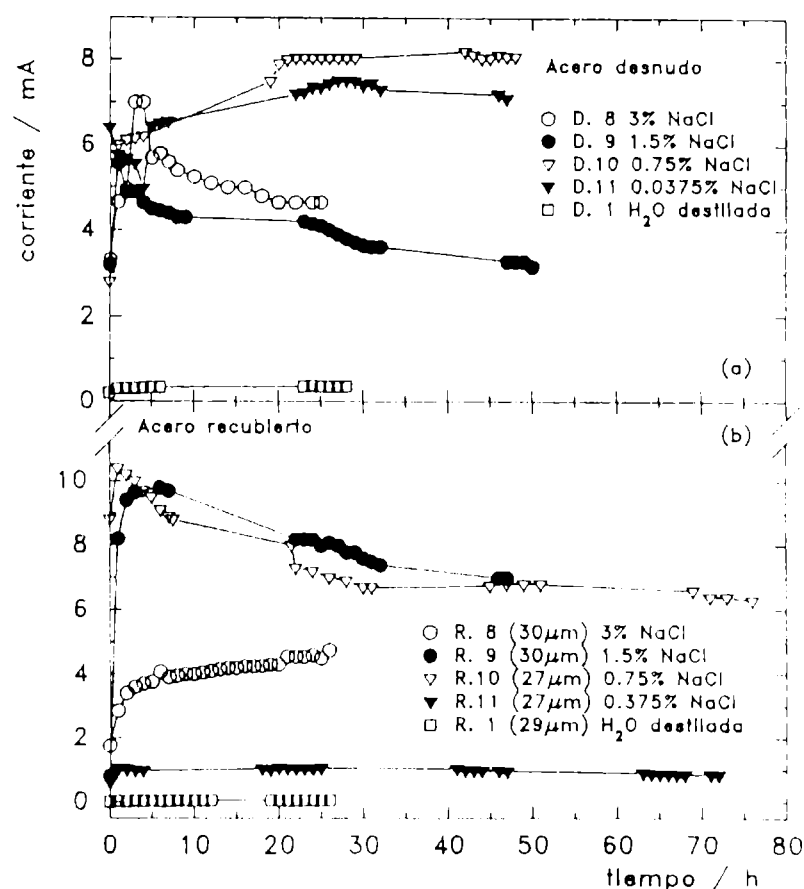


Fig. 1.- Transitorios de corriente (a) acero desnudo y (b) acero recubierto cuando los distintos electrolitos fueron saturados con oxígeno.

Al usar como **electrolito las diversas soluciones salinas**, los valores de la corriente resultaron, en general, mayores a medida que se incrementaba la concentración de oxígeno disuelto (**Figs. 1a - 3a**) y tendían a estabilizarse después de un cierto período de transición.

Sólo en los casos en que se hizo burbujear aire la respuesta en corriente se aproximó al comportamiento supuesto, es decir, a una dependencia lineal de la corriente con el contenido de oxígeno disuelto en cada combinación electrolito/gas de burbujeo. Tal falta de linealidad podría explicarse teniendo en cuenta que la clorinidad del medio electrolítico afecta no sólo su contenido de oxígeno sino también su conductividad, factores ambos a los que debe sumarse la influencia ejercida por los iones cloruro sobre la respuesta electroquímica del sistema.

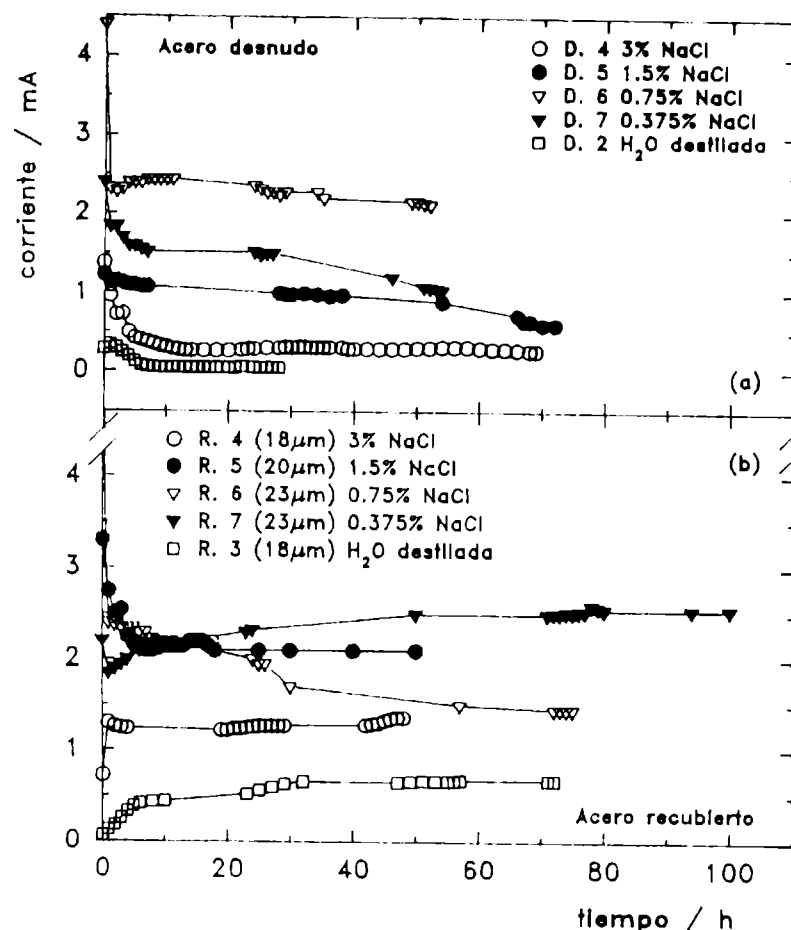


Fig. 2.- Transitorios de corriente (a) acero desnudo y (b) acero recubierto cuando los distintos electrolitos fueron saturados con aire.

La Fig. 5 ilustra el estado superficial de las muestras al final de cada una de las experiencias. Es posible observar que las mismas presentan una gran diversidad de comportamientos, debido, posiblemente, a la competitividad entre la influencia de los factores mencionados en el párrafo anterior así como también del estado superficial de las muestras al inicio del ensayo. Para cada tipo de gas ensayado, las fotografías ilustran una secuencia de comportamientos que establecen que a mayor concentración salina, los productos de corrosión son más amarillentos y van tornándose casi negros a medida que disminuye el contenido de cloruro. Esta gama de colores está directamente relacionada con la variación en el grado de oxidación de la superficie metálica y de hidratación de los productos de corrosión resultantes en cada caso. Indudablemente la polarización de los electrodos a $-0,75V(ECS)$ no fue suficiente como para proteger catódicamente al sustrato metálico del ataque de los agentes corrosivos.

El acero en contacto con agua destilada, (Fig. 4) tuvo un comportamiento variable con la concentración de oxígeno disuelto en solución. Si ésta baja, el hierro comienza a disolverse, ingresando a la solución como hidróxido férrico y precipitando posteriormente a una cierta distancia de la superficie bajo la forma de óxido hidratado menos soluble (óxido amarillo). Este óxido no está en contacto físico con el metal por lo que no posee características

protectoras. Si la cantidad de oxígeno es suficiente para provocar la formación de óxido férrico hidratado en contacto físico con el metal, el ataque del sustrato puede verse atenuado. En medios acuosos, desoxigenados, la velocidad de corrosión, ya reducida por la baja velocidad de la reacción de descarga de H^+ , lo es todavía más por la precipitación de productos de corrosión alcalinos sobre la superficie. Este "film", probablemente óxido ferroso hidratado, forma una solución saturada en agua de pH aproximado 8,2. Al incrementar el contenido de oxígeno, la corrosión del hierro también aumenta, pero más allá de una cierta concentración crítica esta última puede decaer debido a un efecto conocido como **pasivación del hierro por oxígeno**. Sin embargo, la presencia de iones Cl^- en solución retarda la pasivación haciendo que el acero se corroa a velocidades crecientes por encima de las concentraciones para las cuales disminuía en agua destilada.

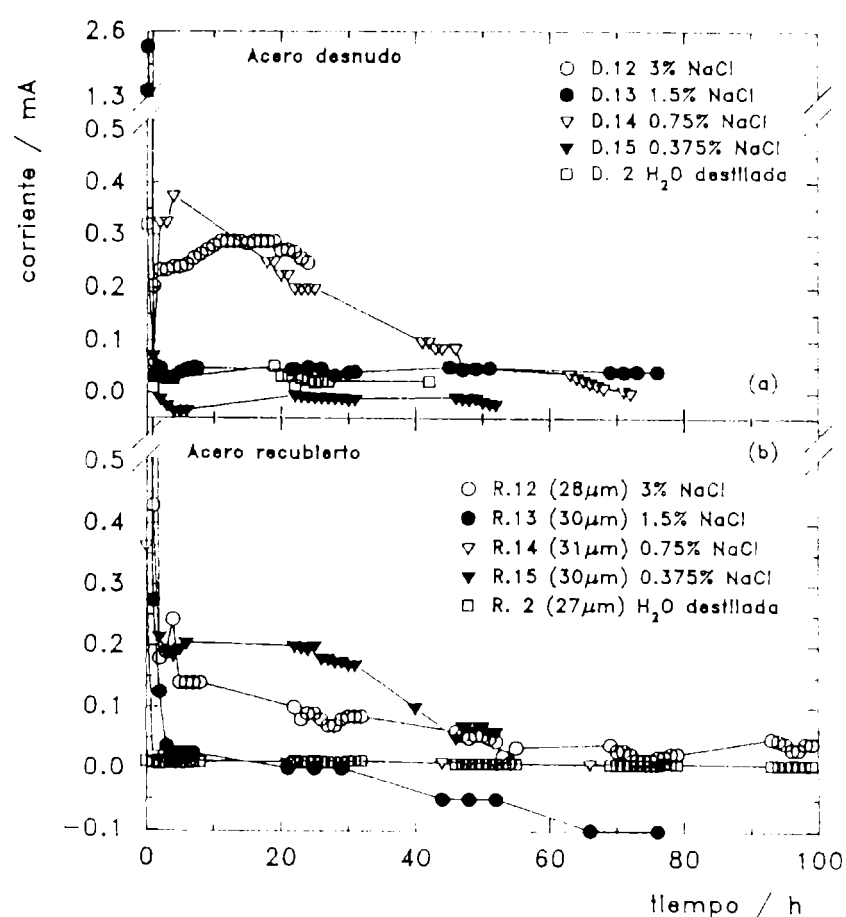


Fig. 3.- Transitorios de corriente (a) acero desnudo y (b) acero recubierto cuando los distintos electrolitos fueron saturados con nitrógeno.

Inicialmente, la adición de sales de metales alcalinos al agua destilada aerada incrementa la velocidad de corrosión (Fig. 5). Este aumento es causado por dos factores, **el incremento de la conductividad eléctrica de la solución y la combinación de los productos de reacción de las zonas anódicas y catódicas**, que tienden a precipitar formando depósitos menos protectores. A medida que se incrementa la concentración salina, la velocidad de corrosión llega a un máximo y luego decrece. Este descenso es causado, fundamentalmente, por el decrecimiento de la solubilidad del oxígeno en la solución salina y, además, por la formación de compuestos derivados de la presencia de Fe^{2+} , de color oscuro y con baja conductividad eléctrica.

Los resultados obtenidos al usar como cátodo de la celda electroquímica **chapas de acero recubiertas con una película de caucho clorado** (espesores de película seca entre 18 y 30 μm), demuestran que las corrientes medidas tienden a estabilizarse con el tiempo de

inmersión y que los valores de I_c obtenidos para cada combinación electrolito/gas de burbujeo no guardan una relación directa con la concentración de oxígeno disuelto. El orden de magnitud de tales corrientes, comparado con las medidas para la chapa desnuda, no se vio considerablemente modificado por la presencia de la película orgánica (**Fig 1b - 3b**); este hecho se explica al analizar las micrografías obtenidas de la superficie recubierta, humectada (tratada electroquímicamente) o sin humectar (**Fig. 6**). De acuerdo con lo mencionado al inicio de la discusión respecto a la susceptibilidad de estas películas, puede verse que todas presentaron un alto grado de cuarteado causado por los altos valores de las fuerzas de cohesión debidos, como ya se mencionara, a la falta de plastificante. La presencia de estas imperfecciones, que afectan notablemente la uniformidad del espesor de película, hacen que el oxígeno pueda acceder localmente con mayor facilidad al sustrato metálico. Por lo tanto, en lo que respecta al transporte de esta especie hacia la superficie metálica, dichas películas no actúan como una barrera efectiva. Ensayos realizados con el propósito de determinar el coeficiente de permeabilidad al oxígeno de estos sistemas han arrojado valores del orden de $10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, indicativos de una velocidad de transporte del oxígeno en la película del mismo orden de magnitud que en una solución acuosa; no obstante, en ningún caso se evidenció pérdida de adherencia o ampollamiento.

A pesar que las corrientes medidas con los cátodos de acero desnudo y recubierto son del mismo orden de magnitud, el estado macroscópico de la superficie del sustrato metálico pintado al final de cada experiencia semejante fue totalmente diferente. Así, **al usar agua destilada como electrolito**, el sustrato permaneció prácticamente inalterado excepto al saturar la solución con oxígeno puro donde se observó ataque localizado (**Fig. 7**); **en contacto con las diversas soluciones salinas** empleadas, los resultados mostraron, en la mayoría de los casos, un muy buen efecto protector. Sólo la muestra expuesta a la solución al 1,5% NaCl saturada con aire presentó ataque localizado con formación de puntos negros (compuestos de Fe^{2+}) sobre la superficie, (**Fig. 8**); mientras que la probeta en contacto con una solución al 0,375% de NaCl saturada con oxígeno puro exhibió productos de corrosión de color marrón/anaranjado. En la micrografía de esta superficie puede observarse que dichos productos se ubicaron en los lugares de cuarteado que presentaba la cubierta orgánica (**Fig. 9**).

Se resalta que a pesar de la ausencia de aditivos en la formulación, al bajo espesor de la película y al cuarteado observado (40X), la significativa protección anticorrosiva aportada por las películas de caucho clorado es atribuida, esencialmente, a los siguientes factores:

- a) La extrema rigidez mecánica de la película hace que los espacios abiertos en su estructura durante las vibraciones moleculares, causadas por la energía térmica acumulada en la misma, sean suficientemente pequeños como para impedir, o al menos limitar severamente, el pasaje de las especies de mayor tamaño (cargadas o no) contenidas en el medio corrosivo.
- b) Actuando en forma solidaria con este impedimento tanto la hidratación de la película orgánica, que hace que esta última adquiera una carga negativa como la existencia de un equilibrio tipo Donnan limitan aún más la difusión de aniones (particularmente Cl^- del electrolito usado) hacia la interface acero/caucho clorado.
- c) Como resultado de la menor permeabilidad a las especies iónicas, el electrolito que permea hasta la mencionada interface es, con el tiempo, cada vez más resistivo; la resistencia óhmica entre las eventuales celdas locales de corrosión aumenta y la corriente de corrosión disminuye.

CONCLUSIONES

- El caucho clorado sin pigmentar y sin la incorporación de aditivos, aplicado en forma de películas de bajo espesor, mostró un buen efecto barrera al pasaje de iones cloruro, sin experimentar pérdida de adherencia y/o ampollamiento. Contribuye de esa manera a lograr una buena protección del sustrato contra la corrosión.
- Los valores de la corriente de estado estacionario para cada combinación electrolito/gas de burbujeo no mantienen una relación directa con la concentración de oxígeno disuelto. Tal falta de proporcionalidad está estrechamente relacionada con la variación de la conductividad del electrolito debido a que el efecto ponderado de esta última es significativamente mayor que el correspondiente a los cambios en la solubilidad del gas.
- El proceso de transporte de materia no es la etapa limitante de la velocidad de corrosión ya que las corrientes medidas con y sin película son del mismo orden de magnitud; se asume que el control es por resistencia al flujo iónico.

AGRADECIMIENTOS

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

BIBLIOGRAFIA

- [1] Lowry, H.H., Kohman, C.T. - *J. Phys. Chem.*, **31**, 23 (1927).
- [2] Guruviah, S. - *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, **53**, 669 (1970).
- [3] Kittelberger, W.W., Elm, A.C. - *Ind. Eng. Chem.*, **38**, 7 (1946).
- [4] Haagen, H., Funke, W. - *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, **58**, 359 (1975).
- [5] Corti, H., Fernández Prini, R. and Gomez D. - *Prog. Org. Coatings*, **10**, 5 (1982).
- [6] Husa, E.M., Bardal, E. - *The Use of Electrochemical Techniques to Evaluate the Performance of Epoxy Paints*, UK National Corrosion Conference, London (1982).
- [7] Kinsella, E.M., Mayne, J.E.O. - *Brit. Polym. J.*, **1**, 173 (1969).
- [8] Bacon, R.C., Smith, J.J., Rugg, F.M. - *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 161 (1948).
- [9] Mayne, J.E.O., Mills, D.J. - *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, **58**, 155 (1975).
- [10] Leidheiser, H.Jr., Kendig, M.W. - *Corrosion*, **32**, 69 (1976).

- [11] Touhsaent, R.E., Leidheiser, H.Jr. - *Corrosion*, **28**, 435 (1972).
- [12] Brasher, D.M., Kingsbury, A.H. - *J. Appl. Chem.*, **4**, 62 (1954).
- [13] Holtzman, K.A. - *J. Paint Technol.*, **43**(554), 47 (1971).
- [14] Kittelberger, W.W., Elm, A.C. - *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 326 (1952).
- [15] Treagear, R.T. - *J. Invest. Dermato*, **4**, 16 (1966).
- [16] Cranck, J. and Park, G.S. - *Diffusion in Polymers*, Academic Press, London (1966).
- [17] Elsner, C.I., Armas, R.A. y Di Sarli, A.R. - *Portugaliæ Electrochimica Acta*, en prensa.

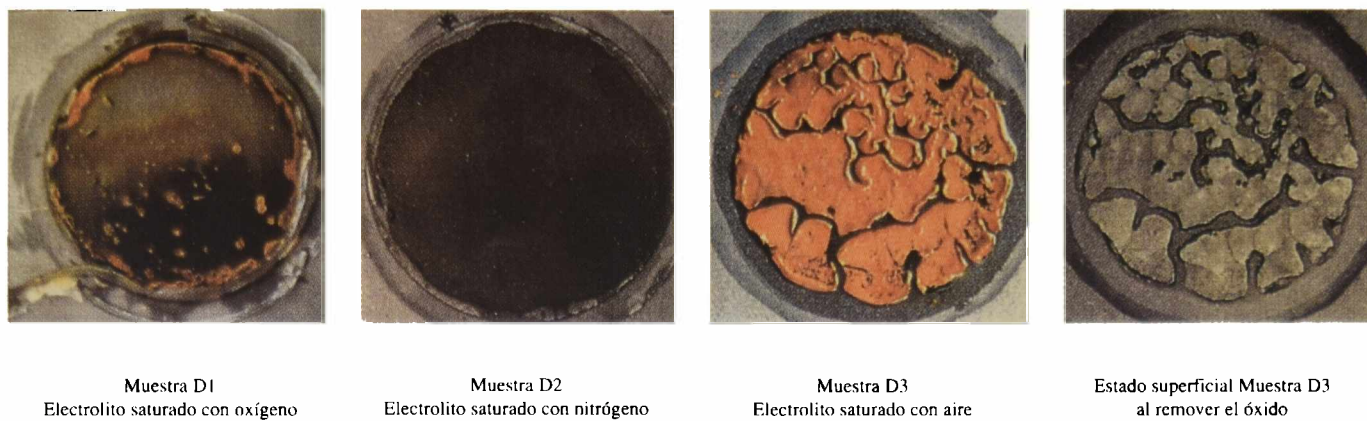


Fig. 4.- Estado superficial de las muestras al final de la experiencia.
Sistema desnudo / agua destilada.

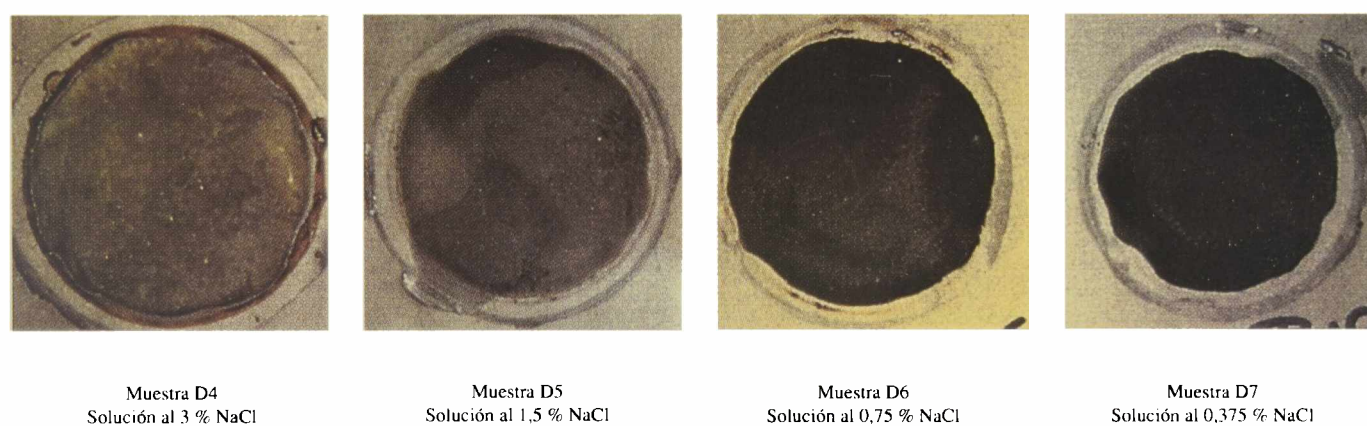


Fig. 5.- Estado superficial de las muestras al final de la experiencia.
Sistema acero desnudo / solución NaCl saturada con aire.

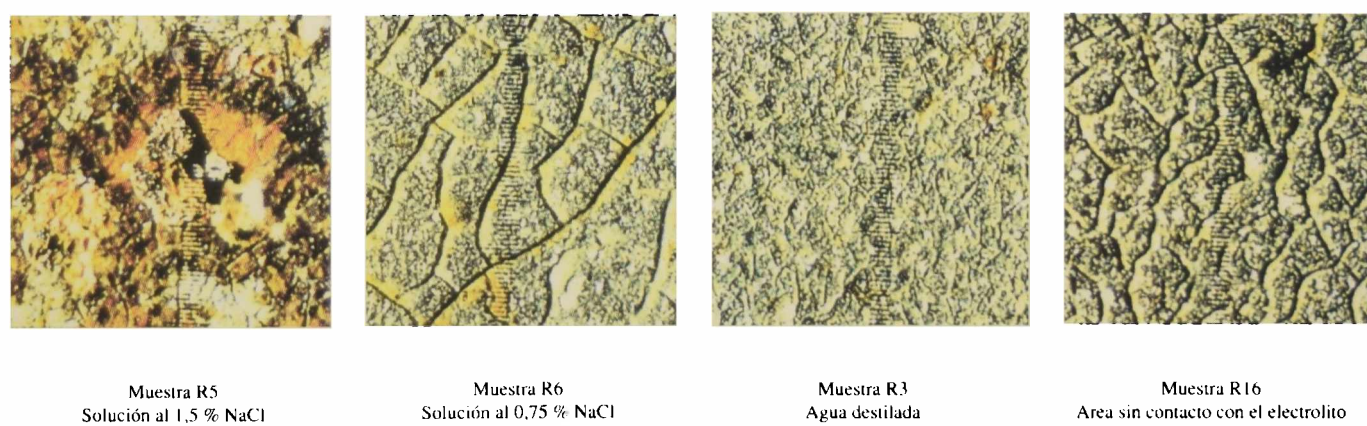


Fig. 6.- Micrografías de la película de caucho clorado.

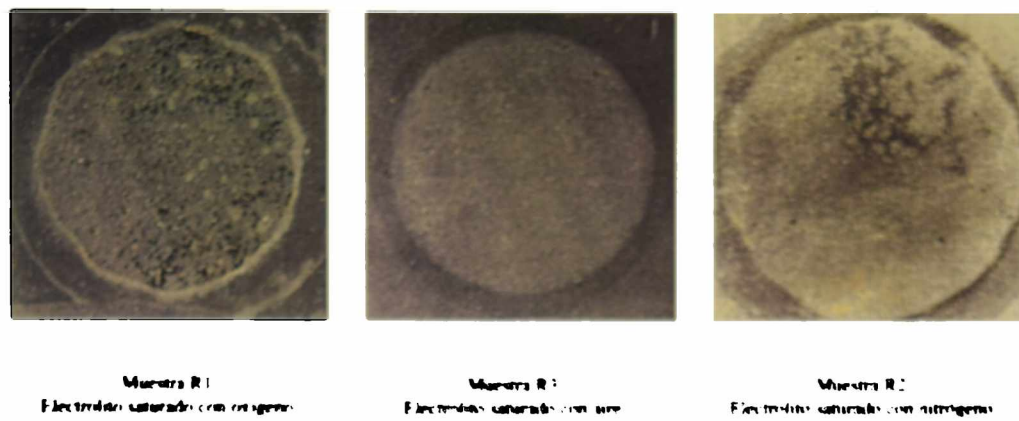


Fig. 7.- Estado superficial de las muestras al final de la experiencia.
Sistema acero recubierto / agua destilada.

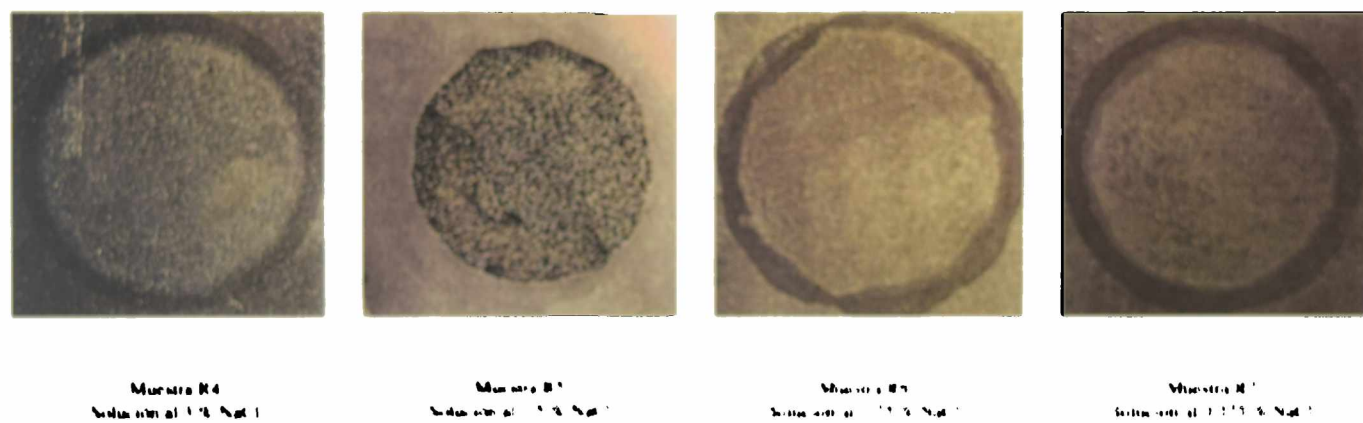


Fig. 8.- Estado superficial de las muestras al final de la experiencia.
Sistema acero recubierto / solución NaCl saturada con aire.

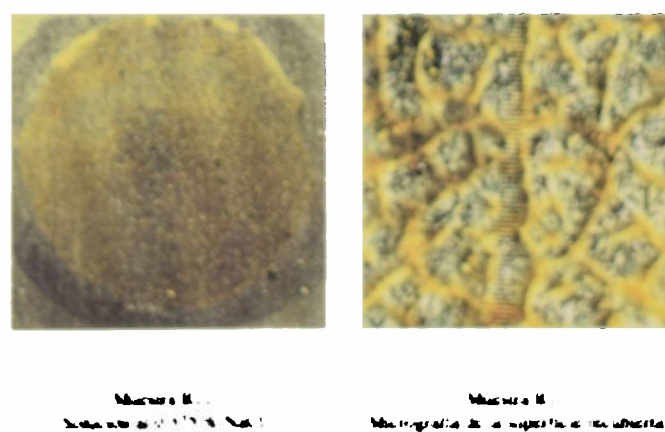


Fig. 9.- Estado superficial de las muestras al final de la experiencia.
Sistema acero recubierto / solución de NaCl saturada con aire.

ANTICORROSIVE PAINTS WITH FLAME RETARDANT PROPERTIES

PINTURAS ANTICORROSIVAS CON PROPIEDADES RETARDANTES DE LLAMA

C.A. Giúdice¹ and B. del Amo¹

SUMMARY

Anticorrosive paints with flame retardant properties based on a chlorinated alkyd resin were formulated. Micaceous iron oxide, leafing aluminium, mica and zinc hydroxyphosphite were employed as pigments. Antimony trioxide was incorporated to achieve with halogenated organic compounds the fireproofing action.

The anticorrosive capacity of the paints is related to the adequate selection of pigments and binder. Influence of PVC values between 35.0 and 60.0 % was studied.

Paints were prepared by employing a ball mill whose operating characteristics were specially considered to obtain an efficient pigment dispersion.

SAE 1010 tests panels, sandblasted to Sa 2 1/2 (SIS 05 59 00-1967) to obtain 20 μm of maximum roughness were employed. The experimental paints were applied by brush obtaining 100 ± 5 μm dry film thickness. Then, their inhibitive behaviour was assessed in salt spray (fog) testing and in 100 % relative humidity cabinet while the flame retardant property was established by determining the limiting oxygen index (LOI).

Keywords: anticorrosive paint, chlorinated alkyd resin, flame retardant characteristics, limiting oxygen index.

INTRODUCTION

The economic and human losses caused by fire arise the need of reaching an adequate level of safety. It is estimated that the loss of human lives caused by fire is only surpassed by automovilistic accidents. The 25 % of these deaths are owed to persons trapped in flaming buildings. The majority of the victims are either under 15 or over 65 years old [1].

In many sites, there are not security conditions regarding fire prevention, i.e. ships, offshore structures, petrochemical plants, etc. where the conventional paints applied make possible fire propagation. To achieve an efficient fire protection, all painting systems must present fire retardant properties.

Anticorrosive paints with flame retardant characteristics were formulated in this research. They were based on a chlorinated alkyd resin as film former, some non

¹ Miembro de la Carrera del Investigador del CONICET

polluting anticorrosive pigments to prevent metallic corrosion and antimony trioxide as fireproofing pigment.

COMPOSITION AND PAINT PREPARATION

Barrier and inhibitive pigments

The pigments micaceous iron oxide [2, 5], leafing aluminium and mica [6, 7] are successfully world-wide used to improve the corrosion prevention of metallic structures; they control the ionic permeation which decreases the corrosion current between the anode and the cathode and stops the oxygen and the water from reaching the substrate (barrier effect). The zinc hydroxyphosphite [8] is a chemically active pigment (as phosphates, chromates and molybdates) and acts as anodic inhibitor. These pigments were added in 45.9 % by volume on the total pigment content of the formulation (Table I).

TABLE I
Pigments composition

Pigment	% by volume on pigment			
Micaceous iron oxide	45.9	--	--	--
Leafing aluminium	--	45.9	--	--
Mica	--	--	45.9	--
Zinc hydroxyphosphate	--	--	--	45.9
Antimony trioxide	11.5	11.5	11.5	11.5
Titanium trioxide	32.6	32.6	32.6	32.6
Barium sulfate	10.0	10.0	10.0	10.0

Flame retardant pigment

Antimony trioxide was employed since it is a pigment of verified fireproofing action. By itself it is not effective; nevertheless, in combination with halogenated organic compounds, it shows an adequate flame retardant behaviour [9, 10]. In all paints the antimony trioxide content was 11.5 % by volume on pigment.

Complementary pigments

Rutile titanium dioxide was used (32.6 % by volume on pigment). It improves the hiding power and besides this pigment shows an important physical activity requiring a high quantity of heat to reach the pyrolysis temperature.

Barium sulfate was employed as extender (10 % by volume on pigment) because this pigment also acts in solid phase as fireproofing pigment; it decomposes by heat action in sulfuric acid promoting the carbon residuum formation and the flammable gases diminution.

Binder

The anticorrosive capacity is related with the adequate selection of the active pigment as well as with binder properties.

In all cases, a chlorinated alkyd resin was employed as fireproofing film forming material (91.8 % by volume on binder); it was elaborated by means of soya oil, chlorendic anhydride and pentaeritritol, with a high chloride content in its composition [11-14]. The characteristics of the final product were mentioned in a previous paper [15].

Solvent and additives

White spirit was used as solvent taking into account its reduced contaminative power. Zirconium and cobalt naphtenates were added as driers while aluminium stearate was incorporated as thickening agent to regulate the rheological behaviour for reaching a high dry film thickness per coat with an adequate levelling and a satisfactory sagging resistance on vertical surfaces.

Pigment/binder ratio

In anticorrosive paints, the pigment volume concentration (PVC) must be high but slightly lower than the critical concentration (CPVC); thus, satisfactory anticorrosive capacity, good interface adhesion, low gloss and a minimum blistering tendency, among other properties, are achieved.

In flame retardant paints, it is also desirable that PVC be high (but always less than CPVC to achieve good film properties) with the aim to reduce the combustible material content in the composition.

In this paper, the influence of PVC between 35.0 and 60.0 % was studied.

Paint manufacture

The paint manufacture was carried out in laboratory by employing a ball mill of 3.3 liter jar capacity. The operating characteristics were specially considered to obtain an efficient pigment dispersion [16]. In the first stage, the chlorinated alkyd resin was added and then pigment dispersion took place for 24 hours. The micaceous iron oxide was incorporated 6 hours before finishing the manufacture and the aluminium paste was dispersed only for a few minutes.

LABORATORY TESTS

Salt spray (fog) testing and 100 % relative humidity chamber

SAE 1010 test panels (150 x 80 x 2 mm) were used. The surface (initial grade A) was sandblasted to Sa 2 1/2 (SIS 05 59 00-67) attaining 20 μm maximum roughness and then degreased with toluene. The experimental paints were applied achieving 100 ± 5 μm dry film thickness; each coat was brushed with a 24 hours period between them.

The painted panels remained in laboratory conditions for 48 hours and then were placed in a salt spray chamber (ASTM B 117-90). Tests were made in triplicate; the

surface was observed at 200, 500 and 1500 hours and the mean values were calculated.

Other panels were placed in an enclosed chamber containing a heated, saturated mixture of air and water vapor (ASTM D 2247-92). The surface was observed at 200, 500 and 1500 hours. This test was also made in triplicate.

Limiting Oxygen Index Chamber

The test (LOI) was carried out on panels similar to those used for evaluating the resistance to salt spray and 100 % relative humidity but the assessment was only restricted to the paints with a high anticorrosive efficiency. In this case, after 10 days last coat application, the panels under study were stoved at 45-48 °C for 24 hours so as to eliminate the remaining solvent.

Before beginning the test, the flow measuring system was calibrated by using a water-sealed rotating drum meter in accordance with Method D 1071.

The specimen was vertically clamped in the approximate center of the column with the upper part of the panel at least 100 mm below the top of the open column (**Fig.1**). It consists of a fire resistant glass tube of 95 mm diameter and 450 mm height and a perforated plate at the bottom which supports glass beads of 5 mm diameter. Then, the flow valves were settled so that the desired concentration of oxygen flows through the column. The gas flow rate in the column was 4 cm.s⁻¹; the gas flowed for 30 s to purge the system. The entire top of the specimen was ignited with a flame so that the sample was well lighted. The flame was removed and the critical concentration of oxygen was determined.

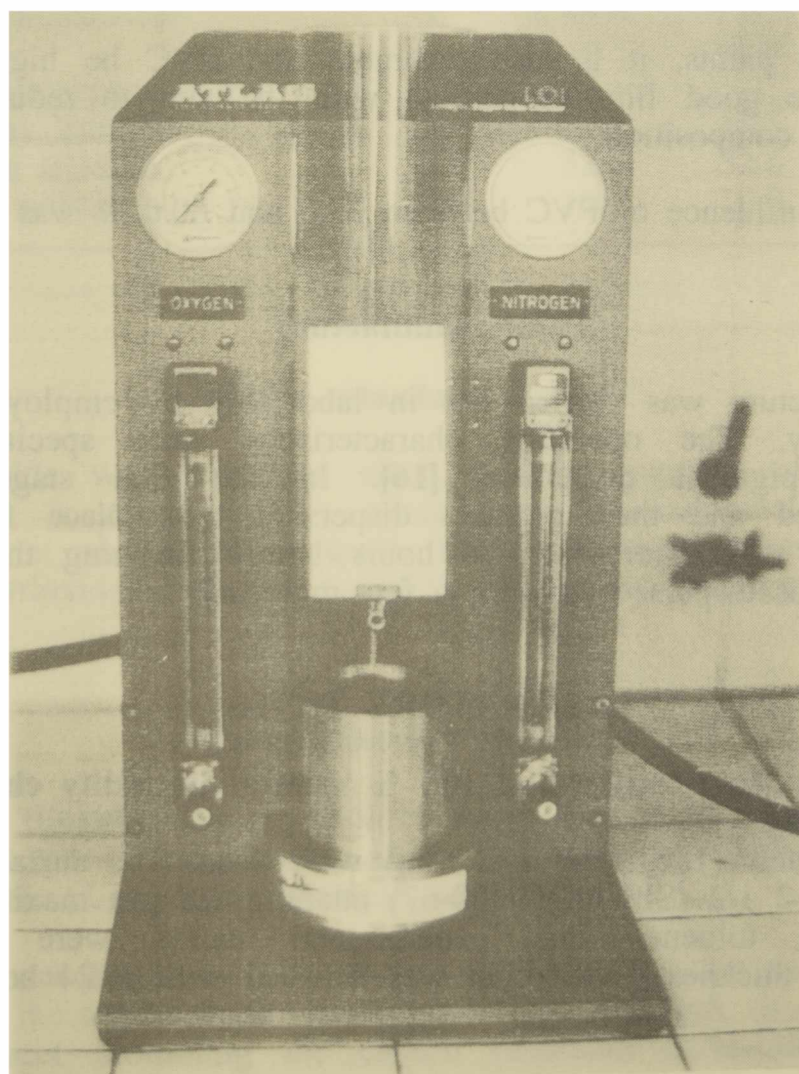


Fig. 1.- Limiting oxygen index chamber.

EXPERIMENTAL RESULTS

Salt spray (fog) testing. Degree of rusting

The mean values of this test are shown in Table II. The degree of rusting was assessed by applying ASTM D 610-85 (reapproved 1989). The qualification scale ranges from 10 (no rusting or less than 0.01 % of surface rusted) to 0 (approximately 100 % of surface rusted).

TABLE II

Salt spray (fog) testing (ASTM B 117-90). Degree of rusting (ASTM D 610-85, reapproved 1989)*

Barrier and inhibitive pigments	PVC, %	Time, hours		
		500	1000	1500
Micaceous iron oxide	35.0	10	10	10
	40.0	10	10	9
	45.0	10	9	9
	50.0	9	9	8
	55.0	9	8	8
	60.0	8	5	4
Leafing aluminium	35.0	10	9	8
	40.0	9	8	8
	45.0	9	8	7
	50.0	6	5	4
	55.0	4	3	2
	60.0	3	3	1
Mica	35.0	10	9	8
	40.0	9	9	8
	45.0	7	7	6
	50.0	4	4	3
	55.0	2	1	0
	60.0	1	1	0
Zinc hydroxyphosphite	35.0	10	10	10
	40.0	10	10	10
	45.0	10	10	10
	50.0	10	9	9
	55.0	10	9	9
	60.0	10	7	6

* Key of the table: Rust grade 10, no rusting or less than 0.01 % of surface rusted; 9, less than 0.03 % of surface rusted; 8, less than 0.1 % of surface rusted; 7, less than 0.3 % of surface rusted; 6, less than 1 % of surface rusted; 5, 3 % or surface rusted; 4, 10 % of surface rusted; 3, approximately one sixth of the surface rusted; 2, approximately one third of the surface rusted; 1, approximately 100 % of surface rusted.

The degree of rusting of the painted panels, for each pigment included in the paints composition, showed a high decrease of paint anticorrosive efficiency as the PVC increased. However, an abrupt reduction in the protective capacity was observed after a determined pigment level, which was considered as the critical value, CPVC

(Fig. 2). In the paints formulated with micaceous iron oxide and zinc hydroxyphosphite, this value was near to 55.0 % while in those with leafing aluminium or mica in their composition the level of pigmentation was lower, approximately 45.0 %.

100 % relative humidity chamber. Degree of blistering

The mean values corresponding to 200, 500 and 1500 hours of testing are indicated in Table III.

The degree of blistering was evaluated by using ASTM D 714-87. The blister size is qualified with reference standards from 10 to 0, in which 10 represents no blistering, 8 is the smallest size blister easily seen by the unaided eye and finally 6, 4 and 2 indicate progressively larger sizes. The frequency is qualitatively defined as F (few), M (medium), MD (medium dense) and D (dense). Blistering corresponded to the osmotic phenomenon, that is the blistering exclusively observed by water diffusion through the paint film and not from rusting.

TABLE III

100 % relative humidity chamber (ASTM D 2247-92)
Degree of blistering (ASTM D 714-87)*

Barrier and inhibitive pigments	PVC, %	Time, hours		
		200	500	1500
Micaceous iron oxide	35.0	2-MD	2-MD	2-D
	40.0	2-MD	2-D	2-D
	45.0	3-M	3-MD	2-MD
	50.0	7-M	6-M	6-M
	55.0	8-F	8-M	7-M
	60.0	9-F	9-F	8-F
Leafing aluminium	35.0	2-M	2-MD	2-D
	40.0	6-M	4-MD	4-MD
	45.0	8-F	8-M	7-M
	50.0	9-F	8-M	8-M
	55.0	9-F	9-F	8-F
	60.0	9-F	9-F	9-F
Mica	35.0	2-M	2-MD	2-D
	40.0	5-M	5-MD	5-MD
	45.0	8-M	8-M	7-M
	50.0	8-M	8-M	7-M
	55.0	9-F	8-M	8-M
	60.0	9-F	9-M	9-M
Zinc hydroxyphosphite	35.0	4-M	4-MD	4-D
	40.0	5-MD	5-MD	4-MD
	45.0	7-MD	6-MD	6-MD
	50.0	9-M	8-MD	8-MD
	55.0	9-F	9-F	9-M
	60.0	10	9-F	9-M

* Key to the table. Size: 10, no blistering; 8, smallest size blister easily seen by the unaided eye; 6, 4 and 2 represent progressively larger sizes.
Frequency: F, few; M, medium; MD, medium dense; D, dense.

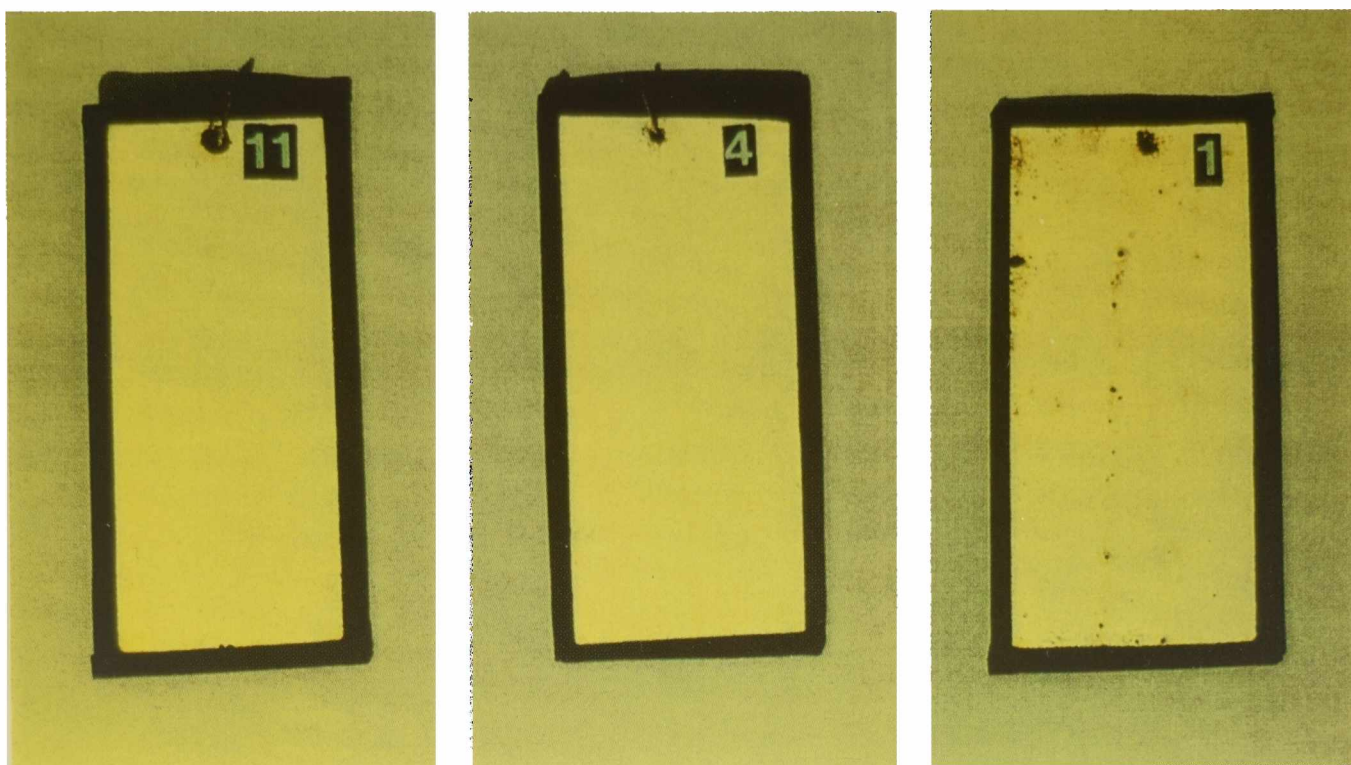


Fig. 2.- Salt spray (fog) testing, 1500 hours. Zinc hydroxyphosphite as inhibitive corrosion pigment.

PVC = 50.0 %, degree of rusting 9 (less than 0.03 % of surface rusted)

PVC = 55.0 %, degree of rusting 9 (less than 0.03 % of surface rusted)

PVC = 60.0 %, degree of rusting 6 (less than 1 % of surface rusted)

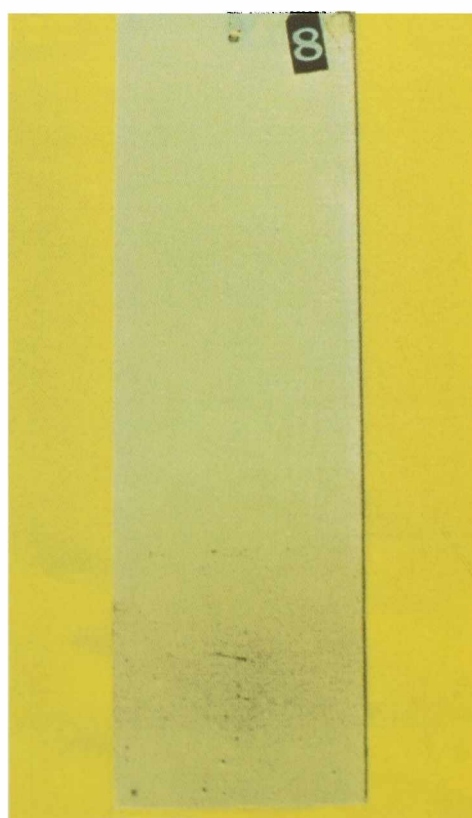


Fig. 3.- LOI determination. Zinc hydroxyphosphite as pigment.

PVC = 55.0 %

As expected, when PVC increased the blister resistance improved which is due to a higher film permeability [17]. For this reason, anticorrosive paints are usually formulated with PVC slightly less than the CPVC, since the water can readily escape to the outside surface without film adhesion loss.

Flammability testing. Oxygen index method

Testing according to ASTM D 2863-77 determines the minimum concentration of oxygen in a mixture of oxygen and nitrogen that will just support combustion of a material under equilibrium conditions of candle-like burning. This method is not representative of the real behaviour in contact with fire but, however, it is one of the most advisable for the development and optimization of fire retardant treatments due to the fact that it permits the obtention of reproducible numerical values.

Based on the results obtained in salt spray testing and 100 % relative humidity chamber, only those samples with satisfactory rusting and blistering resistance were selected for flammability testing: the paints with micaceous iron oxide, PVC 50 and 55 %, with leafing aluminium and mica, PVC 40 and 45 % and finally with zinc hydroxyphosphite, PVC 45, 50 and 55 %. The results obtained are shown in **Table IV**; it is observed a better behaviour (higher oxygen index) as PVC increased, which is due to the high content of non combustible components in these paints (physical action). All the paints were tested in quintuplicate at about 20°C and showed a self-extinguishable behaviour. Their limiting oxygen index was higher than the corresponding to the experimental limit for this type of chamber, LOI 28 % [18].

TABLA IV

Limiting oxygen index, LOI (ASTM D 2863-77)

Barrier and inhibitive pigments	PVC, %	LOI*, %
Micaceous iron oxide	50.0	48
	55.0	53
Leafing aluminium	40.0	38
	45.0	44
Mica	40.0	42
	45.0	47
Zinc hydroxyphosphite	45.0	58
	50.0	60
	55.0	65

* Average value of 5 determinations

FINAL CONSIDERATIONS

The conclusions achieved in this paper are included in the analysis of each anticorrosive pigment employed.

Micaceous iron oxide. This mineral, adequately processed, presents lamellar particles. When a paint based on this pigment is applied, the particles are arranged parallelly to the surface and slightly overlapped. This multilayer system acts as an

effective barrier, since in correctly formulated and elaborated paints, the film permeability allows to do compatible the requirements of rusting and blistering resistance.

This pigment is neither toxic nor inflammable; the last one justifies the self-extinguishable qualification attained by the paints containing this pigment in their composition. Furthermore, it presents a low oil absorption (approximately 11 g/100 g); then, products with high content of this pigment can be formulated. The best result, considering all the tests carried out, was attained with PVC 55.0 %.

Leafing aluminium. This is a pigment usually commercialized as paste; it consists of aluminium lamellar particles, a solvent and different additives. In paints based on this pigment, particles show an action involving floating and slight overlapping properties, giving a high hiding power and a satisfactory barrier effect for long periods. This property was corroborated with the good results reached in salt spray testing and 100 % relative humidity chamber.

Aluminium powder is a pigment showing a high oil absorption (74 g/100 g approximately). That characteristic limits its content in the formulation; so the best efficiency was obtained with the PVC 45.0 % .

Mica. This pigment is chemically a hydrated aluminium potassium silicate whose crystals have well developed cleavage which permits the splitting into thin flaky pigment particles. When an adequate content is used, the paint achieves a low film permeability, with good inhibitive power and blistering resistance.

Fire retardant action of mica could be due to the liberation of water molecules at high temperature, with the consequent consumption of energy during dehydration; thus, it is usually defined as a retardant pigment of physical action.

Mica has also a high oil absorption (approximately 57 g/100 g); as in the case of aluminium, that property limits the quantity to be included in the formulation. An adequate PVC for this type of paint was 45.0 % .

Zinc hydroxyphosphite. This white pigment is an efficient inhibitor of metallic corrosion; in addition, it shows a reduced solubility in water and a very low toxicity.

Besides, its low oil absorption (approximately 18 g/100 g) allows the incorporation of high levels of zinc hydroxyphosphite in the formulation, with the advantages that this gives to this type of paints, that is the simultaneous requirements of high rusting resistance, no blistering formation and high fireproofing efficiency. This has been proved in the formulation with PVC 55.0 % (Fig.3). Excellent results were also reached with PVC 45.0 and 55.0 % .

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors are grateful to CIC (Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires) and to CONICET (Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas) for their sponsorship of this research.

REFERENCES

- [1] Smith, C. A.- *Paint Manufacture and Resin News*, **50** (5), 24 (1980).

- [2] Bishop, D. M.- *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, **64** (2), 57 (1981).
- [3] Bishop, D. M., Zobel, F. G. - *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, **66** (3), 67 (1983).
- [4] Cerutti, F.- *Pitture e Vernice*, **64** (1), 47 (1988).
- [5] del Amo, B., Di Sarli, A., Gervasi, C.- *Corrosion Prevention & Control*, **37** (6), 145 (1990).
- [6] Lyons, J. W.- *The Chemistry and Uses of Fire Retardants*. Wiley-Interscience, U.S.A., Chapter 6, (1970).
- [7] Patton, T. C.- *Pigment Handbook*, Vol. I , John Wiley & Sons, U.S.A., (1973).
- [8] Giúdice, C., del Amo, B.- *European Coatings Journal*, **7-8**, 491 (1994).
- [9] Hamilton, P.- *Plastics Compounding*, **6**, 54 (1978).
- [10] Bishop, D. M., Bottomley, D., Zobel, F. G. R.- *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, **66** (12), 373 (1983).
- [11] Wake, L. V.- *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, **71** (11), 378 (1988).
- [12] Hancock, R. A., Leeves, N. J.- *Progress in Organic Coatings*, **17** (3), 321 (1989).
- [13] Patton, T. C.- *Alkyd Resin Technology*, John Wiley & Sons, U.S.A., 31 (1986).
- [14] Bravo Rey, A.- *Tecnología de las resinas alquídicas*, Reverté S.A., Barcelona, España, 85 (1950).
- [15] Giúdice, C., del Amo, B.- *European Coatings Journal*, (11), 740 (1991).
- [16] del Amo, B., Giúdice, C., Rascio, V.- *J. Coat. Technology*, **56** (719), 62 (1984).
- [17] Patton, T. C.- *Paint Flow and Pigment Dispersion*, John Wiley & Sons, U.S.A., 182 (1979).
- [18] Wake, L. V.- *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, **71** (11), 378 (1988).

VIBRATIONAL SPECTROSCOPIC STUDY OF DISTRIBUTION OF SODIUM DODECYL SULFATE IN LATEX FILMS

ESTUDIO ESPECTROSCOPICO VIBRACIONAL DE LA DISTRIBUCION DE DODECIL SULFATO DE SODIO EN PELICULAS DE LATEX

J.I. Amalvy¹ and D.B. Soria²

SUMMARY

The migration of the surfactant sodium dodecyl sulfate (SDS) to the film-air (F-A) and film-substrate (F-S) interfaces during coalescence of a latex of methyl methacrylate and ethyl acrylate functionalized with methacrylic acid were monitored by IR and ATR-FTIR spectroscopic techniques. Both F-A and F-S interface showed surfactant enrichment, revealing a parabolic distribution of surfactant throughout the film.

Keywords: latex, surfactant migration, IR-ATR spectroscopic techniques.

INTRODUCTION

Acrylic emulsions are widely used in architectural and decorative coatings. The employment of water-based systems is growing up rapidly and expanding vigorously. This must be attributed to government regulatory restrictions about solvent emission and to ecological aspects. Latexes seem to be the ideal substitutes for traditional solvent borne paints and coatings in order to achieve the target limits, because these materials are all based on water and with no organic solvent content, using only very small amounts to modify final film properties, or paint flow and rheological properties.

Owing to the fact that the emulsion polymer is the most important component of a paint and it determines properties like durability, elasticity, UV resistance, early block, etc., it is necessary to understand the interactions between the individual components. The behavior after application is related to these interactions. Surfactants-polymer interactions in particular play a significant role in the film properties such as adhesion, permeability, whasability, reemulsification, and other physical characteristics of the film. The film-air and film-sustrate properties are especial interest. ATR techniques are suitable for this purpose.

Since surfactants are a common component in latex systems it is very important to know about the distribution of surfactants in the film thickness.

¹ Miembro de la Carrera del Investigador de la CIC

² Miembro de la Carrera del Investigador del CONICET

QUINOR, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP, La Plata

Although, some studies of the distribution and surfactant-polymer interaction has already been pursued [1] and still continues, it is necessary to accumulate more data on various systems and to delve deeper into the analysis of the results to understand the principles governing latex film formation.

The present work is part of a research program on the study of properties of synthetic latexes and the objectives of the work presented here were to study the interactions between the terpolymer MMA/EA/MAA and the surfactant sodium dodecyl sulphate in the SDS-MMA/EA/MAA latex system.

Films from latex synthesized by a semicontinuous emulsion polymerization method were studied by conventional infrared and FT-IR techniques. The study of the distribution of surfactant molecules at the film-air and film-substrate interface are presented.

EXPERIMENTAL

Latex Preparation

Analytical grade monomers (Fluka Chemika) were used in this research as received. Methyl methacrylate (MMA) contained 25 ppm of hydroquinone. Ethyl acrylate (EA) and methacrylic acid (MAA) contained hydroquinone monomethyl ether (100 and 250 ppm, respectively). The emulsifier sodium dodecyl sulfate (SDS), the buffer, sodium bicarbonate (SBC) and the initiator potassium persulfate (KPS) were of analytical grade and were also used without further purification. Doubly distilled water (DDW) from KMnO_4 - NaOH solution in all Pyrex apparatus was used throughout the experimental work.

Polymerization was carried out using a separable reactor composed of a conical-based cylindrical glass vessel (capacity 0.47 dm^3) with thermostatic jacket and sampling utility, and a five-necked cap. The cap was fitted with a reflux condenser, a stirrer, an inlet for inert gas (nitrogen), a thermocouple and a calibrated dropping funnel. The agitation speed was between 200 and 250 rpm. The list of components, is given in Table I. More experimental details are given in previous paper [2].

TABLE I

Components used to prepare the latex (all quantity in grams)

component	amount
ethyl acrylate (EA)	100.00
methyl methacrylate (MMA)	29.33
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (KPS)	0.82
sodium dodecyl sulfate (SDS)	3.28
NaHCO_3 (SBC)	0.13
Double distilled water (DDW)	168.26
methacrylic acid (MAA)	2.72

The polymer necessary for the experimental work was coagulated by adding drop by drop isopropanol to the latex and shaking. The polymer was then filtered off, washed exhaustively with water and dried to constant weight in a desiccator. Then about 1 g of polymer was dissolved in 100 ml of tetrahydrofuran (THF) and reprecipitated over water with shaking.

Approximately latex particle size were determined by spectroturbidimetry, by the $\partial(\log\tau)/\partial(\log\lambda)$ value (where τ is the turbidity and λ the wavelength of incident radiation) using the relation of R.J. Gledhill [3].

Film and Sample Preparation

Films were prepared by deposition of a small amount of latex on the sustrate (AgBr discs for transmission or KRS-5 IRE, PTFE for ATR) and air-dried at room temperature. ATR-FTIR spectra were collected as a function of time.

SDS samples were prepared by grinding and press with spectroscopic KBr salt and over the KRS-5 ATR crystals. Terpolymer transmission spectral samples were performed dissolving a small quantity of purified polymer in THF and letting the solvent evaporate putting on a CsI plate. Samples for ATR measurements were prepared in the same way.

Spectral Measurements

Conventional IR spectra were performed on a Perkin Elmer 580B spectrometer provided with an Infrared Data Station Model 3500. FT-IR transmission and ATR spectra were recorded on a Bruker IF 66 single beam spectrometer provided with an Infrared Software ADAKOS 1000 and purged continuously with purified air. 200 scans at 4 cm^{-1} resolution were collected. Rectangular ATR spectra were obtained using KRS-5 crystals with an incident beam angle of 45 degrees. Latex film were prepared directly on the IRE crystal to provide spectra of the film-sustrate (F-S) interface. Latex film-air (F-A) interface spectra were collected by two different procedures. One of them consists on putting the film-air face of the KRS-5 latex coated crystal in contact with another KRS-5 crystal in a "mirror fashion". In the second approach a film obtained from different sustrates were carefully stripped off and put in contact with the KRS-5 element. The first method seems to be more adequate owing to the effect of stress experienced by the film during the strip off from the sustrate, on the distributions of the surfactant [4]. The spectral analysis was performed in an AT compatible computer.

To compensate changes due to sample preparation and to be able to examine concentration differences of SDS at the F-S and F-A interfaces for different drying times or sustrates, the spectrum were normalized respect to the 2981 or 852 cm^{-1} bands, due to the C-H asymmetric stretching mode and C-C skeletal modes of the C-C copolymer main chain, respectively.

RESULTS AND DISCUSSION

Table II shows some characteristic parameters of the latex used in this work.

TABLE II

Latex parameters

solids	T_g (calc.)	pH	particle size
45.6 %	3.5 °C	5	200 nm

Before the evaluation of the surfactant behavior in the latex system, we will discuss the relevant features in the infrared spectra of the individual components of the latex.

Figure 1 shows the IR transmission spectra of latex (a), terpolymer MMA/EA/MAA (b) and surfactant SDS (c) in the 3100-2700 cm^{-1} spectral region. Figure 2 shows the region between 1900 and 400 cm^{-1} of the same components.

The spectra of the latex (a) and the terpolymer (b) (Figure 1) exhibit the same characteristic band at 2981 cm^{-1} , which is attributed to the asymmetric C-H stretching normal vibrations of the CH_2 units. The surfactant exhibits three peaks at 2957, 2918 and 2850 cm^{-1} . Comparing the spectra of the latex (a) and terpolymer (b) in Fig. 1, it is observed in the first case a marked increase of the relative intensity of the band at ca. 2920 cm^{-1} and a band at 2850 cm^{-1} . These features are due to the surfactant contributions.

In Figure 2, spectra (b), it can be seen that the MMA/EA/MAA terpolymer has no characteristic absorption bands in the low wavenumbers region between 700-400 cm^{-1} . The latex spectra, Figure 2 (a), exhibits the features at 633 and 589 cm^{-1} which are characteristic of the SDS surfactant due to the ν_4 vibration of the $-\text{OSO}_3^-$ groups which splits into these two bands due to a lower local symmetry in the latex [5].

The wavenumber observed and their tentative assignment are presented in table III.

The two mentioned bands of the SDS were followed, when was possible, to monitored the surfactant behavior.

Zhao et al. [6] observed surfactant enrichment at both the film-air and film-substrate interface in films of MMA/BA latexes containing anionic surfactants using ATR-FTIR. The concentration of the surfactant at the film-air interface was higher than at the substrate interface, and the distribution was mostly established after 3 h. In most latices a small percentage of acid monomer is incorporated to improve adhesion, increase stability and control viscosity upon neutralization. This acid incorporation changes the polarity of the system and modifies the surfactant-polymer compatibility in latex and, therefore, the mobility of surfactant molecules.

To establish if in this case a surface enrichment of SDS occurs, the latex film infrared spectra at the film-air and film-substrate were recorded using ATR-FTIR spectroscopy. Besides of the 633 and 587 cm^{-1} bands, we also observed the C-H stretching region of the spectra. Figure 3 shows the ATR-FTIR of these spectral region, of the film-air (F-A) (a) and the film-substrate (F-S) (b) interfaces (after 24 hours of coalescence) with the IR transmission spectra of latex (c) and pure SDS (d). A detailed examination of the figure indicates that the bands intensities in both film-substrate and film-air spectra are the same, indicating similar concentration of the surfactant at these interfaces. Figure 4 shows the F-S and F-A ATR-FTIR spectra in the region from 1000-500 cm^{-1} and no difference between the two spectra are detected, indicating no preferential distribution.

In Fig. 4 (c) the IR transmission of latex in the same region indicates a lower absorbance of the 633 cm^{-1} band. This fact indicates exudation (accumulation) of surfactant to film-surfaces during the film formation. Both F-A and F-S interface showed surfactant enrichment, revealing a parabolic distribution of surfactant throughout the film as observed by Zhao et al. [6] in MMA/BA latex film containing 3 % of SDS. This observation is confirmed by the results of Fig. 3.

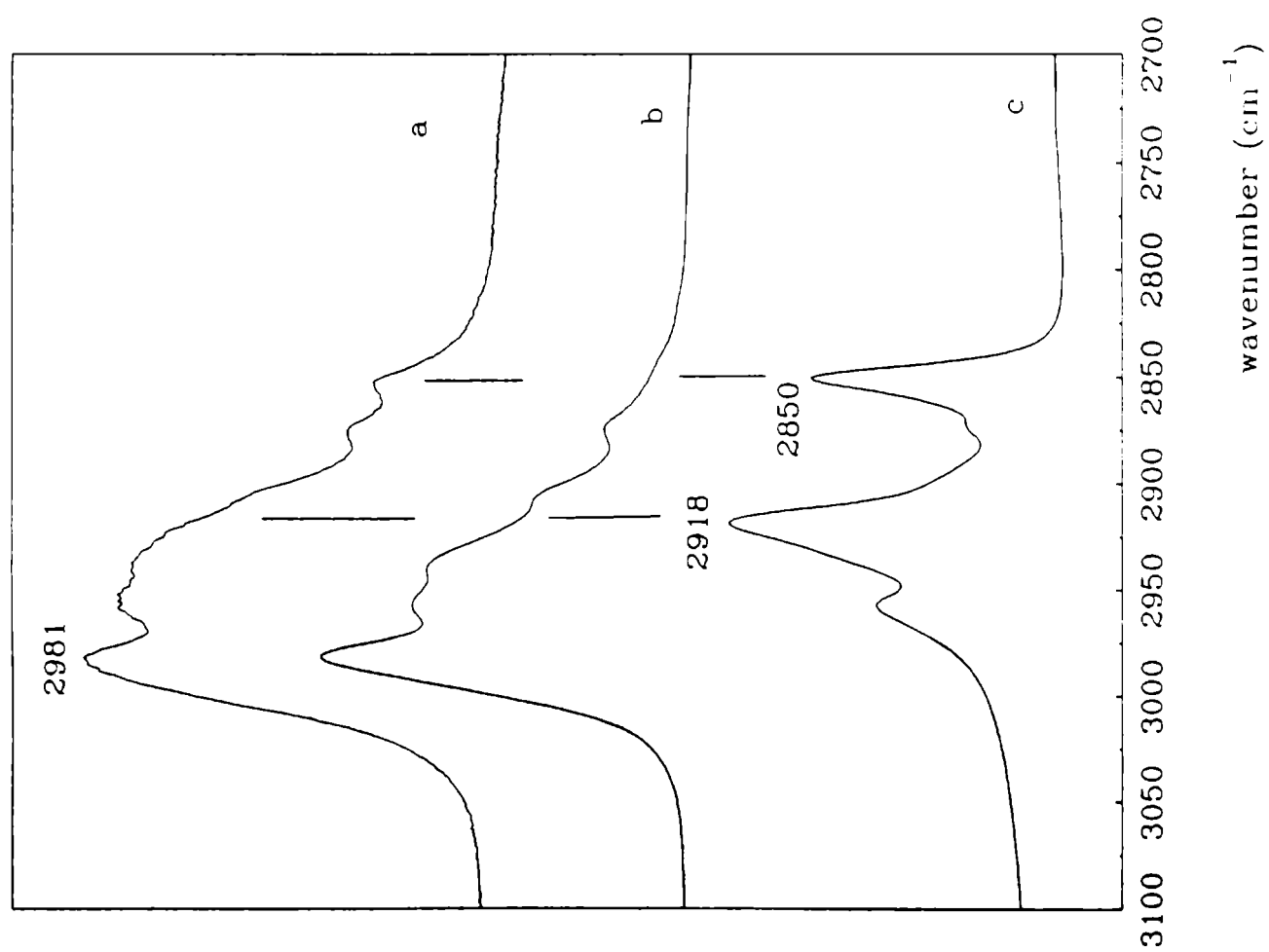


Fig. 1.- IR transmission spectra in the 3100 to 2700 cm^{-1} range of MMA/EA/MAA latex (a), MMA/EA/MAA terpolymer (b) and pure surfactant SDS (c).

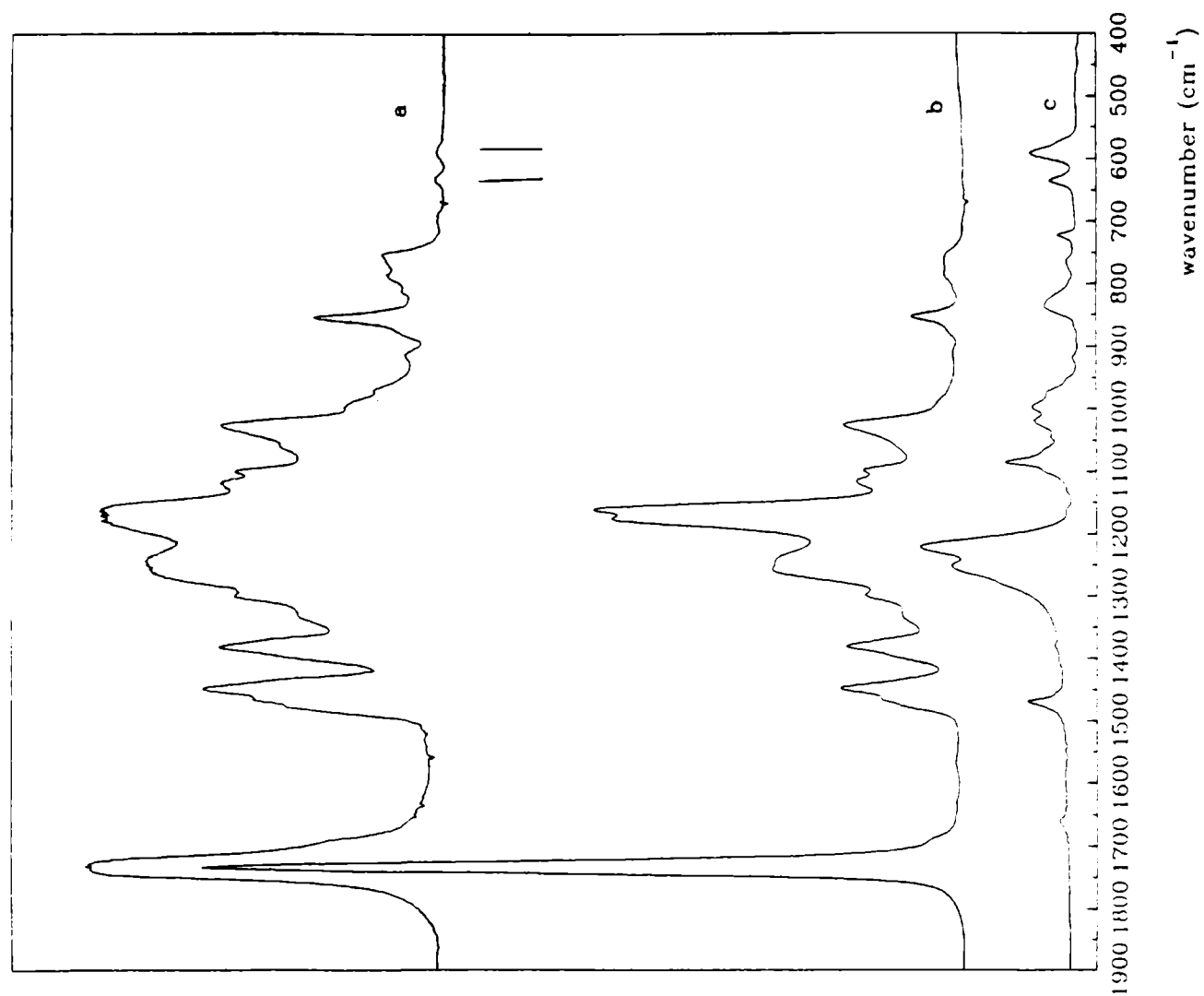


Fig. 2.- IR transmission spectra in the 1800 to 400 cm^{-1} range of MMA/EA/MAA latex (a), MMA/EA/MAA terpolymer (b) and pure surfactant SDS (c).

TABLE III

Wavenumbers (cm⁻¹) observed and tentative assignments in the IR spectra of the MMA/EA/MAA terpolymer and SDS surfactant

MMA/EA/MAA	SDS	Assignment
3443		2νC=O
2981		ν _a C-H(CH ₃)
2957	2956	ν _a C-H(CH ₃)
2941	2919	ν _a C-H(CH ₂)
2910		ν _a C-H(CH ₂)
2875	2875	ν _s CH(CH ₂); νCH(R ₃ CH)
1733		νC=O(ester)
1690		νC=O(acid)
1475		δ(α-CH ₃)
1465	1468	δ _a (CH ₃)
1448		δCH ₂ + δ _a (CH ₃ -O)
1394		δ _s (C-CH ₃)
1381	1380	δ _s C-(CH ₃)
1332		δCH ₂
1298		γ _w CH ₂
1256		νC-O(COC)
	1248	ν _a S-O(SO ₄)
	1221	
1242		νC-O
1176		ν _a (C-O-C)
1161		νC-O(C-C-O)
1115		
1098		ν _s (COC)
-	1071	ν _s S-O(SO ₄)
1057		
1025		C-C-O(ester)
909		δ(OH-CO) o.o.p.
852		C-C(skel. vibr.)
-	830	ν(S-O-C)
784		γ _r (CH ₂)
753		γ _r (CH ₂) + skel.
	722	-(CH ₂) _n -(n > 3)
	633	
	587	δ(SO ₄)

ν: stretching, δ: deformation, γ_w: wagging, γ_r: rocking
o.o.p: out of plane, a: antisymmetric, s: symmetric.

To establish if this situation (accumulation of SDS) on the surfaces of film changes during film formation, we recorded the ATR-FTIR spectra at different times of coalescence, between 2 1/2 hours and 34 days. From these results it can be concluded that the intensity of bands due to the SDS surfactant did not change appreciably during coalescence neither the F-S nor the F-A interface. This fact can be explained by the arguments of Zhao et al. [6] who concluded that the surfactant distribution is mostly defined at the very beginning of the coalescence and followed by slow evolution with time.

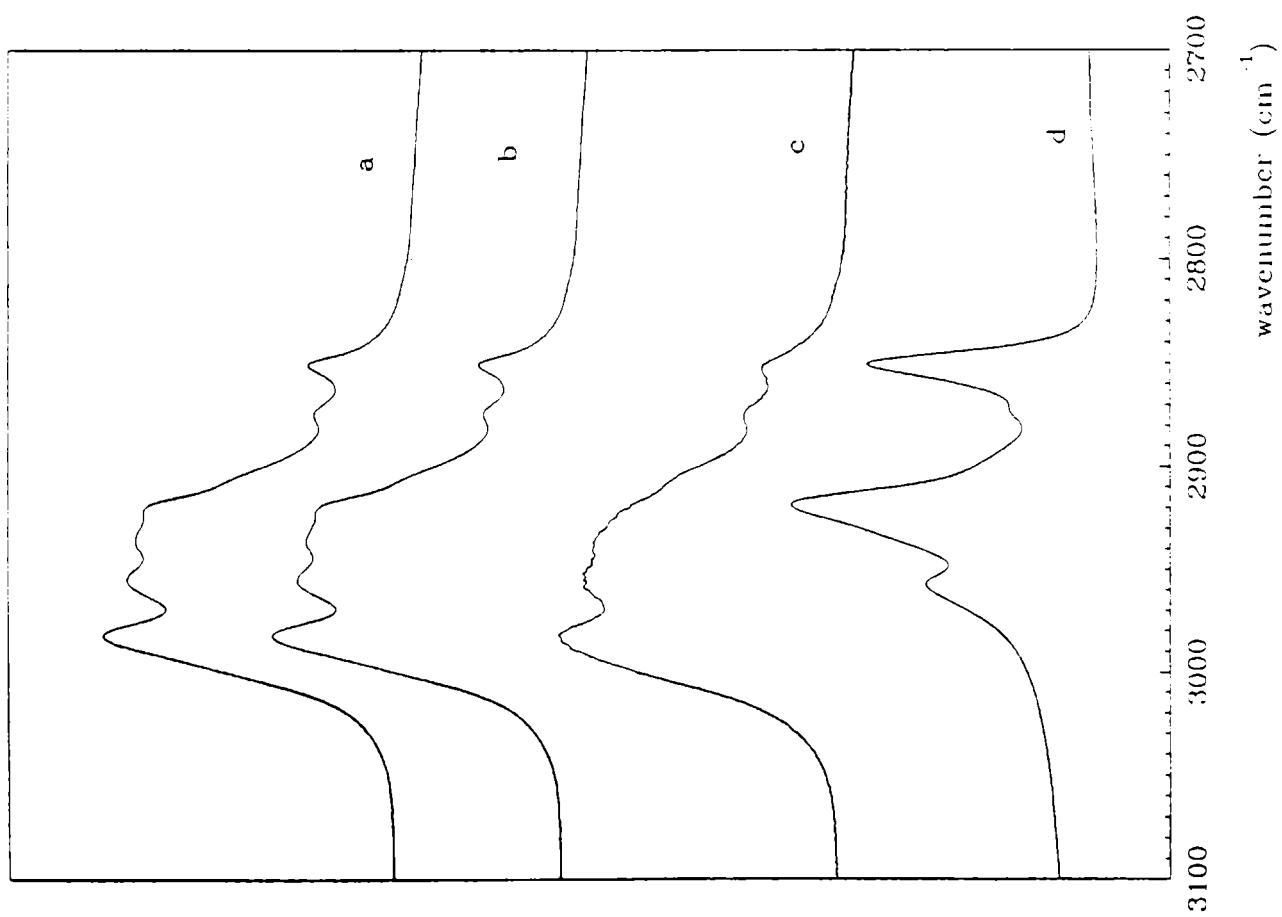


Fig. 3.- ATR-FTIR spectra in the 3100 to 2700 cm^{-1} region recorded at the film-air interface (a), film-substrate interface (b); and IR transmission spectra of latex films (c) and pure SDS (d).

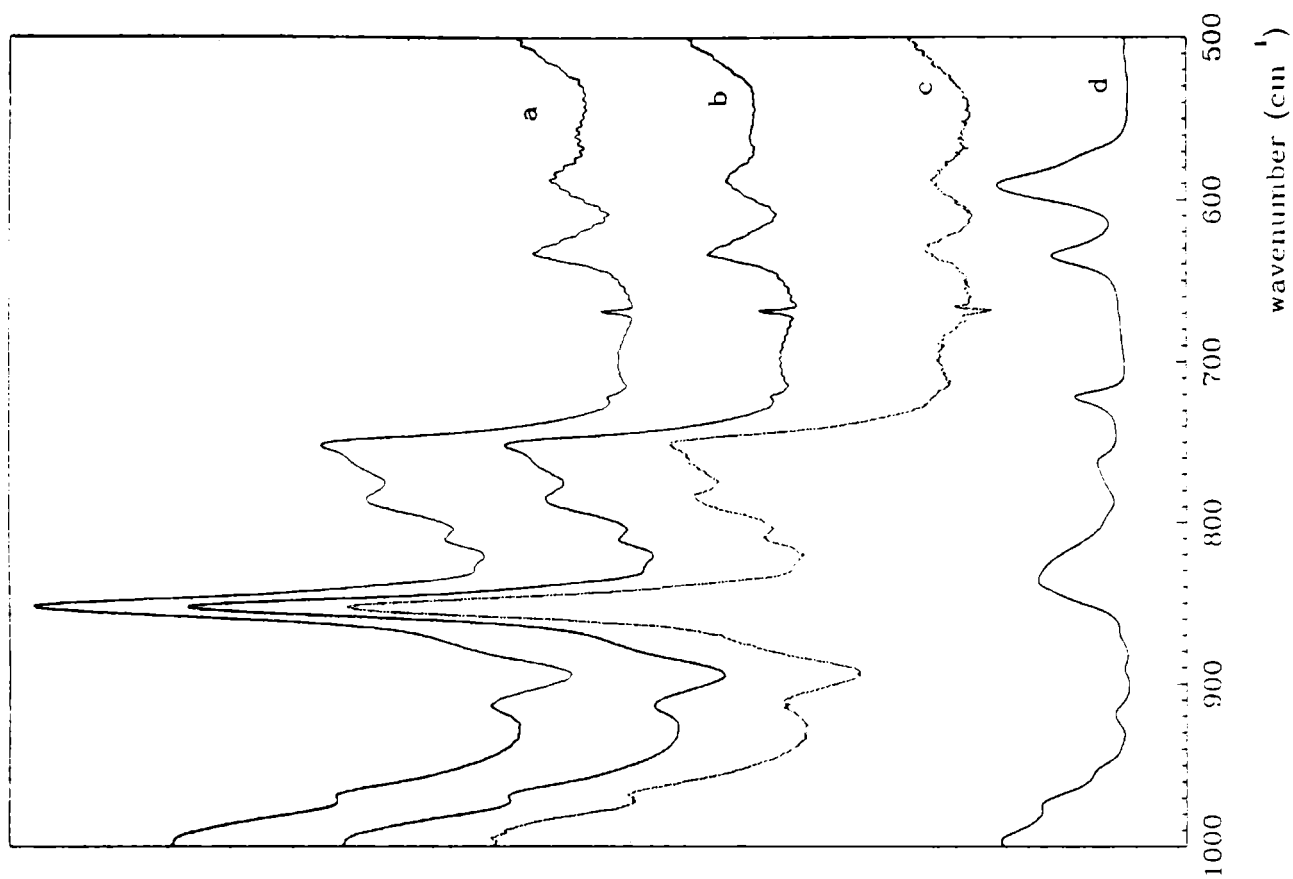


Fig. 4.- ATR-FTIR spectra in the 1000 to 500 cm^{-1} region recorded at the film-air interface (a), film-substrate interface (b); and IR transmission spectra of latex films (c) and pure SDS (d).

Evanson et al. [7] reported the study of the EA/MAA-(95.8/04.2) latex containing 4 % of SDS and found a high surfactant enrichment at the film-substrate interface being the substrate poly(tetrafluoroethylene) (PTFE).

Thostenson and Urban [8] found for the BA/MMA/MAA-(66/30/04) latex system with anionic surfactants a somewhat different behavior depending on the surfactant structure. For the sodium dioctyl sulfosuccinate (SDOSS) the degree of enrichment at the F-S and F-A interfaces is quite small and no preferential enrichment is detected.

In the present case it was also observed a reduced enrichment of SDS in both F-A and F-S interfaces and no preferential enrichment, when compared with the EA/MAA-(95.8/04.2) latex studied by Evanson et al. [7], indicating a relatively high compatibility between polymer and surfactant. As Thostenson and Urban [8] indicate besides the polymer-surfactant compatibility, the polymer-substrate interfacial tension should be considered as a factor influencing surfactant exudation. Evanson and Urban [4] explained that the low surface energy of the PTFE substrate (18.5 mN/m) used in the study of the EA/MAA latex induces surfactant enrichment at the film-substrate interface in order to lower the interfacial tension. In this case the substrate was KRS-5 with a higher surface energy (ca. 70 mN/m). Since the polymer has a surface tension of about 24 mN/m [9], the glass substrate is wet during coalescence, which in turn lower the driving force for surfactant migration to the F-S interface. This fact will give no surfactant enrichment at the F-S interface compared with the F-A interface as observed.

However experiments on latex films prepared on PTFE did not show the very important increase in SDS concentration at the F-S interface. Therefore the surface energy substrate difference is not the factor that determines the spectral observations. Others factors should be taken into account.

As mentioned above the introduction of MAA in the polymer changes the polarity of latex and the polymer-surfactant interactions. In the study performed by Evanson et al. [7], the acid monomer was incorporated mixed with the ethyl acrylate and added to the reactor vessel. The acid rich polymer formed during the emulsion polymerization, is gradually overgrown by polymer molecules poor in or free from acid and thus become increasingly incorporated into the interior of the latex particle. In the present work the MAA was incorporated in the second part of the reactor feed and therefore, the great part of the acid remain in the surface of the latex particle [10]. This fact gives opportunity to a stronger hydrophilic interaction between the surface polymer and the SDS, therefore an enhanced compatibility and a reduced interface enrichment. Another effect to take into account is the glass transition temperature (T_g) of the shell of particles. In the first case the acid distribution must be almost homogeneous and the T_g of the interface will be the value from the bulk copolymer, but in present case with the acidic groups in the surface the interface has a much higher T_g . This fact should contribute to reduce mobility and migration. Additional works to compare latex with the same overall compositions but using different pathway reactions synthesis, would contribute to this subject.

CONCLUSIONS

In this work, a new experimental setup to obtain F-A and F-S IR spectral of latex films is presented, avoiding the effect of the stress during pulling off latex films prepared on substrates. The exudation of the anionic surfactant sodium dodecyl sulfate (SDS) in the methyl methacrylate/ethyl acrylate/methacrylic acid latex during coalescence on KRS-5 and PTFE substrate did not show preferential

interface enrichment as observed in the ethyl acrylate/methacrylic acid latex. Even in the long time stage of coalescence observed, the surfactant did not show preferential interface accumulation. This behavior can not be attributed to the difference of the surface tension of the substrates used (PTFE vs. KRS-5), but to the increase of hydrophilicity and the higher T_g of the MMA/EA/MAA latex surface compared with EA/MAA due to the different timing conditions of the addition of acid monomer (MAA). This observation adds a factor to take into account when surfactant migration results are analyzed.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors wish to thank Comisión de Investigaciones Científicas (Bs. As.) and CONICET for financial support.

REFERENCES

- [1] Kunkel J. P. and Urban M. W.- *J. Appl. Polym.Sci.* **50**, 1217 (1993) and reference therein.
- [2] Amalvy J. I.- Semicontinuous emulsion polymerization of methyl methacrylate, ethyl acrylate and methacrylic acid, sent to publication.
- [3] Gledhill R. J.- *J. Phys. Chem.* **66**, 458 (1962).
- [4] Evanson K. W. and Urban M. W.- *J. Appl. Polym. Sci.* **42**, 2309 (1991).
- [5] Herzberg G.- In *Molecular Spectra and Molecular Structure*, V, Infrared and Raman spectra of Polyatomic Molecules, New York, pp 100, 179, 259. (1965).
- [6] Zhao C. L., Holl Y., Pith T. and Lambla M.- *Coll. Polym. Sci.*, **265**, 823 (1987).
- [7] Evanson K. W., Thorstenson T.A. and Urban M. W.- *J. Appl. Polym. Sci.* **42**, 2297 (1991).
- [8] Thorstenson T. A. and Urban M. W.- *J. Appl. Polym. Sci.* **47**, 1387 (1993).
- [9] Eckersley S. T., O'Daiskey R. and Rudin A.- *J. Coll. & Int. Sci.* **152**(2), 455 (1992).
- [10] Sütterlin N.- *Makromol. Chem. Suppl.* **10/11**, 403 (1985).

ESTUDIO PRELIMINAR DE LAS INCRUSTACIONES BIOLOGICAS DEL RIO PARANA (ARGENTINA)

PRELIMINARY STUDY OF THE BIOLOGICAL FOULING OF THE PARANA RIVER (ARGENTINA)

Mirta Stupak¹, Miriam C. Pérez¹, Mónica T. García¹, Emilio García Solá²,
Agripina Leiva Azuaga², Andrés Mendivil², Guillermo Niveyro²

SUMMARY

This research paper aims to study the fouling community of the Paraná river (Argentina), near the bridge joining Chaco and Corrientes (27° 27' 40" S - 58° 51' 30" W), in order to determine if it is necessary or not the employment of antifouling paints to protect the ship bottom of vessels navigating this river.

Since there was not available data on this subject, biotic and abiotic studies were carried out. Sandblasted acrylic panels were submerged to collect the biological material at four different depths which were placed parallelly to the water current and in some cases at 45 and 90°.

The experiments carried out show that the species recorded are not of great importance from the point of view of their control by antifouling paints. Nevertheless, it is convenient to start research projects in fluvial areas due to their economical interest, to keep updated the record of the organisms present in the area. This monitoring is essential for the possible access of harmful exotic species adhered to ships transporting imported goods.

Keywords: *biological fouling, freshwater biofouling, abiotic factors, biotic factors, Corbicula, Dreissena, Limnoperna.*

INTRODUCCION

El objetivo del presente trabajo es realizar un estudio preliminar de las características de la comunidad incrustante ("biofouling") del Río Paraná a fin de evaluar si es necesaria la utilización de pinturas antiincrustantes ("antifouling") sobre las embarcaciones que navegan en dicho río.

Los organismos bentónicos, adaptados a vivir sobre sustratos duros naturales, también colonizan rápidamente cualquier superficie artificial

¹ CIDEPINT

² Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Nordeste

sumergida. En algunos casos se forman complejas comunidades que pueden llegar a alterar y/o destruir los materiales sobre los que se asientan.

En el caso particular de las embarcaciones, una densa fijación de organismos sobre los cascos altera la hidrodinámica, reduciendo su velocidad de desplazamiento o aumentando el consumo de combustible para mantener una determinada velocidad. Además, en el caso de sustratos metálicos, algunos organismos influyen en el proceso de corrosión alterando la continuidad de la cubierta protectora.

El deterioro que ocasiona el "biofouling" sobre los distintos sustratos trae como consecuencia grandes pérdidas económicas, razón por la cual es importante el desarrollo de proyectos de investigación sobre el tema. La mayor parte de los estudios se llevan a cabo en zonas portuarias, debido a que las condiciones existentes en las mismas, son particularmente favorables para la fijación de los organismos.

En primer lugar se deben estudiar los **factores abióticos** de la zona de ensayo debido a que la temperatura, pH, dureza, sólidos disueltos, velocidad de la corriente, influyen en el desarrollo de las comunidades así como también en los sistemas de control que se aplican. Además, es de suma importancia estudiar simultáneamente los **factores bióticos** pues, al sumergir un sustrato duro en agua, los organismos incrustantes presentes intervienen en los procesos físico-químicos pudiendo, a lo largo del tiempo, deteriorar los esquemas protectores y como consecuencia de ello se inicia el ataque al sustrato, particularmente en el caso de las estructuras metálicas (cascos de buques, boyas, etc.).

Los estudios de "biofouling" y sus sistemas de control están especialmente enfocados al ambiente marino debido a la agresividad del medio y al efecto deteriorante de sus organismos. Son numerosas las investigaciones llevadas a cabo tanto desde el punto de vista biológico, como aquellas que se refieren a la protección por pinturas y a la interacción sustrato pintado sumergido/agua de mar/organismos. En el año 1964 se iniciaron en Argentina investigaciones sobre este tema en el puerto de Mar del Plata, que se continuaron luego en Puerto Belgrano y en la central termoeléctrica de Quequén [1-16]. A nivel mundial, Woods Hole Oceanographic Institution editó en 1952 un libro con información sobre el "fouling" y su prevención, presentando referencias históricas que datan del siglo V a.C. hasta el momento de la publicación de dicho volumen [17]. Con posterioridad se continuaron las investigaciones en relación con estos temas, pudiendo citarse alrededor de 2000 trabajos publicados en la última década [18].

Aunque en la mayoría de los casos el "biofouling" **dulceacuícola** no presenta las características de agresividad del medio marino, el aumento de la navegación de buques de ultramar en ríos y los efectos de las construcciones realizadas por el hombre (diques, represas, embalses, etc.), imponen la necesidad de continuar relevando las comunidades incrustantes en puntos económicamente importantes [19] para verificar si es necesario emplear sistemas de control. Existen en particular dos especies, *Corbicula fluminea* (Bivalvia, Corbiculidae) y *Dreissena polymorpha* (Bivalvia, Dreissenidae), que ocasionan graves problemas en distintos ambientes lóticos y lénticos del mundo. La magnitud de los inconvenientes generados por la rápida colonización de estos moluscos en América del Norte llevó a la organización de congresos y simposios dedicados exclusivamente a la actualización de los avances de las investigaciones en el campo de la biología, ecología, impacto sobre los ecosistemas, técnicas de monitoreo y alternativas de control [20-24].

La introducción de *Dreissena* y *Corbicula* se debió fundamentalmente al traslado de sus larvas en los lastres de los buques cargueros que, procedentes de Europa y Asia, llegaron a América (antropocoria inadvertida). La rápida maduración

sexual, alta tasa reproductiva y adaptabilidad de estos organismos permite su dispersión a través de los cursos de agua dulce y la colonización de distintos sustratos duros. Esta situación acarrea graves inconvenientes desde el punto de vista mecánico porque pueden dificultar la apertura y cierre de compuertas de diques, obstruir cañerías en las tomas de agua de plantas potabilizadoras y canales de riego, también en sistemas de enfriamiento industriales, plantas nucleares y usinas termoeléctricas. Además, deben ser considerados desde el punto de vista sanitario, ya que afectan la calidad del agua de consumo por alteración de su sabor. En el aspecto comercial pueden afectar la industria de la extracción de arena y grava (por ejemplo, *Corbicula* causó el cierre de 12 compañías areneras [25] ubicadas sobre los ríos Cumberland y Tennessee) y, en el caso de los buques, es necesario la salida de servicio para su limpieza en dique seco. Por otra parte, debido a sus hábitos filtradores, reducen el alimento disponible de larvas y adultos de peces de importancia económica. Desde el punto de vista biológico, la presencia de estos bivalvos también es altamente desfavorable ya que compiten por el alimento y espacio con las especies autóctonas desplazándolas y ocupando su nicho ecológico.

En nuestro país, la presencia de otra especie originaria de ríos y arroyos del sudeste de Asia, *Limnoperna fortunei* (Bivalvia, Mytilidae), ha sido registrada en el litoral argentino del Río de la Plata en septiembre de 1991 en el Balneario Bagliardi (34° 55'S- 55° 49'W), dispersándose rápidamente hasta el arroyo Miguelín y Boca Cerrada (34° 48'S- 57° 59'W). *L. fortunei* junto con *Corbicula fluminea* y *C. largillierii* (también de origen asiático, citadas por primera vez en 1979) son las tres especies invasoras en aguas del Río de la Plata. *C. fluminea* ha sido registrada también hasta la desembocadura del brazo del Paraná de las Palmas (34° 19'S- 58° 30'W) y zonas de influencia del río Uruguay [26-30].

MATERIALES Y METODOS

Las experiencias relacionadas con el presente trabajo, fueron llevadas a cabo en el Río Paraná (27° 27' 40''S- 58° 51' 30''W). Se empleó para tal fin un bastidor móvil de aluminio fijado por un soporte de acero al costado del pontón de protección situado aguas arriba de la pila N° 7 del Puente General Belgrano que une las provincias de Chaco y Corrientes.

El pontón es de forma triangular de 120 m² de superficie de cubierta, 1,70 m de altura y 1 m de calado y está ubicado en la margen derecha del canal de navegación. En esta zona, las aguas más transparentes de la margen izquierda del río se mezclan con las de la margen derecha, que arrastran gran cantidad de sólidos en suspensión aportados por los ríos Bermejo y Paraguay.

En el bastidor se colocaron 8 probetas de 10 x 30 cm, por duplicado para cada nivel de profundidad y entre 5 y 105 cm por debajo de la superficie del agua (Fig. 1).

Para el estudio del "biofouling" se utilizaron paneles de acrílico arenados de 4,53 µm de rugosidad (medida con Hommel tester T 1000) y para los ensayos de desprendimiento de cinc en elementos galvanizados se utilizaron probetas de acero ASTM-A792M con dos recubrimientos distintos: una con cinc (155 g/m²) y otra con Cincalum (135 g/m², compuesto por 53-59% Al, 40-45% Zn, 1,2-1,9% Si).

Los paneles se colocaron en forma paralela al flujo de la corriente de agua entre los meses de julio de 1993 y febrero de 1994. Sólo en un caso se colocaron probetas de acrílico a 90° y 45° respecto de la corriente y en una zona de remanso entre marzo y mayo de 1994 (Fig. 2).

Los datos de pH fueron tomados "in situ" con un pH-meter portátil marca Hach y confirmados en laboratorio con un equipo Mettler Herisau. Los valores del caudal del río fueron obtenidos por el método velocidad-sección, utilizando un molinete hidrométrico. Para la determinación de los sólidos disueltos, la dureza del agua y el hierro (como catión Fe^{++}) se utilizaron respectivamente los métodos de evaporación, EDTA y colorimetría. Las mediciones se tomaron cada 15 días, realizándose los promedios correspondientes para cada fecha de muestreo.

Las muestras fueron enviadas desde Resistencia a La Plata y para mantener el material vivo durante el traslado (24 h) se emplearon cajas plásticas con agua del río ubicadas dentro de recipientes herméticos con hielo. Los paneles fueron observados bajo lupa binocular y microscopio óptico, estimándose el porcentaje de superficie cubierta por medio de una escala de abundancia relativa: raro (1-25%), escaso (26-50%), frecuente (51-75%) y abundante (76-100%).

RESULTADOS

Debido a la muy baja densidad de organismos y siendo en su mayoría especies vágiles que sólo utilizan el sustrato para desplazarse, no se realizaron determinaciones a nivel genérico o específico.

En todas las muestras se encontraron cianofitas (algas verdeazuladas), diatomeas y protozoos vágiles. Ninguno de los organismos hallados contribuye en gran medida al desarrollo del "fouling" dado que no forman capas de espesor considerable, no propician la acumulación de sedimentos ni provocan el deterioro del sustrato por medio de sus rizoides u otras estructuras de asentamiento.

Las características fisicoquímicas del área de estudio (pH, temperatura, caudal, sólidos disueltos y hierro) se presentan en la **Tabla I**, mientras que los datos de los períodos de inmersión, profundidad de los paneles de acrílico arenados y abundancias relativas del "biofouling" registrado se indican en la **Tabla II**.

TABLA I

Características fisicoquímicas del área de estudio

Período de muestreo	pH	Temp. °C	Caudal m^3/s	Sólidos disueltos mg/l	Dureza CO_3Ca , ppm	Fe^{++} mg/l
14-7 al 10-9-93	7,2	18	15.000	200	33	0,26
29-11 al 20-12-93	7,5	26	20.000	260	35	0,30
20-12-93 al 23-2-94	7,5	28	19.500	300	35	0,32
22-3 al 17-5-94	7,4	24	20.500	280	34	0,30

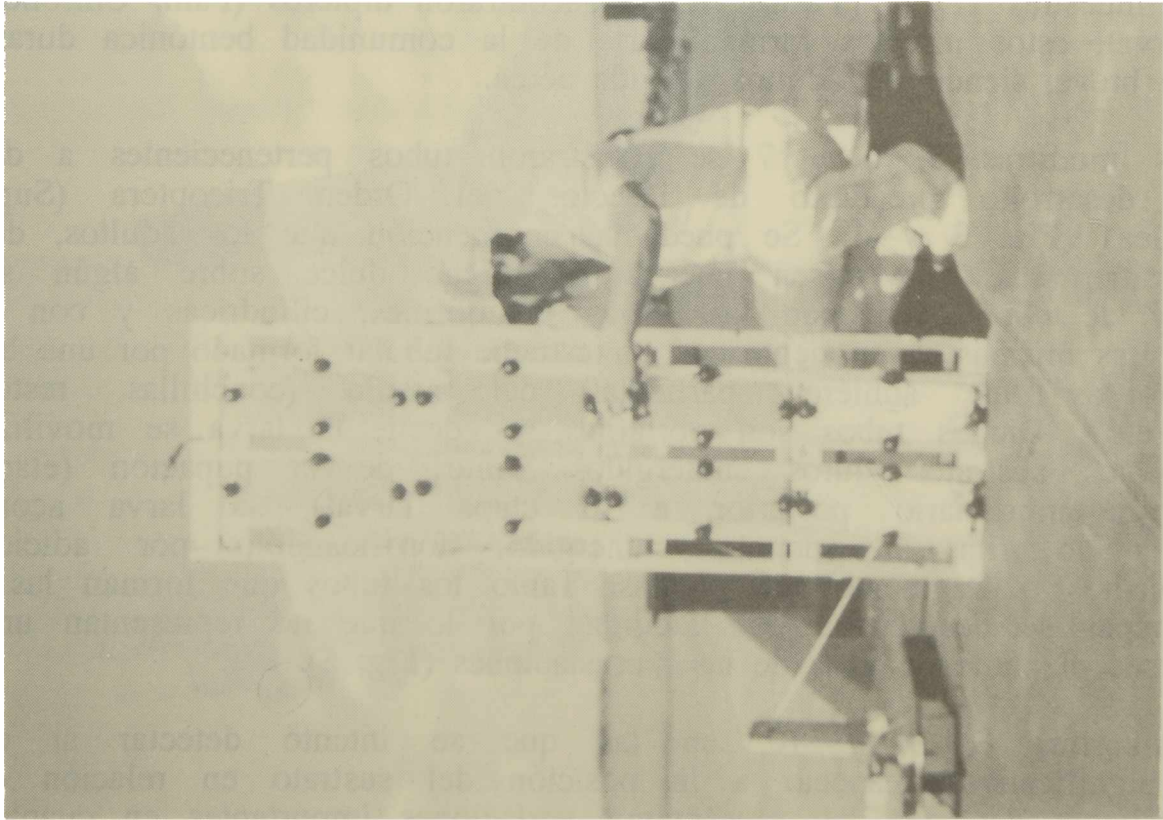


Fig. 1.- Detalle del bastidor con los paneles colocados paralelos a la corriente de agua.

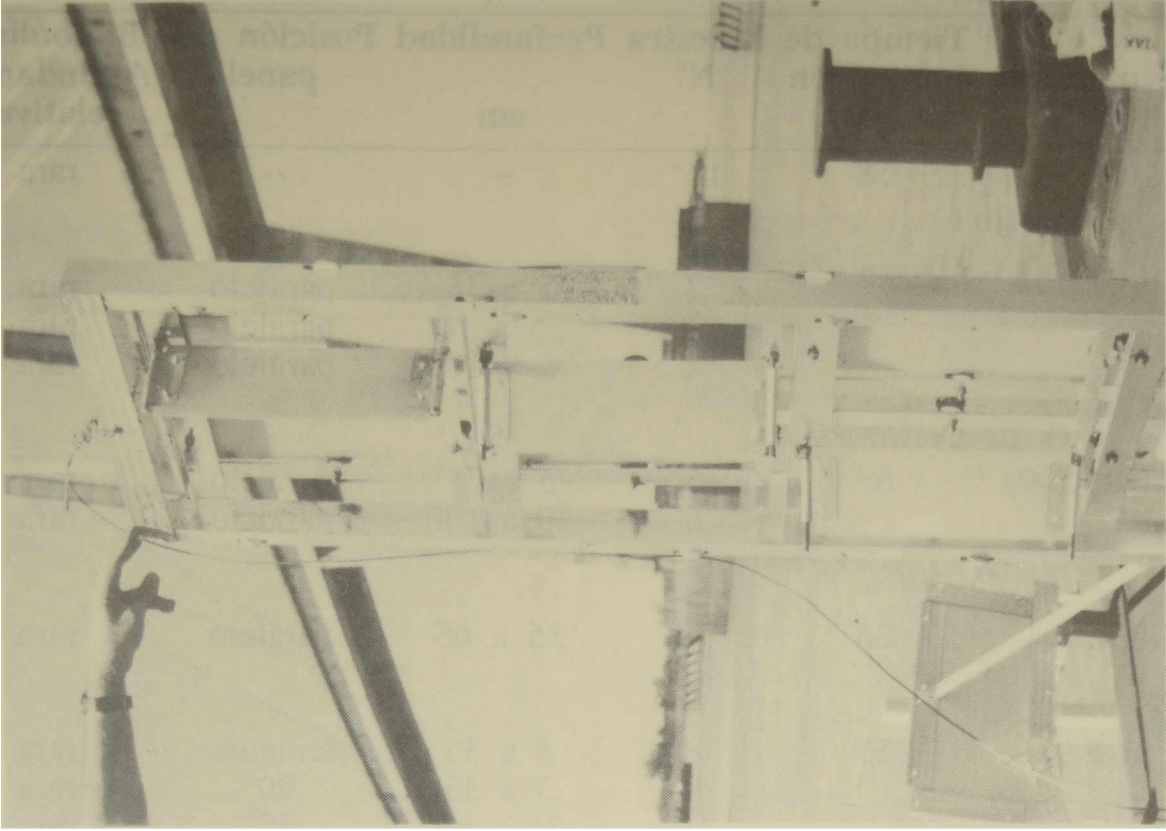


Fig. 2.- Detalle del bastidor con los paneles colocados en forma perpendicular (90°) y oblicuos (45°) respecto de la corriente de agua. Detras estructura del Puente General Belgrano.

TABLA II
Datos del muestreo

Período de muestreo	Tiempo de inmersión días	Muestra N°	Profundidad cm	Posición del panel	Biofouling: Abundancia relativa*
14-7 al 10-9-93	58	1**	--	--	rara
29-11 al 20-12-93	21	2	5 a 35	paralelo	rara
		3	35 a 70	paralelo	rara
		4	75 a 105	paralelo	rara
20-12-93 al 23-2-94	65	5	5 a 35	paralelo	rara
		6	70 a 100	paralelo	rara
29-11 al 23-2-94	86	7	35 a 65	paralelo	rara
22-3 al 17-5-94	55	8	5 a 35	remanso	rara
		9	5 a 35	90°	rara
		10	35 a 65	45°	rara

* Escala de abundancia relativa, raro = 1-25 %

** Paneles perdidos, la muestra se obtuvo por raspado del soporte del bastidor

En las muestras 1 y 2 (**Tabla II**), se encontraron dípteros (Fam. Chironomidae) en etapa larval; estos insectos forman parte de la comunidad bentónica durante un período muy breve, siendo los adultos de vida aérea.

En las muestras 5, 6 y 7 se registraron tubos pertenecientes a distintas etapas del desarrollo preadulto de insectos del Orden Tricoptera (Superfam. Limnephiloidea) (**Fig. 3 y 4**). Se puede hacer mención que los adultos, de vida aérea, depositan sus huevos en cuerpos de agua dulce sobre algún sustrato sumergido y de ellos eclosionan las larvas eruciformes, cilíndricas y con fuertes mandíbulas. Las mismas viven dentro de un estuche tubular formado por una base de seda sobre las que adhieren partículas del medio (conchillas, restos de vegetación, etc.). Dichos tubos son portátiles, es decir, la larva se moviliza con ellos sobre los sustratos duros sumergidos. Antes de la pupación (etapa del desarrollo post-embrionario posterior a la etapa larval), la larva acorta su habitáculo y lo fija al sustrato sumergido, fortificándolo por adición de diminutas piedras o fragmentos de plantas. Tanto los tubos que forman las larvas como las pupas se desprenden con facilidad por lo que no representan un serio problema desde el punto de vista de las incrustaciones (**Fig. 5**).

Las muestras 8, 9 y 10, en las que se intentó detectar si existían diferencias significativas respecto a la posición del sustrato en relación con el flujo de corriente de agua, no presentaron variaciones importantes en cuanto a la densidad y diversidad de los organismos adheridos.



Fig. 4.- Detalle de la fijación sobre un panel de insectos del Orden Tricoptera; en la parte superior se observa un habitáculo de la larva y en la parte inferior un pupario (4x).

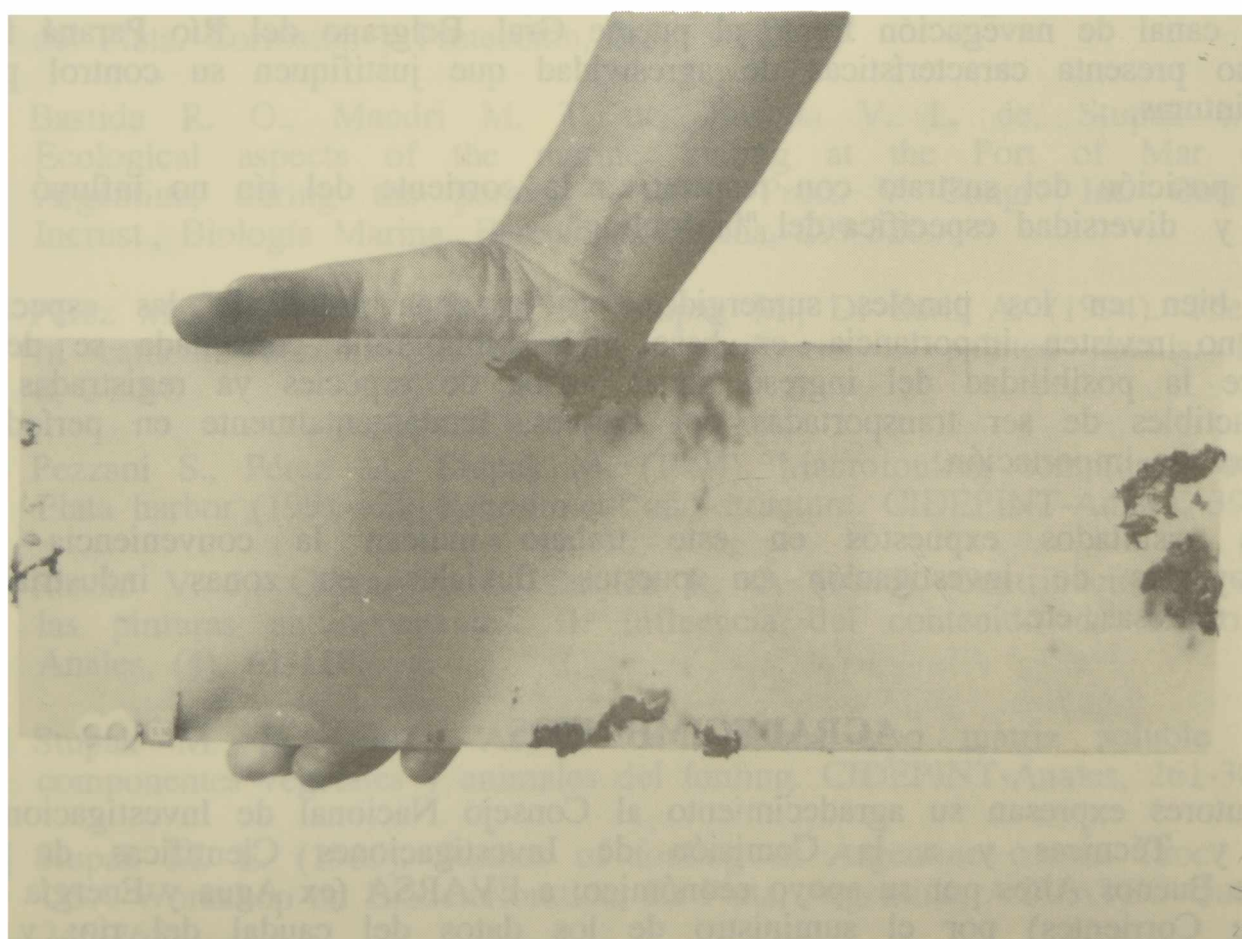


Fig. 3.- Panel sumergido a 35 cm de profundidad del 29-11-93 al 23-2-94 (muestra N° 7, tabla 2) con algunos tubos de Tricoptera.



Fig. 5.- Detalle del estadio pupal de un insecto del Orden Trichoptera (5x).

CONCLUSIONES

1. El "fouling" registrado en distintas estaciones del año en la margen derecha del canal de navegación frente al puente Gral. Belgrano del Río Paraná fue escaso y no presenta características de agresividad que justifiquen su control por medio de pinturas.
2. La posición del sustrato con respecto a la corriente del río no influyó en la densidad y diversidad específica del "biofouling".
3. Si bien en los paneles sumergidos en la zona estudiada las especies registradas no revisten importancia, en base a la bibliografía consultada se debe alertar sobre la posibilidad del ingreso aguas arriba de especies ya registradas y de otras factibles de ser transportadas por buques, fundamentalmente en períodos de altos picos de importación.
4. Los resultados expuestos en este trabajo indican la conveniencia de encarar proyectos de investigación en puertos fluviales, en zonas industriales costeras, en represas, etc.

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan su agradecimiento al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas y a la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires por su apoyo económico; a EVARSA (ex Agua y Energía de la Pcia. de Corrientes) por el suministro de los datos del caudal del río; y a Vialidad Nacional y Prefectura Naval Argentina-Sección Barranqueras que brindaron su apoyo para el desarrollo de las tareas.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Bastida R. O. (1968). Preliminary notes of the marine fouling at the port of Mar del Plata (Argentina). Proc. 2nd. Int. Congr. Mar. Corr. and Fouling. Athens, Greece, 557.
- [2] Bastida R. O. (1968). Las incrustaciones biológicas en el puerto de Mar del Plata, período 1966/67 (primera parte). Estudio sobre paneles mensuales. LEMIT Serie II.
- [3] Bastida R. O., Caprari J. J., Rascio V. J. (1968). Las incrustaciones biológicas (fouling) y su control por medio de pinturas. Cuarto Congreso Latinoamericano de Zoología.
- [4] Bastida R. O. (1969). Las incrustaciones biológicas en el puerto de Mar del Plata, período 1966/67 (segunda parte). Estudio sobre paneles acumulativos. LEMIT-Anales, (4), 1-60.
- [5] Bastida R. O. (1971). Las incrustaciones biológicas de las costas argentinas. La fijación anual en el puerto de Mar del Plata durante tres años consecutivos. Corrosión y Protección, 2(1), 21-37.
- [6] Bastida R. O., Brankevich G. (1982). Estudios ecológicos de las comunidades incrustantes de Puerto Quequén (Argentina). II. Características del macrofouling. CIDEPINT-Anales, 155-193.
- [7] Bastida R. O., Spivak E., L'Hoste S., Adabbo H. (1974). Las incrustaciones biológicas de Puerto Belgrano. I. Estudio de la fijación sobre paneles mensuales, período 1971/72. LEMIT-Anales (3), 97-165.
- [8] Bastida R. O., Adabbo H. (1977). Fijación de "fouling" en el puerto de Mar del Plata. Corrosión y Protección, 8(5), 1-14.
- [9] Bastida R. O., Mandri M. T. de, Bastida V. L. de, Stupak M. (1980). Ecological aspects of the marine fouling at the Port of Mar del Plata, Argentina, during the period 1973/74. Proc. V Congr. Int. Corr. Mar. e Incrust., Biología Marina. Barcelona, España, 299-320.
- [10] Pérez M., Gervasi C., Armas R., Stupak M., Di Sarli A. (1994). The influence of cathodic currents on biofouling attachment to painted metals. Biofouling, 8, 27-34.
- [11] Pezzani S., Pérez M., Stupak M. (1994). Macrofouling community at Mar del Plata harbor (1991-92): Recruitment and structure. CIDEPINT-Anales, 39-51.
- [12] Rascio V. J., Caprari J. J., Bastida R. O. (1969). Contribución al estudio de las pinturas antiincrustantes. II. Influencia del contenido de tóxico. LEMIT-Anales, (4), 61-110.
- [13] Stupak M. E. (1982). Acción de pinturas tipo matriz soluble sobre los componentes vegetales y animales del fouling. CIDEPINT-Anales, 261-309.
- [14] Stupak M. E. (1985). Studies of fouling of Argentine coasts. Proc. Argentine-USA Workshop on Biodeterioration, La Plata, Argentina, AQUATEC Química S.A., 245-265.

- [15] Stupak M. E., Bastida R. O., Arias P. J. (1980). Las incrustaciones biológicas del puerto de Mar del Plata (Argentina). Período 1976/77. CIDEPINT-Anales, 173-231.
- [16] Stupak M. E., Pérez M. C., Di Sarli A. (1990). Relación entre la fijación de micro y macro "fouling" y los procesos de corrosión de estructuras metálicas. Rev. Iberoam. Corr. Prot. XXI(6), 219-225.
- [17] Anónimo (1952). Marine fouling and its prevention. U.S. Naval Institute, Annapolis, 368 pp.
- [18] Aquatic Sciences & Fisheries Abstracts.
- [19] García Solá E., Mendivil A., Leiva A., Díaz E. de, Báez L., Niveyro G. (1994). Fluvial corrosion in the Plata River drainage basin. Corrosion Reviews, XII (1-2), 61-70.
- [20] International Zebra Mussel Conference '90, Columbus, Ohio (USA), 5-7 December 1990.
- [21] Neumann D., Jenner H. A. (1992). The zebra mussel *Dreissena polymorpha*. Limnol. Akt. Stuttgart Gustav. Fischer-Verlag, 4, 262 pp.
- [22] 2nd International *Corbicula* Symposium, Little Rock, AR (USA), 21-24 June 1983.
- [23] 2nd International Zebra Mussel Research Conference, Rochester, NY (USA), 19-22 November 1991.
- [24] 3rd International Zebra Mussel Conference '93, Toronto, ON (Canada), 23-26 February 1993.
- [25] Sinclair R. M., Isom B. (1963). Further studies on the introduced asiatic clam (*Corbicula*) in Tennessee. Tennessee Stream Pollution Control Board, Tennessee Dept. Publ. Health, 79 pp.
- [26] Darrigran G. (1989). Moluscos del área rioplatense. I. Aspectos biológicos. Importancia económica y sanitaria. Anales de la Sociedad Científica Argentina, 219, 15-35.
- [27] Darrigran G. (1992). Variación temporal y espacial de la distribución de las especies de *Corbicula* Megerle, 1811 (Bivalvia, Corbiculidae), en el estuario del Río de la Plata, República Argentina. Neotrópica, 38 (99), 59-63.
- [28] Darrigran G., Pastorino G., Martín S., Lunaschi L. (1993). Reciente introducción de otro bivalvo invasor en aguas del Río de la Plata. Resúmenes XVI Reunión Argentina de Ecología. Pto. Madryn, Chubut, Argentina, 328.
- [29] Ituarte C. (1981). Primera noticia acerca de la introducción de pelecípodos en el área rioplatense (Mollusca, Corbiculidae). Neotrópica, 27 (77), 79-82.
- [30] Pastorino G., Darrigran G., Martín S., Lunaschi L. (1993). *Limnoperla fortunei* (Dunker, 1857) (Mytilidae), nuevo bivalvo invasor en aguas del Río de la Plata. Neotrópica, 39(101-102), 34.

MICROBIOLOGICAL SPOILAGE OF AQUEOUS BASED SURFACE COATINGS

ATAQUE MICROBIANO DE PINTURAS DE BASE ACUOSA

P. S. Guiamet and H. A. Videla¹

SUMMARY

Aqueous based surface coatings are susceptible to biodeterioration by bacteria and fungi whilst still in the can or later as an applied paint film. Although both solvent-based and water-based products are vulnerable, in-can problems are almost solely confined to water-based or emulsion paints. The main effects of microbiological contamination are viscosity loss, gassing, malodour, colour alteration and visible surface growth.

This paper gives a brief description of the main sources of contamination, the causative organisms and the effects of microbial spoilage. A reference to preventive counter-measures, with special emphasis in biocide utilisation, is also made.

A practical case of bacterial and fungal biodeterioration of applied water-based paint films is finally described and illustrated with photographs.

Keywords: *emulsion paints, water-based paints, biodeterioration, microbial spoilage, biocides.*

¹ Bioelectrochemistry Section, INIFTA, University of La Plata
C.C. 16, Suc. 4, 1900 La Plata, Argentina

INTRODUCTION

Paints are used to protect a surface from environmental weathering and to provide a decorative finish. To achieve both purposes the paint film of a water-based paint must not be susceptible to microbial utilization. Unfortunately, this is impossible to accomplish in practice because paints are vulnerable to biodeterioration by bacteria and fungi.

In the liquid state the emulsion can be contaminated by Gram-negative and Gram-positive bacteria, particularly the spore formers in the latter case. The main signs of bacterial spoilage are gas evolution, the production of "off" odours, alterations of paint viscosity (generally viscosity loss), breaking of the emulsion, changes of pH and the appearance of bacterial (or fungal) colonies on the surface where the paint was applied. Any one of these symptoms can lead to significant economic loss to the manufacturer.

The problem which has received special attention over the years has been loss in viscosity. This is a very important property of the paint and it directly relies on thickeners like cellulose ethers, such as hydroxy ethyl cellulose, that are susceptible of enzymic hydrolysis in the presence of both bacterial and fungal cellulases. Small amounts of these enzymes (0.1 ppm or less) can cause significant decreases in viscosity. As cellulases are extracellular enzymes, they are able to hydrolyse compounds in the medium even when there are no microorganisms present. Moreover, cellulases are relatively stable enzymes which are able to be active in the can of a paint over a long period of storage.

Viscosity losses can also occur as a result of residual oxidizing or reducing agents in the paint formulation. The formers are used as catalysts in the polymerization process whilst reductants are used to start the polymerization process in certain emulsion systems (e.g. acrylic emulsions).

Fermentation of the cellulose thickener by bacteria results in gassing which can cause cans to bulge and even to blow off of their lids.

Microbial growth on water-borne paint films may occur on both the external and internal surfaces of buildings. Externally the fungi can cause defacement of painted structures, mainly in tropical regions. On internal surfaces the environmental conditions can promote a larger range of microorganisms but a predominant growth of fungi (e.g. bathroom humid atmosphere) is generally found. Whether or not a paint film is being actively attacked is difficult to determine because any of the following processes may be operating: a) microbial utilisation of a component of the paint; b) a microbially produced pigment may be absorbed by the paint ; c) the surface can be colonized by fungi which can break the film to sporulate.

The aim of this paper is to give an overview on the main sources of water-based paints contamination, the causative microorganisms and their biodeteriorating effects and finally to offer a brief reference to preventive counter-measures like good-house keeping and biocide utilisation. To illustrate the problematic of microbial spoilage of aqueous based surface coatings a practical case is described in the final part of this article.

SOURCES OF CONTAMINATION

Microorganisms contaminating waterborne formulations can originate from a range of sources such as make up and wash waters, raw materials, or even during the production process in the plant, and finally in the metal container.

The water used during manufacturing can contain residual organic matter and the sterilising procedures such as chlorination may be unable to leave residual contamination. Some of the most common bacteria coming from this kind of source are species of the genus *Pseudomonas*. Moreover, powdered raw materials such as fillers, extenders and pigments from natural sources may be often contaminated with bacterial or fungal spores that are able to initiate growth when a favorable humid environment is provided. Liquid raw materials like defoamers, polymeric emulsions and pigment dispersions may also introduce contamination into a formulation unless properly protected with a biocide formulation.

Even when the raw materials used during manufacturing would be free from infection the manufacturing procedure itself may introduce contamination of the final product. Thus, many of the biocide manufacturers recommend addition of their products at an early stage in the production process (e.g. biocide addition to the make up water or to stock thickener solutions).

The key aspects to consider for avoiding contamination during the manufacturing process are summarized in Table I.

TABLE I
Sources of contamination during the manufacturing process

- Contaminated make up and wash waters.
 - Contaminated powdered or liquid raw materials.
 - Inadequate housekeeping procedures during manufacture.
 - Microbial growth in the "splash zone " of the mixing vessel.
 - Infection of sharp bends or deadspots of transfer pipelines.
 - Accumulation of diluted paint in flexible hoses.
 - Contamination of diluted paints in holding tanks.
 - Dirty nozzles and shut off valves of the dispensers.
-

If a sterile paint is filled into a totally sterile container microbial growth should not occur. However, microbial growth may often develop in an uncontaminated paint once it is in the can. Infection of the product in the container after filling can also occur if that container is not microbiologically clean as a result of storage in unsuitable condition. Difficulties frequently found in plastic containers are enhanced microbial growth due to residual mould release agents and excessive condensation [1].

Anaerobic bacteria, such as sulphate -reducing bacteria, are able to growth under certain circumstances producing hydrogen sulfide. It was reported [2] that 25 % of commonly found contaminated emulsions were infected by these kind of bacteria and other anaerobic

organisms. The main undesirable effects of hydrogen sulfide contamination in paints are: i) malodour associated with emulsion paint spoilage; ii) discolouration as a result of the formation of insoluble sulfides (e.g. iron sulfide); iii) alteration of the emulsion pH.

CAUSATIVE ORGANISMS

Microbial contaminants of water based formulations may belong to the species of bacteria, yeasts and fungi commonly living in the environment. **Table II** shows the most commonly isolated bacteria, fungi and algae from paint films.

TABLE II
Genera of bacteria, fungi and algae commonly isolated from paint films

BACTERIA:

Bacillus; Pseudomonas; Enterobacter; Proteus; Aerobacter; Escherichia; Micrococcus; Serratia; Aerococcus; Achromobacter.

FUNGI:

Alternaria; Aspergillus; Cladosporium; Fusarium; Paecilomyces; Penicillium, Phoma; Trichoderma; Aureobasidium; Scolecobasidium.

ALGAE:

Oscillatoria; Pleurococcus; Scytonema; Stichococcus; Trentepohlia.

The fungus *Aureobasidium pullulans* has been widely observed and isolated from paint films [3]. This fungus produces a cellulase and its activity results in a black pigmentation of the paint surface. Its frequent colonization of paint films is due to its tolerance to high temperature, periodic desiccation and ultra-violet radiation. Generally, special microbial ecosystems are formed over the film surfaces where fungi, bacteria, and algae coexist. Specially formulated paints such as chlorinated rubber paints do not support microbial growth and they are generally used in high risk areas of mould contamination.

BIODETERIORATION EFFECTS

Several of the effects of microbial contamination of water- based paints have been previously mentioned in the text.

Cellulase production, the main responsible of viscosity alteration, is either found in bacteria and fungi. The enzymatic breaking down of long chain cellulosic thickening agents leads to small oligomeric residual units which do not fulfill the function of the original product.

The action of fermentative bacteria can be not only related to the gassing of the emulsion but also to the production of glucose derived from cellulose degradation. Glucose is later metabolised by a wide range of microorganisms yielding organic acids and carbon dioxide. Thus, in the presence of fillers like calcium carbonate, further gas can be produced by action of the biogenic acids [4].

Associated with microbiological acid production can be pH drift of the emulsion. In spite of being generally well buffered, a decrease of one or two units of pH can be found in contaminated water-based paints.

Standard methods for assessing the degree of surface disfigurement of paint films by microbial growth or soil and dirt accumulation have been developed by the Committee D-1 of the American Society for Testing and Materials (ASTM D 3274-82).

Table III summarizes the main consequences of microbial spoilage of emulsion paints.

TABLE III
Effects of microbial spoilage of emulsion paints
(from reference 1)

- Viscosity loss
 - Gassing
 - Malodour
 - Discolouration
 - pH drift
 - Visible surface growth
 - Viscosity increase.
-

PREVENTIVE COUNTER-MEASURES

Prevention of microbial spoilage should start with the inspection of raw materials prior to use. Products showing signs of microbial infection should not be used and any doubtful material should be checked by the producer. The use of less microbiologically susceptible raw materials has been suggested [5]. The control of water quality is also mandatory and routine monitoring of microbial contamination should be made.

Good plant hygiene is one of the key factors to avoid microbiological contamination. Sterilisation can be made by means of biocidal rinse not only on bare surfaces but also in filling equipment, nozzles, mixing vessels, storage tanks, pipelines and hoses.

In the use and storage of the final container it must be ensured that it is free from contamination before filling and after filled during the storage.

The final counter-measure to be taken for avoiding microbial infection is to use effective, broad spectrum biocides. Such biocides should be thoroughly tested in each formulation before their final choice and testing methods should reproduce conditions encountered in practice.

Biocides must accomplish with specific requirements for being successfully applied in emulsion paint manufacture. The present trend from biocides based on heavy metals and phenolic compounds to more environmentally acceptable but less persistent organic types, requires more attention in the biocide selection and its later testing before adoption.

Table IV summarizes the essential requirements to be fulfilled by emulsion paint biocides.

TABLE IV
Main properties of emulsion paint biocides
(from Reference 1)

- Broad spectrum of microbiological activity.
 - Good stability over wide pH and temperature ranges.
 - Good water solubility at use concentrations.
 - Good compatibility with different paint types and raw materials.
 - Absence of effects on colour or rheology of the emulsion.
 - Environmentally safe and cost effective.
-

The main types of emulsion paint biocides worldwidely used at present are: heavy metal types and phenolics (increasingly restricted in use); formaldehyde and formaldehyde donors; Isothiazolones and diverse combination products like benzisothiazolinone/triazine combinations.

MICROBIAL SPOILAGE OF WATER- BASED PAINT FILMS: A PRACTICAL CASE.

This practical case describes the surface disfigurement of two ceilings of contiguos rooms (bathroom and bedroom) of an apartment located just below the flat roof of a nine floor building. In both ceilings a humide environment was produced by a water leak coming from a crevice in the external wall of the building. The signs of paint film biodeterioration were similar in both ceilings, showing extended areas of dark spots and paint discoloration, and some areas of paint film break and detachment (**Figure 1 and 2**). In some areas of the bedroom inner wall a severe discoloration and deterioration of the wallpaper was also observed (**Figure 3**).

Due to the characteristics of the paint film deterioration previously described, a fungal attack was suspected and several sampling areas were chosen to investigate fungi and bacteria by using the dip-slide technique (CULT-DIP TM , Merck Darmstad, Germany) . After

performing the sampling procedure in three different areas of each room, the dip-slides were incubated at room temperature for 48, 72 and 96 hs. In all cases an abundant fungal growth was obtained in the Malt agar face of the dip-slides used for sampling (**Figure 4**). Conversely, bacteria were only detected in one of the sampling areas of each of the rooms tested. A conventional isolation procedure for fungi and bacteria was followed by using Sabouraud and nutrient agar respectively. Fungal isolates (**Figure 5**) were later observed through the phase contrast optical microscope and occasionally by means of the scanning electron microscope (**Figures 6 and 7**). The isolation and identification procedures allow us to identify fungi of genus *Cladosporium* and *Penicillium* as the main biodeteriorating agents.

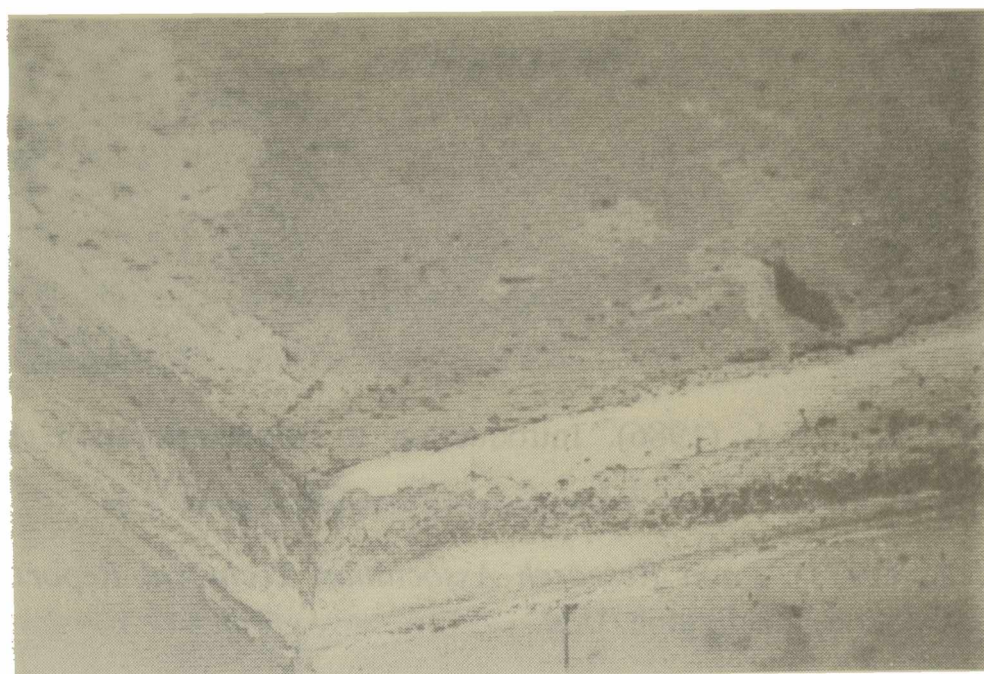


Fig. 1.- Surface disfigurement and breakage of paint films by fungal and bacterial growth.
Bathroom ceiling exposed to a humid atmosphere.

The remedial action adopted was firstly to avoid water leakage and humidity formation in both ceilings. After disappearance of humid areas, an hypochlorite based antifungal formula for cleaning the biodeteriorated surfaces were and a chlorophenol antifungal paint was finally applied.

CONCLUSIONS

1) Bacterial and fungal spoilage of waterborne formulations is a serious problem affecting the manufacturing process, storage and application of the paint. Its undesirable effects lead to severe economic losses for the manufacturer, as well as to the alteration of the quality of the product and the deterioration of paint films.

2) The main effects of microbial contamination on the paint are: viscosity loss; gassing; malodour; discolouration and alteration in the rheology of the formulation resulting in an unacceptable product to the customer.

3) The main effects of microbial contamination after paint application are visible surface growth or fungal colonies resulting in the breakage and surface disfigurement of paint films.

4) The main remedial actions are: to ensure a good housekeeping during manufacturing and to avoid microbial growth in mixing vessels, pipework and storage cans. The main preventive counter-measures are to use less susceptible raw materials, good quality water and appropriate, environmentally safe biocides.

5) A brief mention of a microbial biodeterioration practical case of water based paint films is made, describing sampling of causative microorganisms, isolation, culture and identification. The main fungal contaminants in this case were *Cladosporium sp.* and *Penicillium sp.* among the fungi and non identified Gram positive cocci among the bacteria.

REFERENCES

- [1] Gillatt, J.W. (1991). The Microbiological Spoilage of Emulsion Paints During manufacture and its Prevention, *JOCCA*, **74** (9), 324.
- [2] Opperman, R.A. ; Goll, M. (1984). Presence and Effects of Anaerobic Bacteria in Water-Based Paint. *JCT*, **56** (712), 51.
- [3] Allsopp, D. ; Seal, K.J. (1986). Introduction to Biodeterioration. Edward Arnold, London, U.K. , p.51.
- [4] Briggs, M. A. (1977). *Paint Research Association Technical Report TR/4/77*, Paint Research Association, Teddington, U.K.
- [5] Guillatt, J. (1992). Bacterial and Fungal Spoilage of Waterborne Formulations, *JOCCA*, **75** (10), 38.

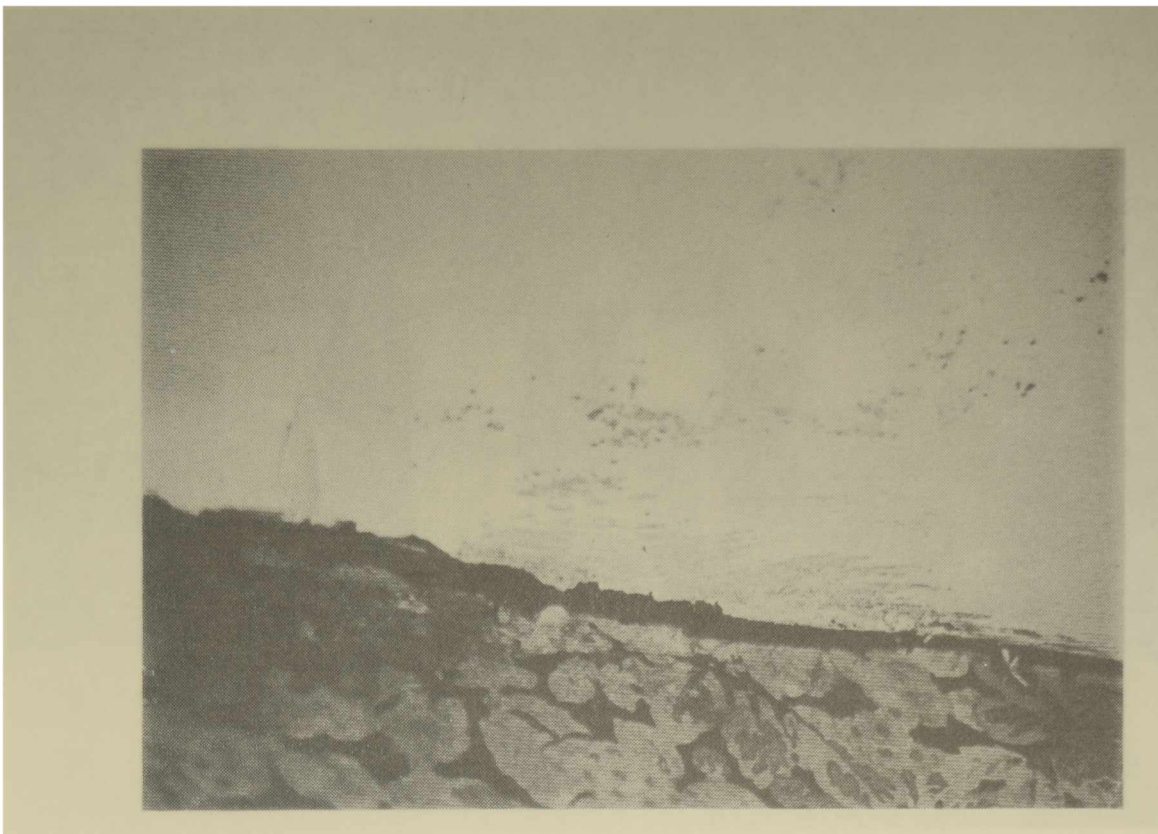


Fig. 2 - Fungal colonies and paint film disruption at the ceiling of a bedroom.

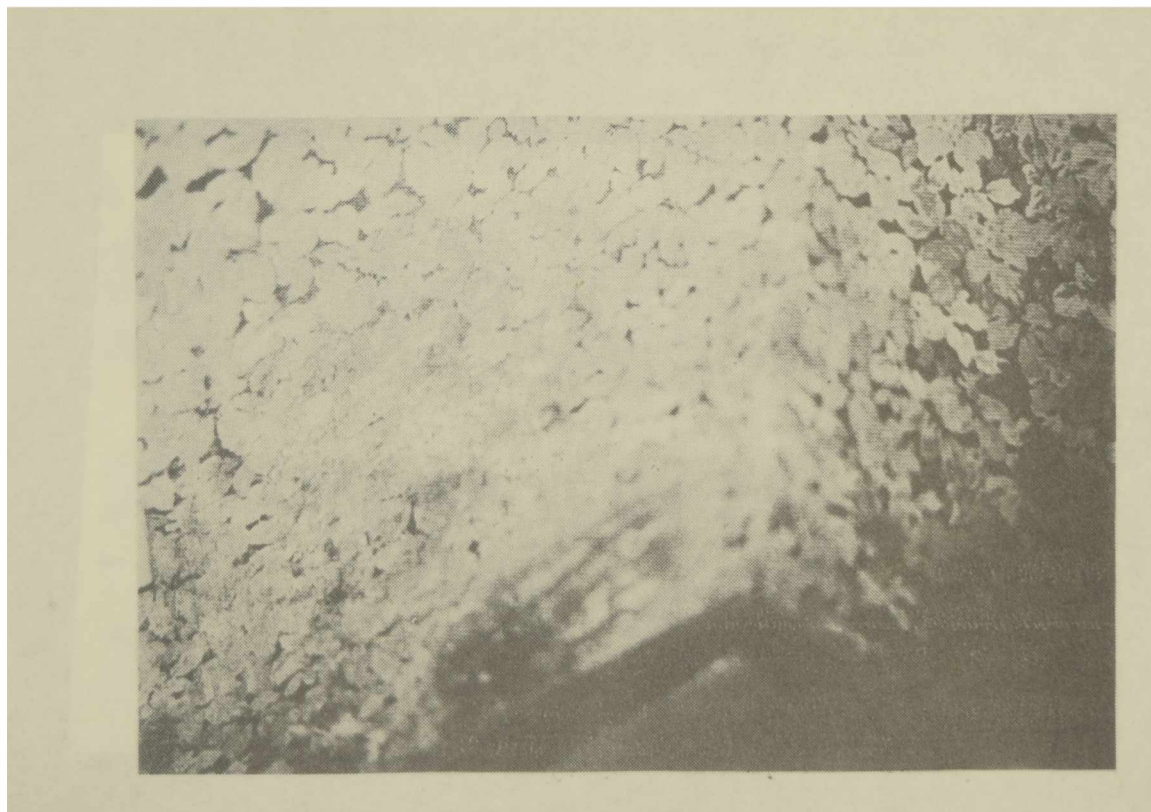


Fig. 3.- Wall paper discolouration and disfigurement due to fungal growth.

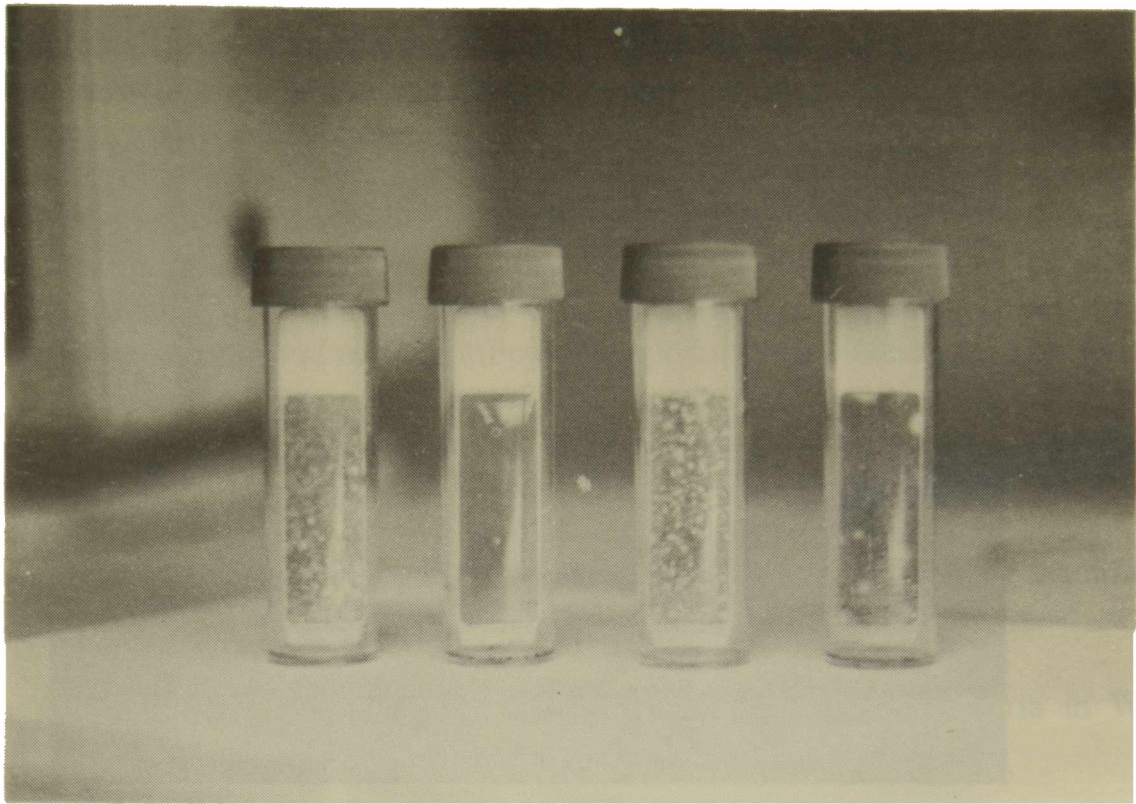


Fig. 4. - Fungal growth on Malt agar (Cult-DipTM for fungi).

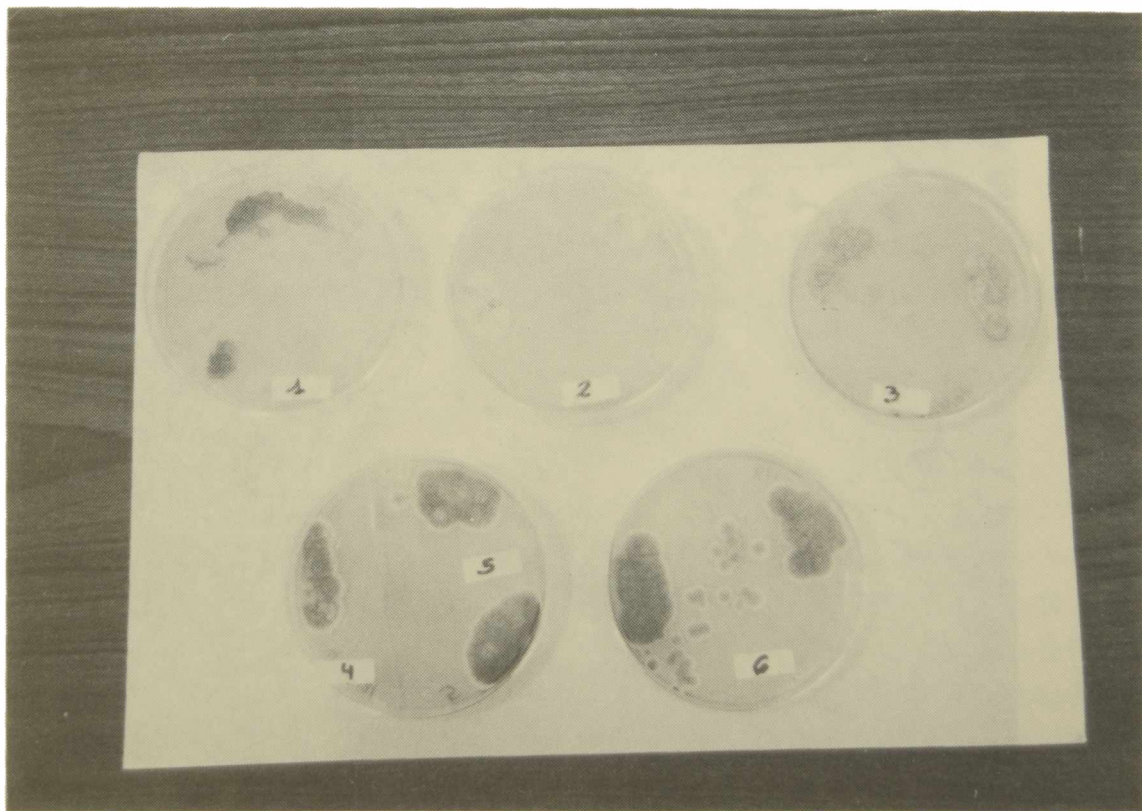


Fig. 5.- Fungal isolates growth on Sabouraud Agar.

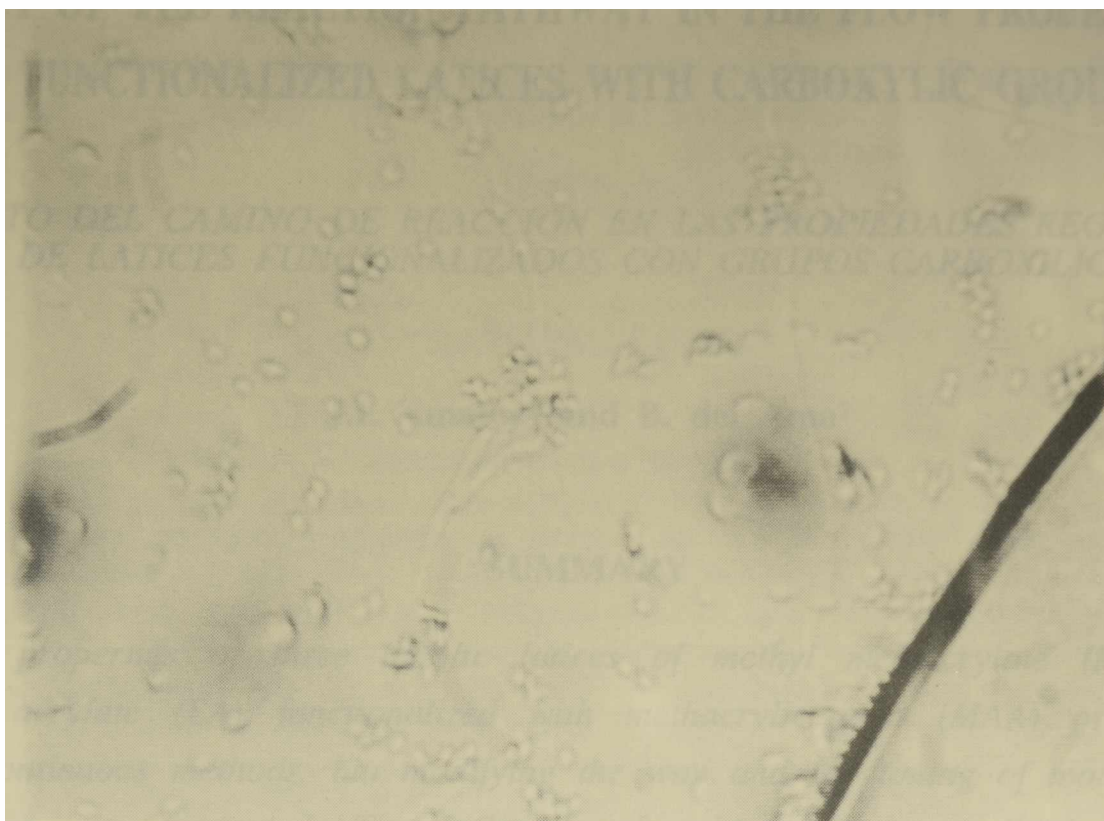


Fig. 6.- Phase contrast micrograph of *Penicillium* sp. isolated from contaminated paint films.

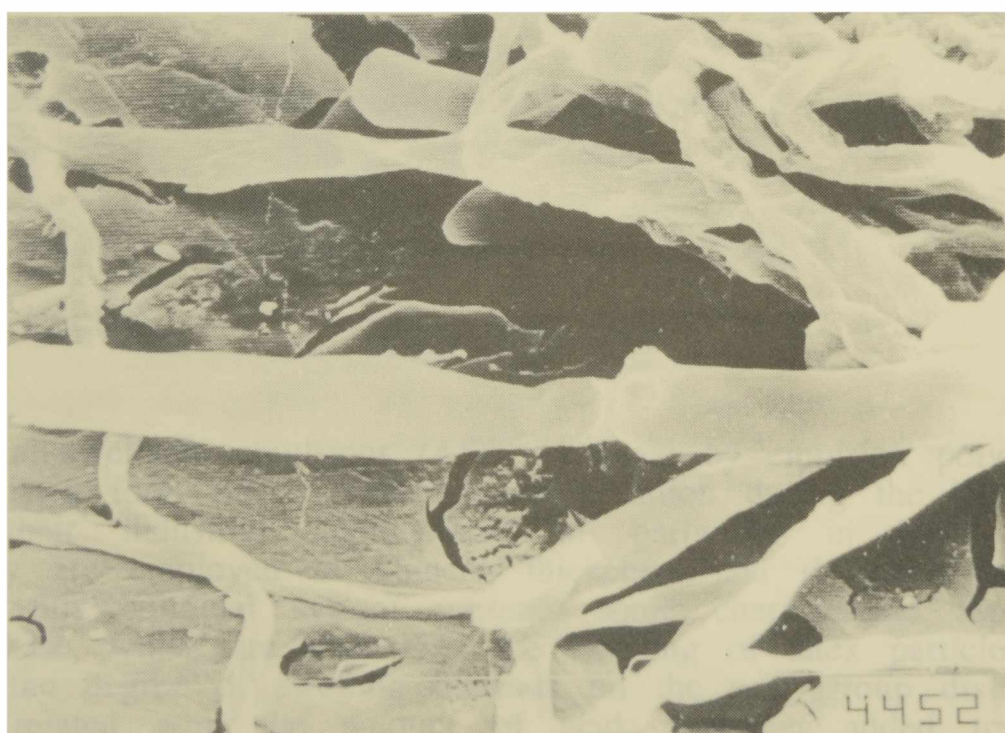


Fig. 7.- Scanning Electron Microscope micrograph of *Cladosporium* sp. mycelium. Magnification X 3500.

EFFECT OF THE REACTION PATHWAY IN THE FLOW PROPERTIES OF FUNCTIONALIZED LATICES WITH CARBOXYLIC GROUPS

EFFECTO DEL CAMINO DE REACCION EN LAS PROPIEDADES REOLOGICAS DE LATICES FUNCIONALIZADOS CON GRUPOS CARBOXILICOS

J.I. Amalvy¹ and B. del Amo²

SUMMARY

Flow properties of three acrylic latices of methyl methacrylate (MMA) and ethyl acrylate (EA) functionalized with methacrylic acid (MAA) prepared by semicontinuous methods, but modifying the way and the timing of monomer acid addition, are presented. The influence of acid addition on final rheological properties was followed by viscosity measurements at different shear rates and temperatures. The experimental data were fitted with the simple power law equation of the Ostwald-de Waele rheological model ($\sigma = \eta \cdot \dot{\gamma}^n$). Viscosity dependence on temperature is discussed.

Keywords: *emulsion polymerization, latex flow properties, alkali-swellaable emulsions, ASE.*

INTRODUCTION

The alkali-swellaable emulsions (ASE) prepared by emulsion polymerization and supplied in latex form have received great attention during the last two decades, owing to their industrial applications. In particular in paint and coatings industry, they are employed as binders, thickeners and rheological modifiers. The rheology of this colloidal system presents some characteristic aspects [1,2] on addition of base, which are related to the swelling of latex particles [3]. On the other hand, the degree of swelling depends on the acid group distribution, which in turn is related with the amount of acid monomer added to an emulsion polymerization reaction and the timing of its addition. Acid distribution also controls many useful end-use properties of carboxylated latices. Studies on the non-newtonian behavior of the flow curves of this latex with low-acid content would contribute to a better understanding in this field [4]. The synthesis process of these latices, in particular the moment and the way in which the acid monomer is incorporated, plays an important role in this behaviour [5].

¹ Miembro de la Carrera del Investigador de la CIC

² Miembro de la Carrera del Investigador del CONICET

The effect of acid monomer addition on the rheological behavior of a terpolymeric latex of methyl methacrylate and ethyl acrylate functionalized with methacrylic acid at low concentration (2 %), has been examined in this paper. The rheology of each latex neutralized at different pH values was measured at different shear rates and temperatures.

EXPERIMENTAL

Emulsion polymerizations

Polymerizations were carried out using a separable reactor composed of a conical-based cylindrical glass vessel (capacity 0.47 dm³) with thermostatic jacket and sampling utility, and a five-necked cap. The cap was fitted with a reflux condenser, a stirrer (two-blade-propeller type of Teflon), an inlet for inert gas (nitrogen) and a thermocouple. The addition of the monomers at constant or variable feed rates was performed with the aid of a previously calibrated peristaltic pump. The addition of MAA or water was performed using a calibrated dropping funnel. The agitation speed was between 230 and 250 rpm.

Analytical grade monomers (Fluka Chemika) were used as received. Methyl methacrylate (MMA) contained 25 ppm of hydroquinone. Ethyl acrylate (EA) and methacrylic acid (MAA) contained hydroquinone monomethyl ether (100 and 250 ppm, respectively). The emulsifier sodium lauryl sulfate (SDS), the buffer, sodium bicarbonate (SBC) and the initiator potassium persulfate (KPS) were of analytical grade and were also used without further purification. Doubly distilled water (DDW) from KMnO₄ - NaOH solution in all Pyrex apparatus was used throughout the experimental work. More experimental details were described in a previous work [6].

The components lists of the different latices are given in **Table I**. All latices were prepared using two separate feeds, namely feed 1 and feed 2.

The first latex (latex A, Table I) was prepared by a semicontinuous emulsion polymerization method with a variable monomer feed rate. All the ethyl acrylate (the less reactive monomer) and a fraction of the methyl methacrylate were added to the SDS solution, with stirring, and nitrogen was passed through the emulsion during 30 min while heating to 60 °C. The monomer emulsion feed 1 of Table I, was prepared using a emulsification apparatus at 1500 rpm and deaired for 30 minutes. To begin the reaction, the aqueous solution of the initiator was added. The emulsion was allowed to react for ca. 30 min during which in situ seed particles were formed, and then the feed 1 was started following the flow rate of **Figure 1**. The feed of MAA (feed 2 in Table I) was begun in the second half of the feed 1.

The latex B was prepared by reaction of 10 % of the total monomer in emulsion and the remaining 90 % of monomer solution (feed 1) pumped into the reactor at a constant rate of 3 ml/min, concurrent with the remaining part of water (feed 2). In the third approach (latex C) a similar scheme was applied, but all the acid monomer was added in aqueous solution (feed 2) in the second half of the feed 1 (see Table I).

In all cases, the reaction was held during 60 min. after the completion of the feeds.

TABLE I**Components used to prepare the latices (all quantity in grams)****Latex A**

component	initial	feed 1	feed 2
ethyl acrylate (EA)	100.00	---	---
methyl methacrylate (MMA)	46.36	81.54	---
K ₂ S ₂ O ₈ (KPS)	0.58	---	---
sodium dodecyl sulfate (SDS)	0.73	0.43	---
NaHCO ₃ (SBC)	0.21	---	---
Double distilled water (DDW)	176.36	86.10	---
methacrylic acid (MAA)	---	---	4.56

Latex B

component	initial	feed 1	feed 2
ethyl acrylate (EA)	10.00	90.00	---
methyl methacrylate (MMA)	12.80	115.10	---
K ₂ S ₂ O ₈ (KPS)	0.58	---	---
sodium dodecyl sulfate (SDS)	1.16	---	---
NaHCO ₃ (SBC)	0.21	---	---
Double distilled water (DDW)	208.46	---	54.00
methacrylic acid (MAA)	0.45	4.11	---

Latex C

component	initial	feed 1	feed 2
ethyl acrylate (EA)	10.20	89.80	---
methyl methacrylate (MMA)	12.80	115.10	---
K ₂ S ₂ O ₈ (KPS)	0.58	---	---
sodium dodecyl sulfate (SDS)	1.16	---	---
NaHCO ₃ (SBC)	0.21	---	---
Double distilled water (DDW)	208.46	---	54.00
methacrylic acid (MAA)	---	---	4.56

Solids contents and particle diameters could affect viscosity measurements. In this case the total solids were ca. 48 %. Latex particle size was determined by spectroturbidimetry, by applying the method proposed by Gledhill [7]. Similar values (ranging between 150-160 nm) are found for the three latices. Therefore no viscosity dependence on solids and particle size is expected [8].

Viscosity measurements

The latices were neutralized to the desired pH with the slow addition of a 10 % P/V of analytical grade ammonia solution, at 40 - 45 °C. Latex samples were estabilized at least 48 hours at the required pH before performing the viscosity measurements. No solids corrections were made owing to the small quantity of ammonia solution added to the latices.

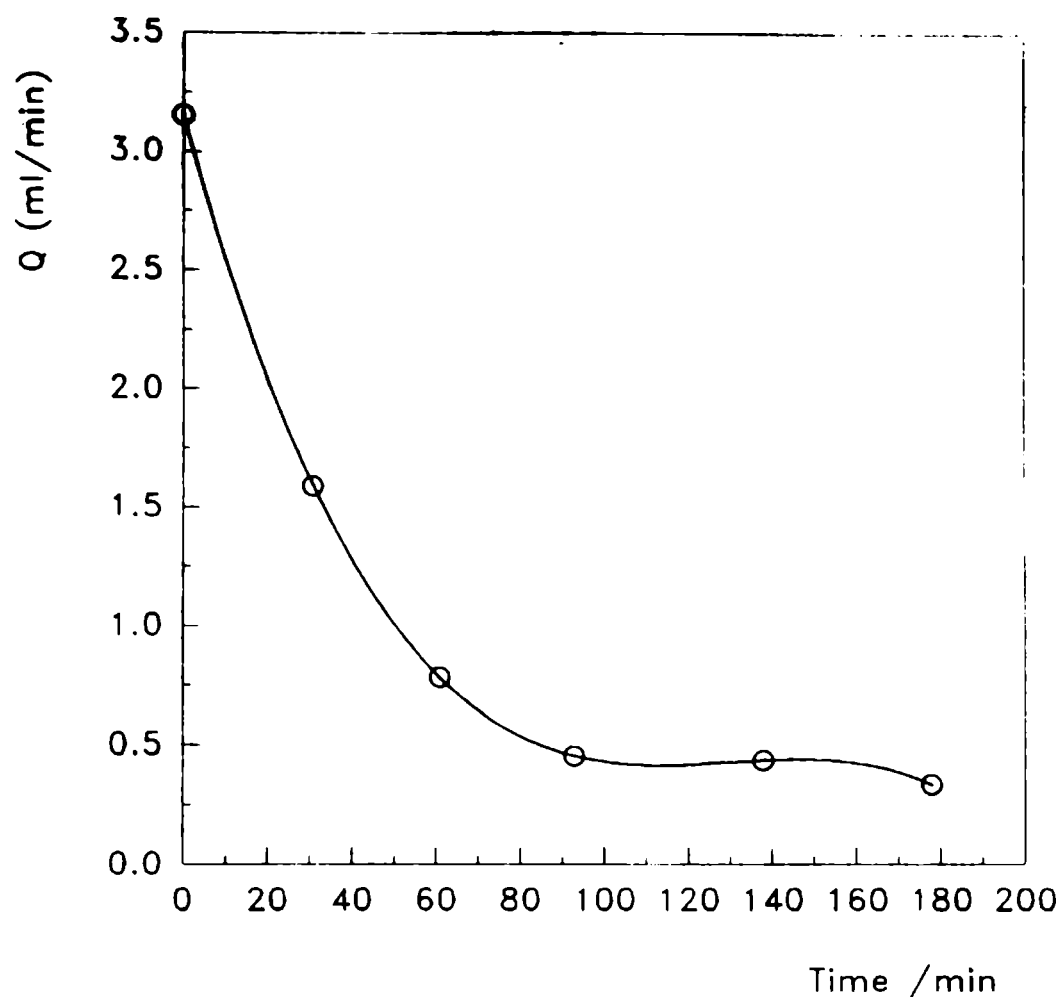


Fig. 1.- Methyl methacrylate feed rate profile used in the synthesis of latex A.

The samples were examined by a Haake RV2 viscosimeter, using a measuring head MK 50 and a MV sensor system. A study of the rheological properties of the samples was carried out at $25, 40$ and 60 ± 0.1 °C. The samples were tested at different shear rates and the obtained shear stresses were evaluated at equilibrium conditions.

RESULTS AND DISCUSSION

Rheological behaviour

Latex samples have shown the typical flow curves corresponding to non-Newtonian pseudoplastic liquids. No thixotropic behavior was observed in all cases. The shear stress - shear rate relationship was fitted with the two parameter Ostwald-de Waele model equation:

$$\sigma = \eta \cdot \dot{\gamma}^n \quad (1)$$

where σ is the shear stress, $\dot{\gamma}$ the shear rate, η is a parameter related to yield stress when $\dot{\gamma} = 1$, that reflects a characteristics of the material and n the power-law index.

The following discussion will be based on the fitted η parameters and the ratio of viscosity increase defined as:

$$\text{ratio of viscosity increase} = \frac{\eta_{\text{pH}}}{\eta_{\text{pH}=5}}$$

Figure 2 shows the ratio of viscosity increase observed for the latices at the three temperatures.

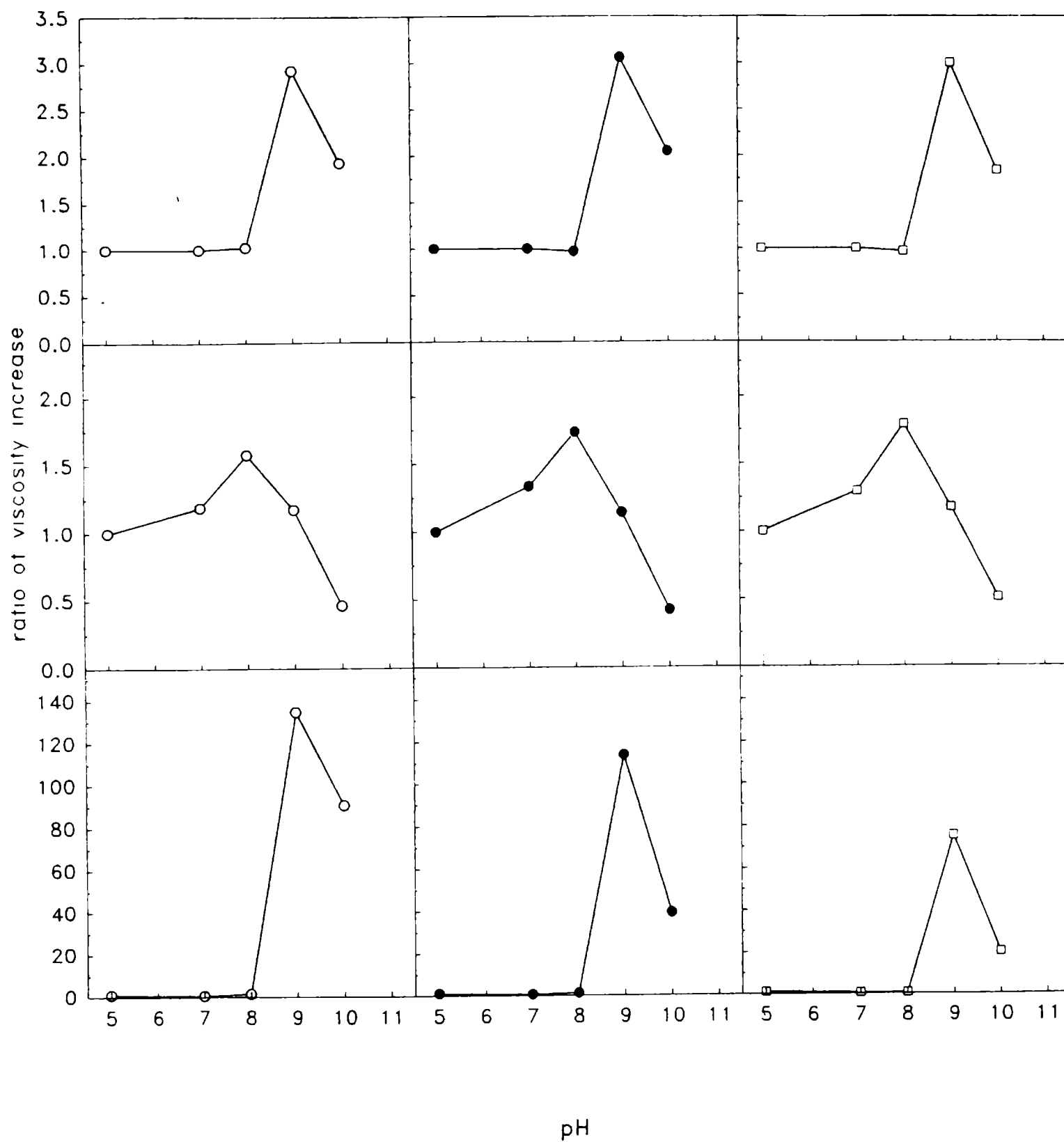


Fig. 2.- Ratio of viscosity increase (relative to pH = 5) at 25 °C (open circles), 40 °C (filled circles) and 60 °C (squares) for latex A (top), latex B (medium) and latex C (bottom).

From this Figure it can be concluded that latex C presents the higher viscosity increase. Values for latices A and B are similar, but the increase is higher for latex A.

The difference observed could be interpreted taking into account the acid group distribution expected by the way and timing monomer acid addition. Due to the use of potassium persulfate as initiator, sulfate groups are formed in the particle surfaces. The influence of these groups is assumed to be the same for the three latices.

In latex A, as the addition of acid was in the last part of polymerization, acid moieties were located on the surface of the latex particles. In latex B, the acid was added at the beginning of the polymerization, and part of the acid-rich polymer blocks were gradually overgrown by the polymer molecules. In latex C, the acid was added as an auxiliary water feed. When the acid monomer is incorporated as a water feed the distribution of carboxylic groups between surface and core is quite different. More acid groups are buried in the latex particles [9].

Upon neutralization of the carboxylic groups of latices A and B the acid-rich shell swell up giving similar order of viscosity increases. In latex C, as the MAA is more distributed towards the interior of the latex particle, the entire latex particle swells up considerably when the neutralization is performed and, as result, the viscosity increases drastically.

The results achieved in this research are in agreement with the study of Vigouroux [10].

It is an interesting fact when acid was fed as an aqueous solution the highest viscosity ratio was obtained. The acid in monomer feed produced the smaller increase. The ratio of viscosity increase of latex A was between latex B and C, indicating that the incorporation of pure MAA in the reactor modifies the incorporation efficiency at the particle surface, giving a more hydrosoluble component in the serum, probably due to a different partition behavior of pure MAA between the organic (monomers), water and emulsion phases when the acid is incorporated in the reaction medium, as compared in latex B (MAA feed in the mixed monomers) and latex C (MAA feed in water).

Different viscosity increase was reported by Gajria and Vijayendran [9] in vinyl-acrylic latices functionalized with carboxylic acids, when feeding the acid with the vinyl acetate/butyl acrylate monomer feed instead of an auxiliary aqueous feed.

Temperature dependence of viscosity

The viscosity-temperature relations found in this work, were related by means of an Arrhenius type equation:

$$\eta(T) = B.e^{(E_a/RT)}$$

where E_a is the activation energy of flow and B a pre-exponential constant.

Figure 3 shows the $\ln \eta$ vs. $1/T$ plots for the three latices studied in this paper.

Although no quantitative conclusions can be advanced some characteristic details merit a comment.

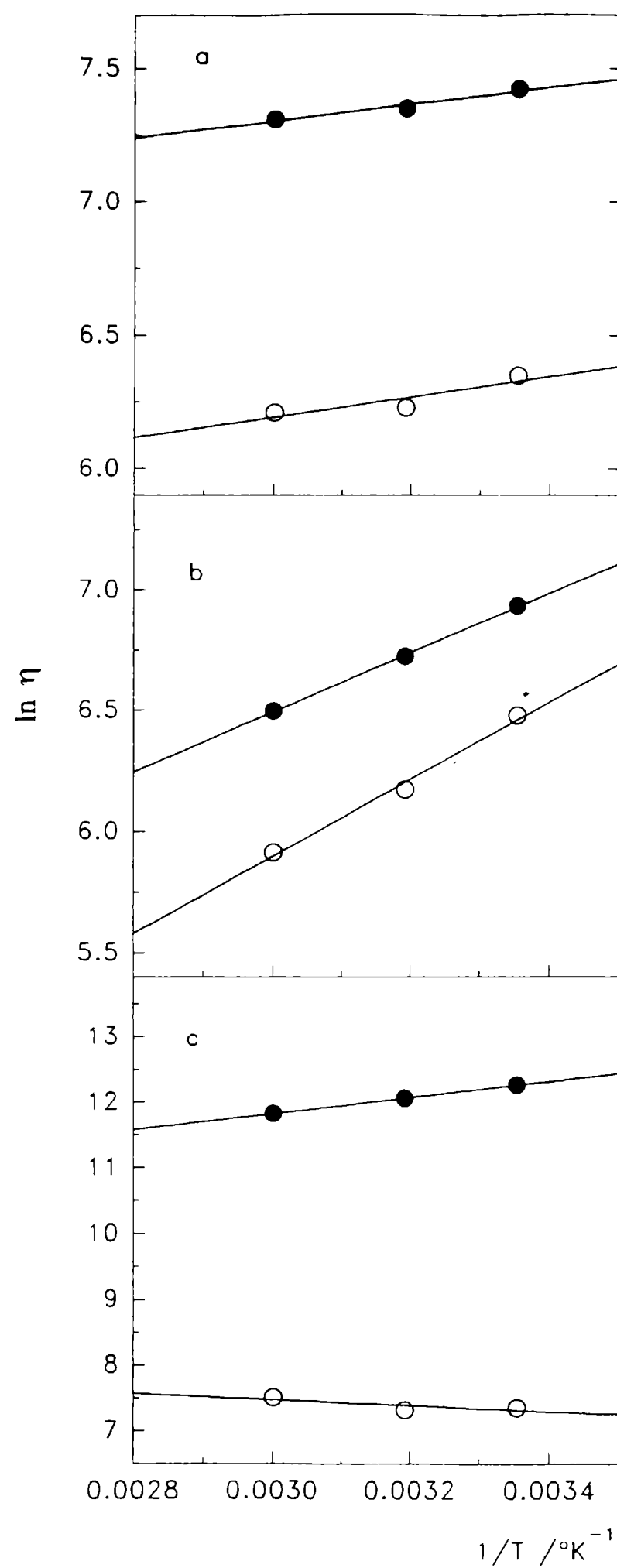


Fig. 3.- Dependence of $\ln \eta$ vs. $1/T$ plots at pH = 5 (open circles) and pH = 8-9 (filled circles) for a) latex A, b) latex B and c) latex C.

The apparent activation energy of latex A is the lowest and almost independent of pH, probably due to a relatively high content of water soluble polymer.

Latex B shows a relatively high value for E_a which is almost constant. Latex C presents an important change in the activation energy when passing from pH = 5 to pH = 9. A similar behaviour was observed by Quadrat and Snuparek [4] for ethyl acrylate latices containing 1 % of acrylic acid.

CONCLUSIONS

The way and timing of monomer acid addition during the synthesis of latex modifies drastically the rheological behaviour upon neutralization.

In acrylic latices, feeding the acid as an aqueous solution in the second half of the feed gives the highest ratio of viscosity increase.

Final flow properties of latex can be controlled by choosing the appropriate reaction pathway and the degree of neutralization.

ACKNOWLEDGEMENT

The authors wish to thank Comisión de Investigaciones Científicas (Bs. As.) and CONICET for financial support and O. R. Pardini for technical assistance.

REFERENCES

- [1] D.B. Fordyce, D. Dupré and W. Toy.- **Ind. Eng. Chem.** **51**, 115 (1959).
- [2] D.B. Fordyce, D. Dupré and W. Toy.- **Off. Dig. Fed. Soc. Paint Technol.** **31**, 284 (1959).
- [3] H. Wesslau.- **Makromol. Chem.** **69**, 220 (1963).
- [4] O. Quadrat and J. Snuparek.- **Prog. Org. Coat.** **18**, 207 (1990).
- [5] K.L. Hoy.- **J. Coatings Tech.** **51**, 27 (1979).
- [6] J.I. Amalvy.- **J. Appl. Polym. Sci.** in press.
- [7] R.J. Gledhill.- **J. Phys. Chem.** **66**, 458 (1962).
- [8] S. Paul.- **Prog. Org. Coat.** **5**, 79 (1977).
- [9] C. Gajria and B.R. Vijayendran.- **J. Appl. Polym. Sci.** **28**, 1667 (1983).
- [10] A. Vigouroux.- **Makromol. Chem. Suppl.** **10/11**, 511 (1985).

EFFECT OF THE CATHODIC PROTECTION ON COATED STEEL/ ARTIFICIAL SEA WATER SYSTEMS

EFECTO DE LA PROTECCION CATODICA SOBRE SISTEMAS ACERO NAVAL/ RECUBRIMIENTO/AGUA DE MAR ARTIFICIAL

D.M. Santágata¹, C. Morzilli, C.I. Elsner² and A.R. Di Sarli³

SUMMARY

In normal corrosion, the current required for the complementary cathodic reaction is supplied by electrons coming from the dissolution of the anodic metallic surfaces; however, such electrons can also be obtained by an external source (impressed current system). In the last case, for protecting buried or submerged metallic structures against corrosion, the necessary current is transported from the anode (either active or inert) to the mentioned structure in such a way to turn it totally cathodic. Taking into account these concepts, the influence of the cathodic protection on the physicochemical behaviour of some carbon steel/organic coating/artificial sea water systems, for different type and thicknesses of commercial epoxydic coatings as well as cathodic potential values was investigated. In order to accelerate the tests, several coated samples were scratched in different places. It was concluded that data obtained from both the accelerated electrochemical laboratory tests and the normalized procedures afford a fairly reasonable performance prediction about the paint system-cathodic protection compatibility under specific operative conditions.

Keywords: *cathodic protection, coated steel, polarization potential, blistering, corrosion, color-change, epoxydic coatings, paint system.*

¹ Becario de la CIC

² Miembro de la Carrera del Investigador del CONICET

³ Miembro de la Carrera del Investigador de la CIC

INTRODUCTION

The advent of cathodic protection has given a new dimension to the technology of combating corrosion. Its application to buried or submerged structures has contributed considerably to reduce costs of maintenance engineering and made possible to extend the service life of many components subjected to corrosive environments. However, this technique should not be used without a detailed study of the particular problems whose solution is intended through its applying.

Cathodic protection is a mean of resisting corrosion which does not necessarily need any additional aid to function correctly, but considering its use on big metallic surfaces (for instance, a ship hull) other factors have to be taken into account. Thus, it is not a practical nor economic requirement to have to supply more than 2.000 A by means of either an impressed current or a sacrificial anode system. Painting is a convenient way of reducing the current demand required, achieving a more even spread of current and at the same time providing protection to the structure when the cathodic protection system is inoperative. Therefore, the optimum protection must be given by a properly integrated dual scheme of cathodic protection and a paint system. In order to reach this integration level it is very important to take into consideration that not all underwater paints are suitable for use with cathodic protection, because at the cathode (structure to be protected) alkali is produced at a rate proportional to the amount of current that circulates. These materials, previously were formulated with binders including phenolic or alkyd resins (with acidic components easily attacked in an alkaline medium) and at present they are formulated with epoxy or polyurethanic resins.

Generally, the employment of the last mentioned resins, characterized by their high resistance to strong alkaline conditions, has worked well in the practice. In 1930's decade, Mears and Brown [1] showed that cathodic protection was "entirely effective" when the steel structure cathodes were polarized negatively to the open-circuit potential of the structure anodes. Although for 50 years this way of understanding the cathodic protection has never been in dispute, the manner in which this potential was measured has been upon to conjectures and speculations. Proposed by Khun [2] in 1933, a potential of -0.78 V/SCE (saturated calomel electrode) is the most accepted and widely criterion for cathodic protection of buried or submerged steel structures. Laboratory [3-9] as well as field tests [10-15] confirmed the effectiveness of this criterion, however, the corrosion rates was not always reduced to zero, but it was decreased to a tolerable level defined as less than $25 \mu\text{m year}^{-1}$.

The first step of this study on compatibility between cathodic protection and paint systems included tests for evaluating the behaviour of different commercial epoxy coatings applied (with different thicknesses) on carbon steel SAE 1020, submerged in artificial sea water after curing, and polarized to either -0.75; -0.92 or -1.1 V/SCE for 30 days. At the end of the exposure, both the corrosion and blistering grade in each cell was estimated using normalized procedures.

EXPERIMENTAL DETAILS

The experimental arrange used for evaluating the behaviour of epoxy coatings under cathodic protection conditions was basically constituted by graphite sheets as anodes (auxiliary

electrodes) and a DC voltage source to polarize the coated steel panels (cathodes or working electrodes). Commercial epoxy-bituminous paint, epoxy-lacquer or epoxy-enamel (white) coatings, with formulations based on an epoxy-poly(amide) (1:1 v/v ratio) binder whose physicochemical characteristics are shown in **Table I**, were used. These products, with a range of thickness varying from 40 to 250 μm , were spread on previously sandblasted SAE 1020 steel panels of 8x15x0.2 cm, to achieve an ASa 2.5-3 degree (SIS Standard 05 59 00/67). The edges and back part of every panel was masked with beeswax or an epoxy coat of thickness $> 500 \mu\text{m}$. The coated panels were placed around the periphery of the electrochemical cells, two rectangular glass containers with 15 litres of capacity each one, with the test surfaces facing inwards towards the centrally placed anodes. The containers were filled with artificial sea water, prepared in according with the ASTM Standard D-1141/90. The electrolyte level and pH (8.2) were kept constant, and the electrodes connected to the stabilized DC voltage sources (Fig.1). The polarization potential ($E_p = -0.75; -0.92$ or -1.1 V) was continuously monitored and its value referred, as in the whole text, to the saturated calomel electrode (SCE). All the tests were performed at laboratory temperature ($22 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$) for 30 days. Elapsed this period, the samples were photographed and their corrosion and blistering degree visually assessed according to normalized procedures (ASTM Standards D-610/68 and D-714/87, respectively).

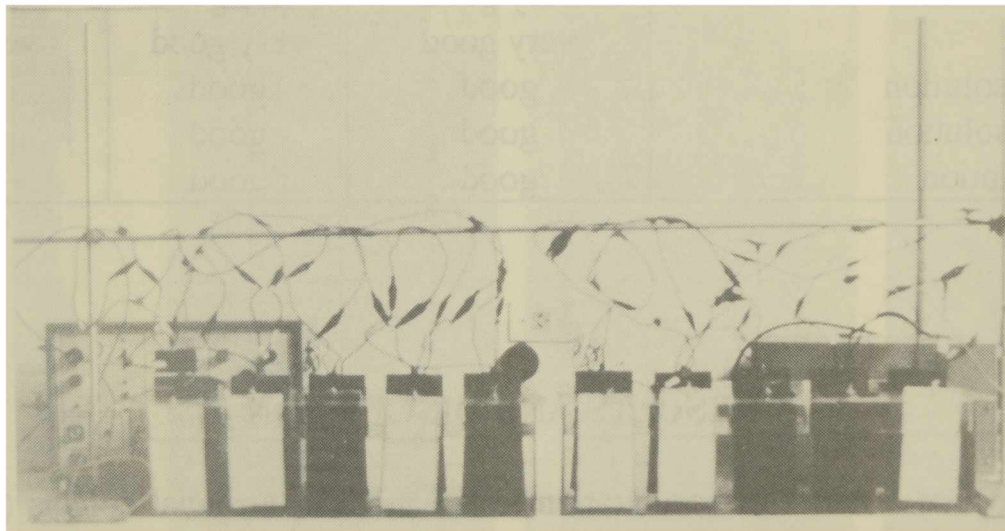


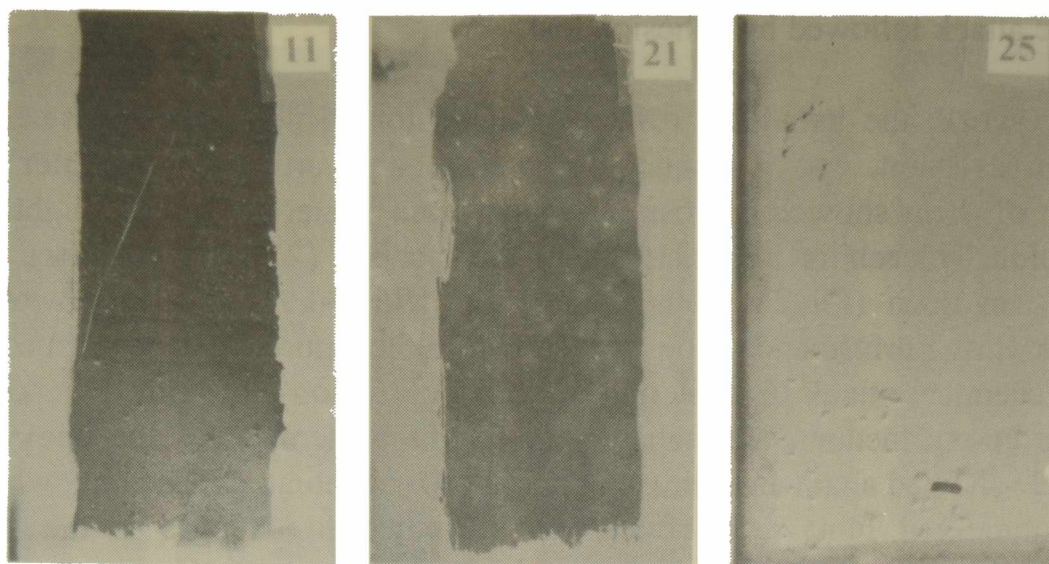
Fig. 1.- Detail of the measurement system.

Table I**Physicochemical characteristics of the tested coatings**

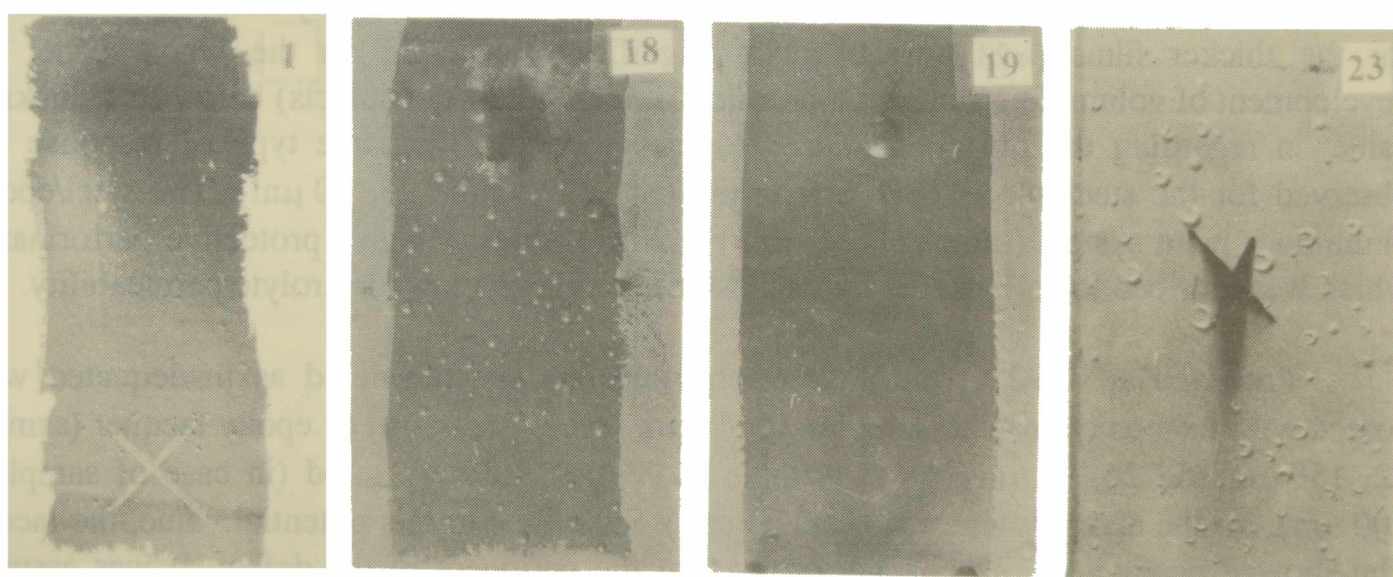
Physicochemical Characteristics	COATINGS		
	Epoxy-bituminous paint	Epoxy enamel white	Epoxy lacquer
Brushability	good	very good	very good
Painted surface appearance	very good	very good	very good
Set to touch time / minutes	60	45	45
Dry hard time / hours	8	6	6
Mixture service life / h	8	8	8
Viscosity / KU (Stormer Viscometer at 20°C)	90	84	67
Hardness (DIN Standard 53153 Buchholz)	95	110	102
Cylindrical mandrel bend test (6 mm diameter)	good	good	good
Gloss (Hunter Lab. D48, 60°)	85 (high)	82 (high)	90 (high)
Pull-off strength (Elcometer Mod. 106) / Kg cm ⁻²	25	25	28
Immersion resistance (400h)			
Water	very good	very good	very good
Xilene	very good	very good	very good
Mineral Oil	very good	very good	very good
Fuel Oil	very good	very good	very good
5% NaOH solution	good	good	good
5% H ₂ SO ₄ solution	good	good	good
5% HCl solution	good	good	good

RESULTS AND DISCUSSION

To introduce a factor of acceleration to the method, artificial defects (X shape) were created on the coated steel panels at different levels of the submerged organic films. This has the effect of producing a part of the panel having a higher current density without altering the potential of the whole. The paint adjacent to the bare area is subjected to a faster increase of the pH and so gives a measure of its tolerance to more aggressive ambiental conditions. In practice, where mechanical damage is usually suffered by this type of coatings, similar exposure conditions will be created. In an effective dual system, the paint film must have high dielectric capacitance, adhesion strength, resistance to the alkaline conditions and the ionic flux as well as the thickness required in order to minimize the possible cathodic reactions. This is due to the fact that, generally, at the potentials used for cathodic protection the OH⁻ ion is one of the most important reaction products, and its gathering at the base of the coating defects can lead to the desirable and/or undesirable secondary reactions occurrence. Among the first ones, surface calcareous deposits (CaCO₃ and/or Mg(OH)₂) are included, because of their



(a)



(b)

Fig. 2.- a) Intact and non polarized samples of epoxy-bituminous paint (11); epoxy lacquer (21) and epoxy enamel (22) after 30 days immersion; b) Scratched samples polarized at -0.75 V for 30 days; epoxy-bituminous paint (1); epoxy lacquer (18,19) and epoxy enamel (23).

capacity for reducing both the size of the anodic areas (bare metal) and the total current requirement (with regard to its initial value) during the life time of the structure considered. On the other hand, among the undesirable reactions it is important to mention the hydrogen evolution one (susceptible to produce the steel embrittlement) and the coating degradation due to the alkaline attack followed by adhesion lost.

In this work, the individual results obtained for all non-polarized steel/intact film of epoxy-bituminous paint, epoxy lacquer or epoxy enamel/artificial sea water systems were similar. None of them showed corrosion or significant blistering; only a slight but reversible change of colour (bleaching) or blistering in the lacqued (21) and enameled (25) samples, respectively, was seen (Fig.2a). When the $E_p = -0.75$; -0.92 or -1.1 V was applied, the metal/intact coating performance (does not shown in the figures) can be defined as very good (neither film chemical attack or blistering nor steel corrosion) for both the epoxy-bituminous paint and the epoxy lacquer, and satisfactory (slight blistering) for the epoxy enamel. The lacqued sample showed again an interesting and more accentuated bleaching, which spreads on the whole submerged film; such effect was attributed to changes in the light reflection properties of the organic coating, due to a high water uptake. Under the present testing conditions, such uptake is favoured by the so termed electroendosmotic phenomenon derived from the applied cathodic potential gradient. If, however, after ending the test the sample was kept at room temperature in a dessicator for one week or more, it recovered its original colour; therefore, for this type of coating the water uptake process was a reversible one.

At $E_p = -0.75$ V the change of colour also occurred in the scratched lacquer films (samples 18, 38 μm and 19, 80 μm), accompanied by a protective behaviour dependent upon the film thickness; thus, it was satisfactory (few blisters around scarcely corroded bare areas) for the thicker films ($\geq 80 \mu\text{m}$) or poor (significant blistering on the whole panel and development of voluminous corrosion products at the base of the defects) below that thickness value; in regarding the blistering and corrosion processes, the same type of response was observed for the steel sheets coated with the enamel (sample 23, 40 μm). The steel/epoxy-bituminous paint system (sample 1, 40 μm , Fig.2b) exhibited a highly protective performance, which was ascribed to both its elevated adhesion strength and low electrolyte permeability.

Polarized at -0.92 V, the panels behaviour can be considered as inadequate when coated with the epoxy enamel (samples 26, 44 μm and 27, 120 μm) or epoxy lacquer (samples 22, 159 μm and 24, 95 μm), good (sample 4, 92 μm) and very good (in case of sample 9, 200 μm), for the epoxy-bituminous paint (Fig.3). Submitted to this potential value, the lacquer film showed newly a colour change localized at the periphery of the defect. It was assumed that the mentioned change of colour would be outlining the area where the cathodic oxygen reduction reaction takes place, being besides indicatives of an electrolyte lateral diffusion along the metal/coating interface. Starting at the edges of the defects, this process is a consequence of the adhesive bonding weakening caused, probably, by the alkaline attack.

All the results depicted for polarization values less than -1.1 V have been similar to those found in the bibliography [16]. The samples condition after ending the tests leads to conclude that for coatings such as the epoxy enamel or epoxy lacquer, the polarization potential values were not enough for controlling the underlaying steel corrosion at or close to the coatings defects, but able to caused the organic film blistering.

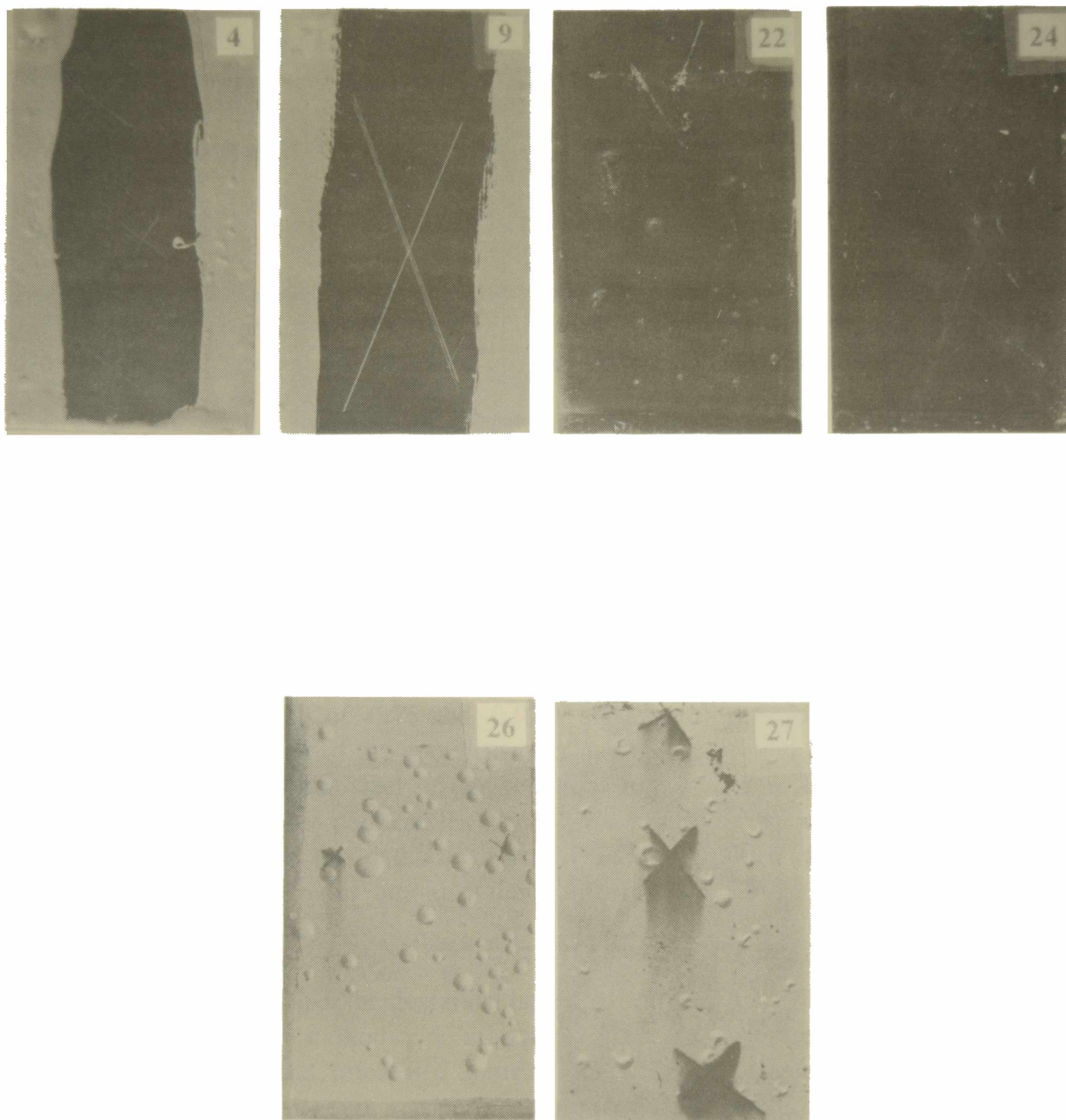


Fig. 3.- Scratched samples polarized at -0.92 V for 30 days; epoxy-bituminous paint (4,9); epoxy lacquer (22,24) and epoxy enamel (26,27).

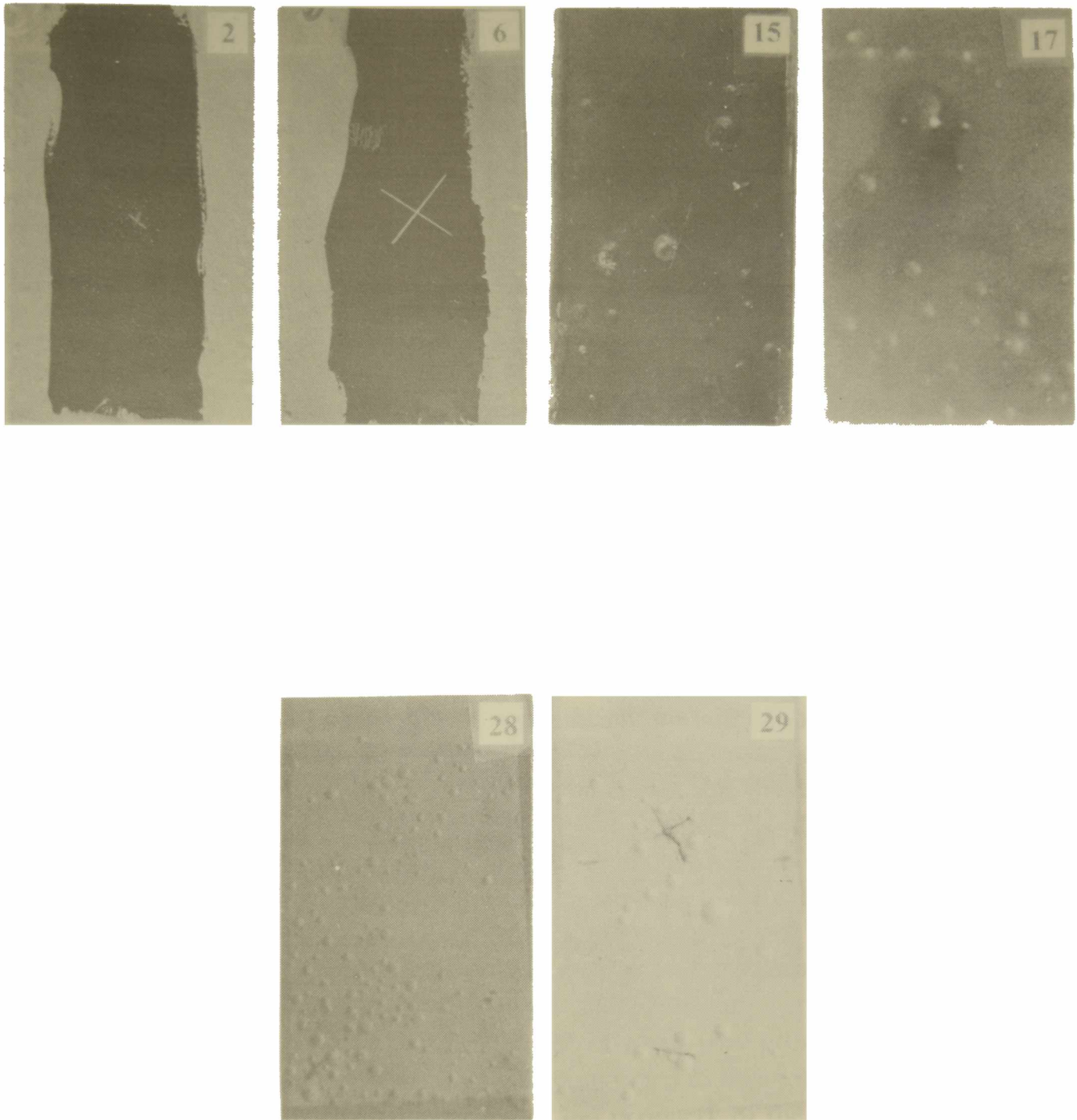


Fig. 4.- Scratched samples polarized at -1.1 V for 30 days; epoxy-bituminous paint (2,6); epoxy lacquer (15,17) and epoxy enamel (28,29).

Finally, at $E_p = -1.1$ V an intense hydrogen evolution as well as none corrosion signals at the exposed bare metal have been observed; nevertheless, in addition to small white calcareous deposits, panels coated with the epoxy lacquer [samples 15 (150 μm) and 17 (60 μm)] showed a darkening of the polymeric film (Fig.4). This effect suggests that at the polarized defects alkali is produced at potentials less negative than those claimed by other authors [17]. The blistering grade was nul for the epoxy-bituminous paint [samples 2 (58 μm) and 6 (150 μm)] but it changed, inversely to the film thickness, from slight to either medium dense or dense for the lacquer [samples 15 (150 μm) and 17 (60 μm)] and enamel films [samples 29 (150 μm) and 28 (60 μm)], respectively (Fig.4).

CONCLUSIONS

- The blistering trend showed by the coatings based on an epoxy resin were not substantially modified as the cathodic polarization was increased; however, factors such as improvement in the corrosion protection efficiency and development of undesirable reactions (e.g. H_2 evolution) were also noticed.
- Likewise, the blistering degree, which is inversely proportional to the organic film thickness, indicates that water, oxygen and ionic permeability take a chief role in this process. Therefore, under continuous exposure as well as cathodic protection conditions, would be advisable using coatings with both high barrier effect and chemical inertia; the last is very important in order to withstand the alkaline attack, specially when the corrosive medium forces to employ cathodic potentials more negative than -1.0 V.
- At polarization potentials of -0.75 and -0.92 V significant corrosion signals on the exposed steel as well as blistering of the epoxy lacquer and epoxy enamel films were observed, but the epoxy-bituminous paint/steel system remained inalterd. This last was attributed to the fact that the lower paint permeability to cathodically active species (water and oxygen) contributes to polarize the cathodic reaction and, consequently, reduces not only the alkaline attack of the paint but also the corrosion rate of the underlaying base metal (complementary reaction).
- It is assumed that tests like the described here are a reliable procedure for assessing organic coatings submitted to cathodic polarization, although the essential ways of the film deterioration during the impressed current operation require more investigation. With regard to this, other factors such as permeability induced by the flux of DC current, changes in the film conductivity under continuous immersion conditions and the alkaline attack associated with them, seem to be the main cause of painting systems failures when act together with a cathodic protection system. Tests based on this assumption have afforded a fairly reasonable prediction about the performance of the dual protection system, at least from an electrochemical point of view.

ACKNOWLEDGEMENTS

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

REFERENCES

- [1] R.B. Mears & R.H. Brown - **Trans. Electrochem. Soc.**, **74**, 527 (1938).
- [2] R.J. Kuhn - **API Proc.**, **14**, 157 (1933).
- [3] W.J. Schwerdtfeger & O.N. McDorman - **JRNBS**, **47**(2), 105 (1951).
- [4] H.D. Holler - **J. Electrochem. Soc.**, **9**, 97 (1972).
- [5] T.J. Barlo & W.E. Berry - **Mat. Performance**, **9**, 12 (1984).
- [6] L. Kirian - **Brit. Corros. J.**, **19**(1), 32 and **19**(3), 38 (1984).
- [7] A. Marshall & W.M. Walker - **Corrosion'91**, paper 301, 1991.
- [8] W.M. Walker, G.B. Piper & B. Greaves - **Corros. Protection & Control**, April, 36 (1993).
- [9] R.A. Gummow - **Mat. Performance**, November, 21 (1993).
- [10] S.P. Ewing - **Corrosion**, **7**(11), 410 (1951).
- [11] T.J. Barlo - **American Gas Assoc. Pipeline Res. Committe**, Project PR-151-163 Interim Report, Dec. 1987.
- [12] V.P. Pritula - **Cathodic Protection of Pipelines and Storage Tanks** (England: Her Majesty's Printing Office), 32 (1953).
- [13] B.C. Syrett - **Corrosion Control in Electric-Power Plants. Frank Newman Speller Award Lecture**, Corrosion'92, Nashville, Tennessee, 1992.
- [14] C. Turner - **Corros. Prevention & Control**, **36**, 5 (1991).
- [15] J.L. Dawson - **Corrosion Monitoring**, CAPCIS, March Ltd., Manchester, United Kingdom, 1993.
- [16] C.G. Munger & R.C. Robinson - **Mat. Performance**, **20**(7), 46 (1981).
- [17] H.J. Engell & P. Forchhammer - **Corros. Sci.**, **5**, 479 (1965).

DYNAMIC ANALYSIS OF ZINC-RICH PAINT COATINGS PERFORMANCE

ANALISIS DINAMICO DEL COMPORTAMIENTO DE PINTURAS RICAS EN ZINC

E.C. Bucharsky^{1,2}, S.G. Real¹ and J.R. Vilche¹

SUMMARY

The performance of zinc rich paints (ZRP) have been investigated using electrochemical impedance spectroscopy (EIS) combined with cathodic protective potential measurements. Painted naval steel samples were studied during the exposure to artificial sea water. ZRP coating formulations included zinc pigment content in the 77-88 % w/w concentration range and different binders based on chlorinated rubber, epoxy-polyamide, ethyl-silicate and alkyd resins. Experimental impedance diagrams have been described in terms of transfer function analysis using non-linear fit routines. Information concerning the effects of both binder type and zinc pigment concentration on the corrosion protection behaviour of such coatings was obtained from changes with exposure time of the system parameters derived from the fitting procedure.

Characteristic parameters of the metal/ethyl-silicate coating system were determined according to a transmission line model which describes the painted metal/solution interface. These parameters correlate well with the gradual system deterioration as the galvanic effect and the barrier-like properties of the ZRP used as primers diminished progressively. Results can be interpreted in terms of corrosion processes going on extensively through pores and cracks of these coatings.

Keywords: Zinc-rich, electrochemical impedance spectroscopy, cathodic protection, potential measurements, binders.

¹ Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA),
Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata

² Departamento de Ciencia y Tecnología, Universidad Nacional de Quilmes

INTRODUCTION

Coatings or linings formulated with organic and inorganic compounds are a widespread method to provide corrosion protection in order to improve the durability of engineering structures. The corrosion protection properties are determined by a complex mechanism which includes the action of factors such as the coating formulation, the chemical composition and pretreatment of the metallic surface, environmental conditions and electrochemical corrosion reactions occurring either inside the coating itself and/or at the metal/coating interface during and after water uptake and oxygen permeation, respectively. Therefore, the protective properties of the coatings can be attributed to an electrochemical and /or a barrier effect.

Localized corrosion processes caused by inhomogeneities within the protective film applied on active metals are the most frequent reasons for damages of metallic surfaces covered by relatively thin organic/inorganic coatings. The corrosion phenomenon of polymer coated metals involves a gradual defect formation, followed by the penetration of corrosive species which promote the progressive adhesion loss and subsequent attack of the underlying metal [1]. Electrical and electrochemical methods have been generally used since a long time ago to detect and evaluate the early degradation of coatings on steel [2].

Fast electrochemical methods for an appropriate evaluation of the relative ability of painting schema to provide anticorrosive protection have not usually been available. However, this situation appears to be changing, particularly with the advent of modern electrochemical techniques. It is noteworthy that many examples in the literature illustrate the utility of electrochemical impedance spectroscopy for the investigations of protective coating properties on metals [3-16]. In the field of polymer coated electrodes this technique has mostly been used to study the kinetics and mass transport at electrodes with diffusion restricted to the polymer film [3,4] and also the barrier properties of unpigmented organic polymer coating [5].

Initially, zinc rich paints (ZRP) with epoxy binders, alkaline metal silicates and alkyd silicates gained acceptance. In the particular case of iron-based metallic substrates exposed to industrial or saline atmospheres, paints containing a high percentage of zinc particles homogeneously dispersed in organic or inorganic binders are one of the materials most used in corrosion protective coatings. It should be noted that a high pigmentation level is required to ensure a good electrical contact between adjacent zinc particles and between these particles and the steel substrate itself. Consequently, when the electrolyte solution reaches the steel/paint film interface the dissolution reaction of zinc active fraction provides cathodic protection to the substrate over a certain time. It is interesting to note that the formulation of commercial ZRP coatings which are currently used, includes also different organic binders, like chlorinated rubber, epoxy polyamide, epoxy esters, polyesters, polyurethanes and alkyd resins [1,17,18].

In general, data resulting from the impedance spectroscopy technique, open circuit corrosion potential (E_{corr}) measurements, steady state polarization curves and visual assessments have been employed to evaluate the performance of ZRP coatings based on different organic binders such as epoxy, alkyd or ethyl-silicate binders during the exposure to corrosive media [19-36]. The impedance results have been interpreted in terms of equivalent circuit models [32-36], the corresponding characteristic parameters being correlated with the corrosion processes going on extensively through pores and cracks in the ZRP coating.

Furthermore, ethyl-silicate coatings are accepted to behave like porous electrodes due to the presence of voids. Electrochemical impedance spectroscopy has previously been applied to study the protective behaviour of these coatings [19-21,27-29], but until recently [33] there has been no attempt to model and fit the frequency response taking into account the gradual development of a porous structure. Thus, an interpretation of the changes in the impedance spectrum, accounting for the variations in the zinc active area of the electrode was also lacking.

The physico-chemical properties of ZRP are affected by the content of zinc in the dry film as well as by the type and nature of the binder selected to provide uniformity and coherence to the coating system. Thus, the ability of the binder to produce a compact surface layer is close related to its molecular size and complexity.

This paper aims to discuss the application of *ac* electrochemical techniques to gain a deeper insight concerning the characterization of effects related to the ZRP coating composition on the corrosion resistance of steels at different immersion times in sea water. Data obtained from accelerated tests which were carried out using painted steel surfaces, are taken into account to assess their degree of rusting and blistering.

GENERAL ASPECTS CONCERNING ZRP COATINGS

The corrosion protection behaviour of ZRP coatings.

Some of the high performance organic coatings which have been used for many years for the corrosion protection of metallic structures, are discouraged to be employed nowadays because of the fact that the formulations contain active corrosion inhibitors like chromates and lead based pigments having a strong detrimental environmental influence. It is worth noting that the inclusion of these substances are clearly limited by the advanced legislative restrictions. Thus, the use of new binders and anticorrosive pigments are actually considered in order to develop "green coating formulations". Furthermore, the volatile solvent content of ZRP coatings must be diminished. This can be partially achieved by replacing the organic solvent with water. Corrosion mechanisms of novel coating systems are open to kinetic analysis by modern experimental techniques.

Zinc represents the most common corrosion protection coating material for iron type metallic substrates [1,37]. It provides satisfactory corrosion protection in industrial atmospheres as well as salt spray testing. However, non-converted zinc exhibits a very high electrochemical reactivity for practical purposes [38].

The excellent anticorrosive properties of zinc dust paints have been attributed [23,39] to two fundamental protection mechanisms: (i) the galvanic protection stage, which requires good electrical contact among the zinc particles themselves as well as between them and the steel substrate; and (ii) the barrier-action stage, which is reinforced by the amount and nature of zinc corrosion products leading to promotion of the stable formation of a dielectric surface film.

In the case of polymeric binders (based on chlorinated rubber, ethyl-silicate, alkyd-resins and epoxy-polyamide) used in the formulation of ZRP coatings, the content of the zinc particles is about 75-90% w/w in the dry film.

Basic binder properties.

Corrosion inhibition by new coating system designs involves the contribution of the whole zinc particles as active species in many currently used ZRP coatings and, additionally, the improvement of the binder matrix resistance. This allows the binders to perform like an effective barrier to the corrosion process assisted by the aggressive environment by acting in the way of a high resistance located between the anodic and cathodic areas where corrosion reactions are taking place. The barrier properties of the coatings are determined by the rate of water and electrolyte ions transport through the polymeric matrix of the ZRP. Likewise, good adhesion of the coating is important to improve the corrosion protection behaviour. On the other hand, in order to gain valuable information on the barrier type effect it is necessary to analyse the surface film dielectric characteristics, which rarely exhibit an ideal behaviour [6]. Therefore, investigations carried out using electrochemical impedance spectroscopy have shown deviations from the ideal capacitive or resistive response. These deviations were assumed by several authors that can be associated with the surface roughness phenomenon of the corroding surfaces.

The ideal dielectric behaviour of barrier coatings is affected by the curing reaction and also influenced by the solvent contents and water taking up of the ZRP structure. The start of corrosion processes of the steel substrate beneath the coating can also be detected by taking into account the changes of the capacitance value at high frequencies [7]. The impedance data might be analysed in two ways: with the graphical technique coating parameters can be directly estimated from the complex impedance diagrams presented in either Bode or Nyquist plots [10-16]. Alternatively, experimental results of the system may be simulated using non-linear least-squares fit procedures [16, 40-43].

Zinc powder characteristics.

The good performance of primers is related to the size, distribution and morphology of the zinc particles distributed in the applied coating [1]. Generally, the particle size lies within the range 0.1 - 40 μm ; typical morphology is either spherical, foiled or fiber shaped. An appropriate particle-size distribution is required in order to obtain the best arrangement which generates a highly resistive compact film. As far as the size particle is concern, high corrosion protection is achieved by including spherical granules of about 2-9 μm diameter since higher values promote the particles sedimentation.

Controlled mixtures of both spherical and foil shaped particles are found to improve the corrosion protection effect, to diminish the sedimentation process, and to enhance the adhesive characteristics of ZRP coatings. It is noteworthy that highly pure zinc dust must be employed since impurities have a detrimental influence concerning the long-time coating performance. Usually accepted zinc oxide content in the manufacture process of zinc particles is lower than 5%, a limit which is fixed taking into account that when this value is exceeded the large amount of oxidized zinc particles interferes with the quality of electrical contacts among them for an effective cathodic protection of the steel substrate.

Influence of the ZRP film thickness.

The value of the dry film thickness is an important factor affecting the corrosion protection of steels in aggressive environments during the serviceable life of ZRP coatings [1].

Therefore, a properly selected film thickness value may depend to some extent on the type of binder when ZRP primers are applied, as it is usual, to a blasted metallic surface with an average roughness about 40-60 μm . This justifies that a ZRP thickness exceeding 60 μm of dry film must be used just to cover the complete substrate profile topography, and even under circumstances a long-life protection effect can not be assured as substrate surface peaks emerge unsuccessfully covered. For long time protection the total thickness of the final ZRP coating varies from about 100 μm (one coat) to 200 μm (two coats).

ZRP coating uses.

Actually, zinc dust primers are widely used in several steel applications. For the sake of comparison of the ZRP formulations commercially employed in different situations a brief discussion of the general applications is included [44,45].

Shipbuilding

The use of zinc rich paints began with those based in inorganic binders which were developed and employed by the navy for the protection of ship hulls during the second world war. Nevertheless, subsequent demand has mainly grown in the field of organic based materials and, in particular, ZRP coatings based on epoxy resins become firmly established as shop primers for replacement of wash primers in shipyard works. From later investigations epoxy zinc primers were specified, due to their excellent corrosion prevention properties as well as due to their suitability in determined conditions for shipbuilding practice. It is noteworthy that in the case of zinc epoxy primers with low zinc content, it is necessary to apply a high resistant top coating using non-saponifiable materials such as epoxy, epoxy-coaltar or chlorinated rubber.

Bridges

ZRP coatings applied on steel bridges represent an early relevant use of these materials. They provide outstanding corrosion protection to bridge structures located in almost every set of prevailing climate conditions. When compared ZRP coating performance with that given by a sprayed zinc layer covered with a conventional topcoat, ZRP advantages are based on the easier application control. In special cases where a long-time corrosion protection is desired or needed, or where it is required in engineering structures which become practically inaccessible in service operation, the use of ZRP systems is largely justified on economic basis.

In applications where topcoats are needed looking for an improved protection of the bridge structure the inner layer containing inorganic zinc species can accept different possible paint compositions to be incorporated in the outer layer of the system. Vinyl compounds have been frequently used as well as alkyd compounds; when alkyds are employed a special sealer should be applied over the inorganic zinc surface to assure a good adhesion during service operation.

Marine cargo containers

The demand of ZRP coatings for corrosion protection has remarkably increased in this field during the last decades. Both galvanized steel and zinc rich painted steel are carefully specified. The latter is particularly employed for stand frames and pillars.

Railways

Railways have successfully adopted epoxy-ester based ZRP for sleepers, *e.g.* rail holders, although galvanizing was used in the case sections near the coast. According to the good performance of these structures, ZRP is expected to be increasingly applied in similar fields. Likewise, railways have also specified inorganic ZRP coatings to protect the buffers of good wagons which are heat treated after coated. Therefore, they are also employed to protect the inside of both refrigerator wagons and petroleum tank ones.

Pollution and environmental aspects

From the point of view of pollution and environmental hygiene, ZRP coatings are finding extensive applications in different fields and further uses are also expected to be developed. However, certain problems still remain open to discussion concerning zinc fumes. In the case of welding, large and medium sized shipyards have entirely overcome these difficulties. An adequate ventilation is necessary to avoid intoxication of the operators in closed sites.

The corrosion problems in engineering applications are greater actually than at any previous time and, accordingly, effective "green" practical solutions are highly demanded. Taking into account that the use of protective ZRP coatings is becoming yearly more important, some drastic changes should soon affect the paint industry as well as the maintenance programs. In the near future it will be necessary to dramatically reduce the use of volatile organic compounds or solvents, which have been major components in the formulation of protective coatings.

ELECTROCHEMICAL STUDIES OF ZRP CORROSION PROCESSES

The outstanding performance of the ZRP coatings can be mainly associated with the cathodic protection of the steel substrate when the critical volume concentration of metallic zinc pigments is not exceeded in the paint composition, keeping in mind that a high content of zinc dust is required to provide a good electrical connection between the pigment particles as well as between them and the metallic substrate. The classical Mayne study [39] has demonstrated the importance of zinc content in the coating to behave like a sacrificial anode. However, this mode of action becomes time-limited because of the tendency of the zinc particles to be oxidized, losing their mutual electrical contact.

It should be pointed out that in the absence of anticorrosive pigments, the main mechanism of corrosion protection consists in blocking the diffusion of corrosive species like water, ions and/or oxygen through the polymeric matrix. However, due to the heterogeneous character of paint films the corrosion process occurs, the anodic reaction being generally initiated at coating defects and drives the cathodic reaction in adjacent regions [46]. This fact has given support to investigations concerning the composition and structure of corrosion product films formed

beneath the paint in order to gain a better understanding of the corrosion protection mechanism by using either organic or inorganic ZRP coatings.

Different techniques have been used to detect and evaluate the degradation of ZRP coatings. Early works applied polarization resistance measurements and looked at zinc binder wetting properties [24] or measurements of the equivalent capacitance at a constant frequency using a bridge method [47,48].

Most recently, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) is becoming of increasing importance in corrosion studies [49,50] and it has been used to evaluate the protective behaviour of ZRP coatings [19-21,23-36]. Mézáros and Linqvist [25] employed a porous electrode model to explain the impedance response characteristics, whereas Szauer and Brant [19] used an impedance technique to examine the cathodic protection and zinc deposition processes. Real *et.al.* [33] have recently attempted to model and fit the impedance response according to a transmission line model to interpret the system parameters obtained using various film thicknesses of ethyl-silicate coatings at different immersion times in sea water.

Recent applications of EIS to characterize the gradual ZRP degradation

In most electrochemical systems the dynamic response of the electrode interface can be obtained by perturbing with a small electrical signal superimposed to the constant dc potential or current signal corresponding to the stationary conditions previously fulfilled. The behaviour of the electrochemical interface can be characterized by the transfer function impedance $Z(j\omega) = E(j\omega) / I(j\omega)$, in the frequency domain. The electrochemical impedance spectroscopy (EIS) has proven to be a powerful tool to obtain the system specific parameters of ZRP coatings. According to a transfer function analysis it is possible to obtain an optimal correlation between the experimental and theoretical data and to properly interpret the whole set of impedance spectra recorded for steel substrate/ZRP coating/aggressive solution interfaces at different exposure times.

The impedance spectrum of each particular ZRP coating whose composition is depicted in **Table I**, was strongly affected by the exposure time. In the high and intermediate frequency range the Nyquist diagrams involve a slightly distorted capacitive contribution that merges with a constant phase angle about 45° due to the porous nature of the ZRP.

At low frequencies, impedance diagrams exhibit a Warburg diffusion impedance tail. For the sake of comparison, **Fig. 1** shows typical Nyquist plots of samples 3, 6, and 7, at short and long exposure times in artificial sea water. Similar general features of impedance spectra were obtained with other coating formulations

The set of impedance diagrams recorded at different exposure times in the aggressive electrolyte contain valuable information related to the characteristics coating parameters as well as to the transfer kinetics of corrosion process going on extensively through pores and cracks in the paint. Impedance spectra were analyzed using a non-linear fit routine according to the following transfer function:

$$Z_T = R_\Omega + Z \quad (1)$$

where R_Q is the solution resistance and Z denotes the frequency response of the system, which can be expressed by

$$Z^{-1} = \frac{R_C + R_{D0} (jS)^{-0.5} \tanh(jS)^{0.5} + R_A}{R_A [R_{D0} (jS)^{-0.5} \tanh(jS)^{0.5} + R_C]} + [CPE]^{-1} \quad (2)$$

TABLE I
Composition for different ZRP coatings employed.

	Type of ZRP						
Components	1	2	3	4	5	6	7
Alkyd-resin	13.5	14.2	21.5	12.3			
Ethyl-silicate						19.0	
Chlorinated rubber	9.6						20.1
Epoxy-polyamide					22.2		
Zinc	76.9	85.8	78.5	87.7	77.8	81.0	79.9
Total solid	83.6	89.9	86.4	90.8	85.1	86.4	88.1
Zinc (%) in the dry film	91.9	95.4	90.8	96.6	91.5	93.75	90.8

In eq.(2) the constant phase element, CPE, involves a parameter α which was found to lie within the 0.4 to 0.6 range in all the experiments. It should be noted that $\alpha = 0.5$ corresponds to the special case of active porous electrode. The increase of α can be associated with modifications of the porous structure arising from the formation of a complex corrosion product layer which is mainly attributed to the interaction of pure zinc with carbon dioxide and oxygen dissolved in the aggressive electrolyte to form zinc carbonate or zinc oxide. The resistance R_C is related to the series combination of the electrolyte resistance inside the pores and the charge transfer resistance of the oxygen reduction reaction. Furthermore, R_A accounts for the charge transfer resistance of zinc dissolution reaction. A finite diffusion impedance was considered in order to account for the transport process involved in the cathodic partial reaction through the coating. The diffusion resistance R_{D0} , is the $\omega \rightarrow 0$ limit of a finite length

Warburg impedance contribution $Z_W = R_{D0} (jS)^{-1/2} \tanh(jS)^{1/2}$, where $S = d^2\omega/D$, d and D being the diffusion length and diffusion coefficient, respectively. Accordingly, the lower the value of $d/D^{1/2}$ the sooner the diffusion tail will curve at decreasing frequencies towards the real axis.

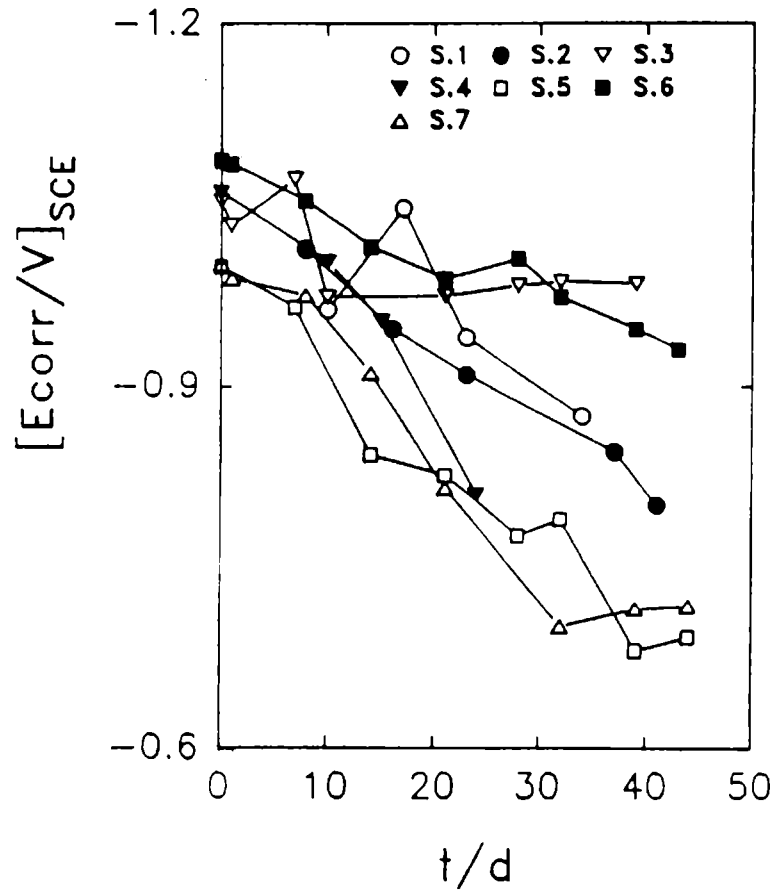


Fig. 1. - Dependence of E_{corr} on exposure time in artificial sea water for different ZRP coatings whose composition are depicted in Table I.

The dependence of fit parameters on immersion time in artificial sea water for different ZRP coating formulations is assembled in **Table II**. At $\omega \rightarrow 0$ the real part of the impedance can be described as the polarization resistance, R_p , which includes the sum of R_C and R_{D0} contributions in parallel with that of R_A . The good agreement between experimental and fitted results are depicted in **Fig. 2** for samples 3, 5 and 7 at comparable immersion times. The decrease of the capacitance as well as the increase of the resistance R_A can be attributed to a progressive decrease of the electrochemically active area of active zinc due to the accumulation of corrosion products in the porous structure. In order to evaluate the corrosion protection effect of different ZRP, comparison of R_p values were carried out. Accordingly, samples 3 and 6 with smaller R_p values, behave like those exhibiting the best protective properties for steel substrate, whereas sample 7 with the largest R_p parameter presents the worst protective behaviour.

Samples formulation with ethyl-silicate matrix and different thicknesses were tested using electrochemical impedance spectroscopy. The Nyquist diagrams, after ohmic drop corrections exhibit in the high-frequency domain a constant phase angle of about -45° . This behaviour is typical for porous systems and can be explained using the cylindrical pore theory [51,52]. The appropriate algorithm, based on a transmission line model [53,54] for n cylindrical pores linked in parallel, was developed in order to account for variations of the electrochemically active area by estimating the characteristic geometrical parameters of the porous structure. Each R_k , C_k and $R_{t,k}$ element of the transmission line associated with a single pore of radius r_p and length l is given by :

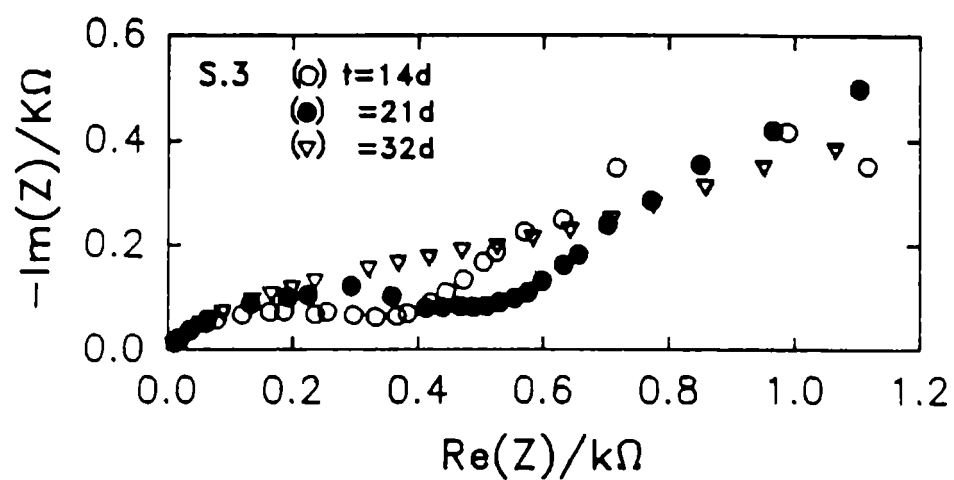


Fig. 2.- Nyquist plots of alkyd ZRP (sample 3) at different immersion times.

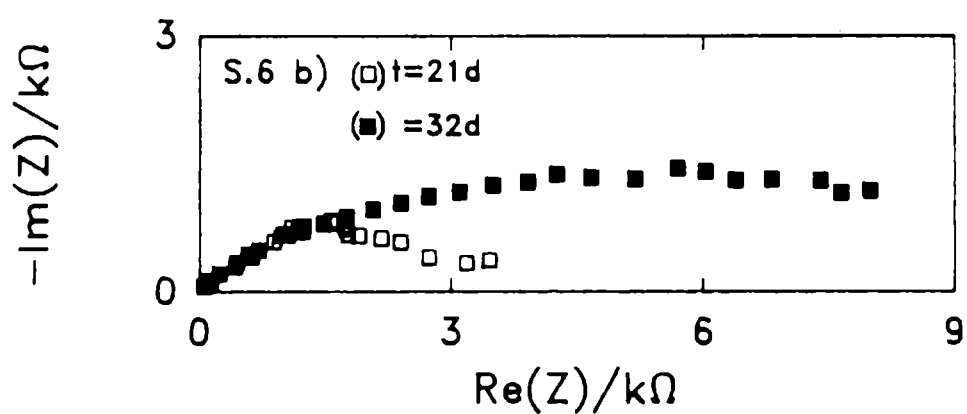
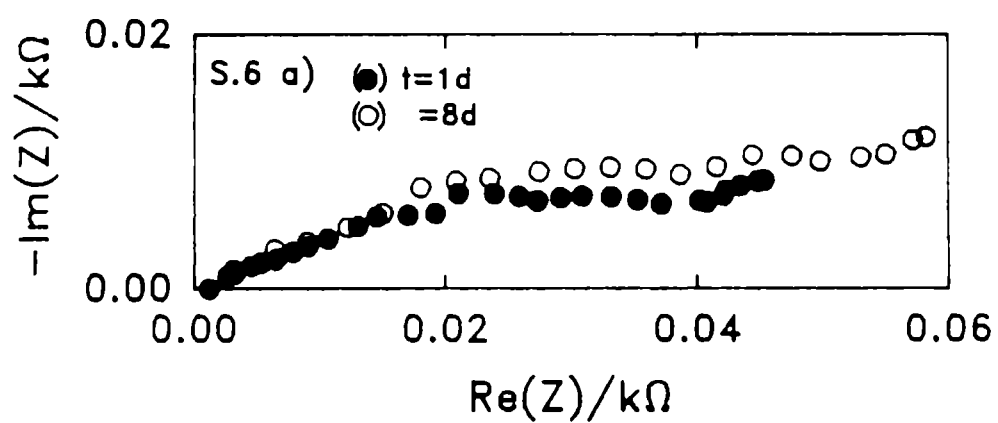


Fig. 3.- Nyquist plots of ethyl-silicate ZRP (sample 6), at short immersion time (a) and at long immersion time (b).

TABLE II
Time-dependence of characteristic parameters for the tested samples.

	t / d	0	1	8	14	21	28	32	37	42
S.1	R_A /k	-	-	0.17	0.58	1.17	-	1.68	-	-
	Ω	-	-	2.0	10	1.55	-	1.76	-	-
	R_C /k	-	-	0.9	3.7	1.38	-	1.75	-	-
	Ω	-	-	17	300	128	-	78	-	-
	R_p /k									
	Ω									
S.2	$C/\mu F$									
	$R_A/k\Omega$	-	-	0.49	0.44	0.41	-	1.3	1.7	
	R_C /k	-	-	0.74	1.6	1.58	-	3.0	3.7	
	Ω	-	-	0.73	1.59	1.51	-	2.30	3.7	
	$R_p/k\Omega$	-	-	42	47	110	-	81	68	
	$C/\mu F$									
S.3	$R_A/k\Omega$	0.05	0.06	0.11	0.21	0.19	0.25	0.32	0.33	-
	R_C /k	0.05	0.44	0.14	0.27	0.25	0.37	0.43	0.24	-
	Ω	0.05	0.42	0.13	0.27	0.24	0.34	0.41	0.23	-
	R_p /k	780	235	179	76	90	87	78	64	-
	Ω									
	$C/\mu F$									
S.4	R_A /k	0.06	0.89	2.2	3.3	-	-	-	-	-
	Ω	0.75	1.53	4.6	4.6	-	-	-	-	-
	$R_C/k\Omega$	0.64	1.47	4.4	4.5	-	-	-	-	-
	$R_p/k\Omega$	400	46.5	31.1	15	-	-	-	-	-
	Ω									
	$C/\mu F$									
S.5	$R_A/k\Omega$	0.03	0.48	0.64	44.0	-	-	6.1	6.7	7.1
	$R_C/k\Omega$	0.13	0.17	4.7	19	-	-	12	10	220
	$R_p/k\Omega$	0.13	0.17	4.61	193.	-	-	11.4	10.8	76.5
	$C/\mu F$	40.0	25	172	14	-	-	13	13	18
	Ω									
S.6	$R_A/k\Omega$	0.06	0.24	0.1	0.4	0.12	0.3	0.46	0.27	5.6
	$R_C/k\Omega$	0.07	0.45	0.09	0.16	0.44	0.41	1.05	1.28	2.48
	$R_p/k\Omega$	0.07	0.40	0.08	0.16	0.44	0.41	0.94	1.27	2.38
	$C/\mu F$	440	304	48	55	38	17	10	0.9	0.87
	Ω									
S.7	$R_A/k\Omega$	0.12	0.3	0.12	0.23	0.34	-	4.5	18	20
	$R_C/k\Omega$	0.28	0.43	0.28	1.05	0.8	-	19	18.5	20.7
	$R_p/k\Omega$	0.27	0.41	0.27	1.02	0.8	-	17.5	17.4	19.1
	$C/\mu F$	82	85	27	158	52	-	43	19	15
	Ω									

$$R_k = R_0 N^{-1} \quad (3)$$

$$C_k = 2 \pi r_p l C_d N^{-1} \quad (4)$$

and

$$R_{t,k} = N R_t (2 \pi r_p l)^{-1} \quad (5)$$

where $R_0 = l (\pi K r_p^2)^{-1}$ corresponds to the electrolyte resistance of a single pore between its aperture and the bottom, K is the electrolyte conductivity and C_d and R_t are the specific interfacial capacitance and the charge transfer resistance, respectively. The impedance contribution associated with each $(k-1)$ element of a pore is expressed as:

$$Z_{k-1} = R_{k-1} + [j\omega C_{k-1} + (R_{t,k-1})^{-1} + (Z_k)^{-1}]^{-1} \quad (6)$$

Thus, the impedance of a single pore Z_p can be calculated taking into account N units of the transmission line. Consequently, the calculated impedance Z_T related to n pores is given by:

$$Z_T = Z_p n^{-1} \quad (7)$$

The parameters derived from the fitting procedure, r_p , l , and n number of pores, suggest that the electrochemically active area $A = n(2 \pi r_p l)$, diminishes markedly with increasing immersion time. Independently of the coating thickness, this time-dependence was found to be mainly due to a decrease of the pore radius with increasing exposure time due to the accumulation of corrosion products as confirmed by SEM micrographs.

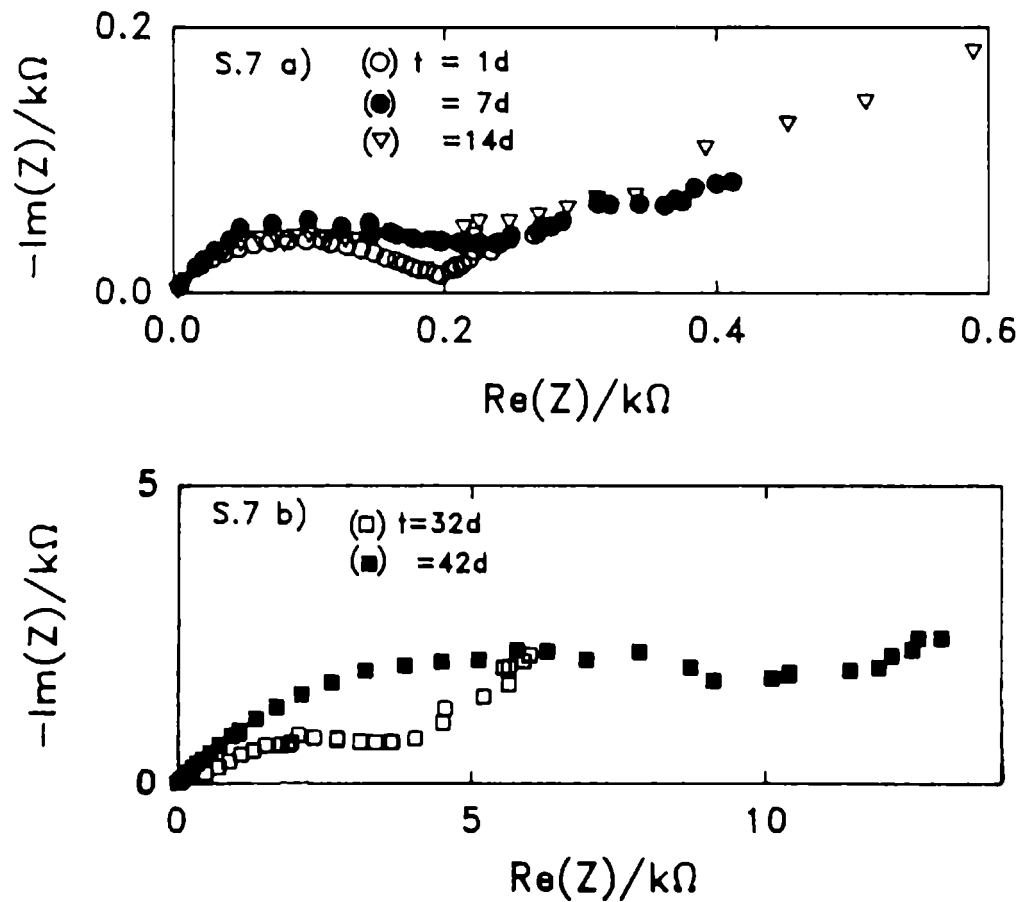


Fig.- 4.- Nyquist plots of chlorinated rubber ZRP (sample 7) at short immersion time (a) and after 7 days exposure time (b).

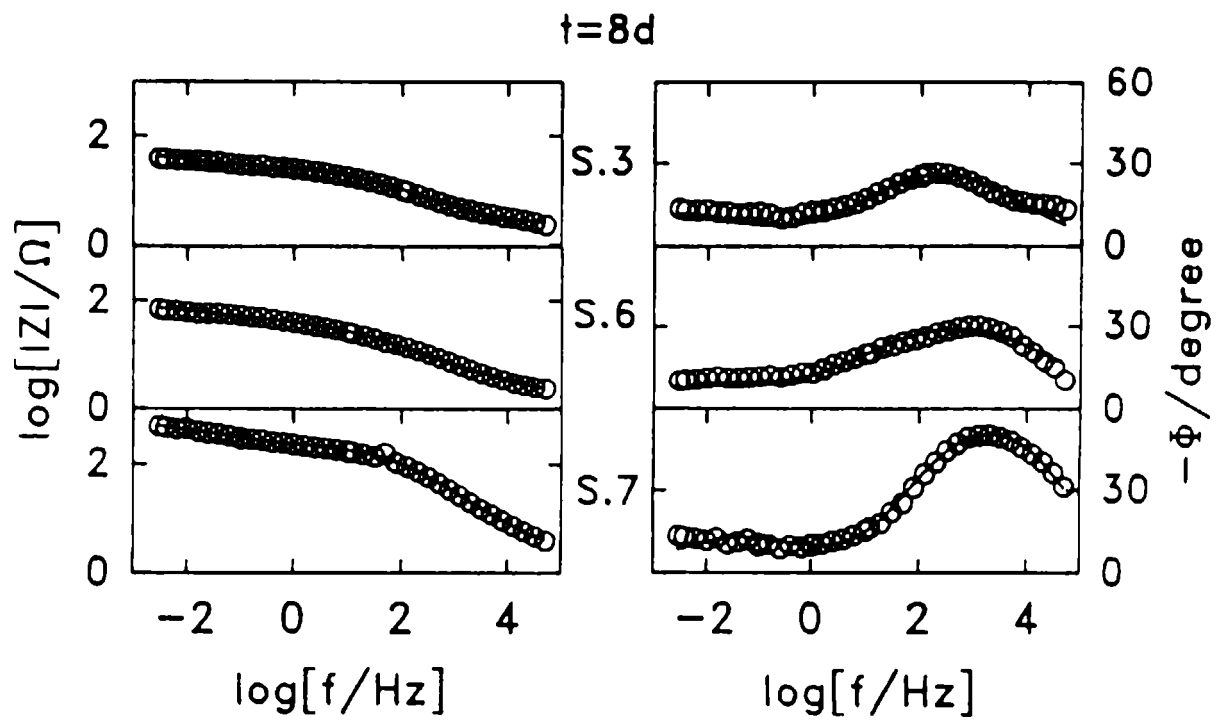


Fig. 5.- Simulated (-) and experimental (o) Bode diagrams of samples 3, 6, and 7, after 8 days immersion time in artificial sea water.

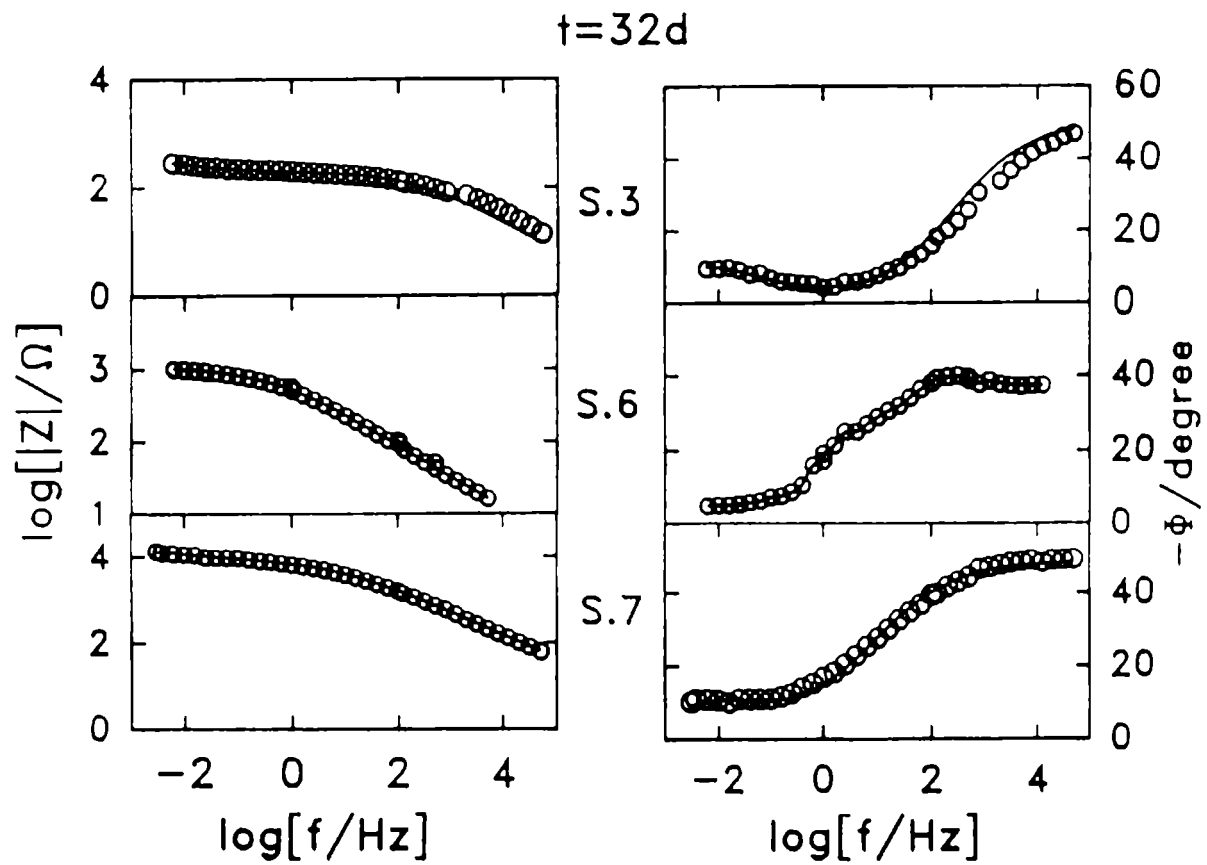


Fig. 6.- Simulated (-) and experimental (o) Bode plots of samples 3, 6, and 7, after 32 days exposure time in artificial sea water.

CONCLUSIONS

EIS method has provided to be a powerful tool in the assessment of the protective behaviour of either organic or inorganic ZRP coatings applied on a metallic substrate and exposed to an aqueous medium. Experimental impedance spectra have been interpreted using a non-linear fit routine according to a transfer function analysis. Corrosion reaction parameters derived from the fitting procedures and their dependence with the exposure time in an aggressive media suggest that, through an initial cathodic protective period and a final barrier layer type protection, the type of binder as well as the zinc pigment content are variables of paramount importance as far as the relative anticorrosive properties are concerned.

The changes of the capacitance values, the increase of the resistances R_A and R_C , and the appearance of diffusion process were related to the progressive disconnection of the pigment particles taking place along with the thickening of the zinc corrosion product layer on these particles. Moreover, the transmission line model approach admit to account for changes of the electrochemically active area of zinc particles due to the accumulation of corrosion products. Dynamic system analysis employing small signal perturbation facilitates the determination of system specific parameters which characterize the gradual deterioration of ZRP coating performance with increasing immersion time in sea water.

ACKNOWLEDGMENT

This research project was financially supported by the Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, the Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia Buenos Aires, and the Fundación Antorchas. Part of the equipment used in the present work was provided by the DAAD and Alexander von Humboldt-Stiftung.

REFERENCES

1. C.G. Munger, Corrosion Prevention by Protective Coatings, NACE, 2nd Edition, Houston, Texas (1986).
2. H. Leidheiser, "Electrical and Electrochemical Measurements as Predictors of Corrosion at the Metal-Organic-Interface", in Corrosion Control by Organic Coatings (Ed. by H. Leidheiser Jr), NACE, Houston, TX (1981).
3. R.D. Armstrong, J.Electroanal.Chem.**198**, 177 (1986).
4. R.D. Armstrong, B. Lind Holm and M. Sharp, J.Electroanal.Chem. **202**, 69 (1986).
5. R.D. Armstrong, B.W. Johnson and J.D. Wright, Electrochim.Acta **36**, 1915 (1991).
6. F. Bellucci and L. Nicodemo, Corrosion **49**, 235 (1993).
7. M. Kendig and J. Scully, Corrosion **46**, 22 (1990).
8. G.W. Walter, Corros.Sci. **26**, 681 (1986).
9. F. Mansfeld and M. Kendig, in Electrochemical Impedance Test of Protective Coatings, ASTM Publication STP 866, (Ed. by C. Haynes and R. Baboian), Philadelphia, p.122 (1985).
10. F. Mansfeld, Corrosion **37**, 30 (1981).
11. F.Mansfeld, M.W. Kendig and S. Tsai, Corrosion **38**, 570 (1982).
12. F. Mansfeld, M.W. Kendig and S. Tsai, Corrosion **38**, 478 (1982).

13. F. Mansfeld, M.W. Kendig and S. Tsai, Proc. 8th Intern. Congr. on Metallic Corrosion, Mainz, Vol.II, p.1014 (1981).
14. R.D. Armstrong, M.F. Bell and A.A. Metcalfe, J.Electroanal.Chem. **77**, 287 (1977).
15. F. Mansfeld and M.W. Kendig, Werkstoffe u. Korrosion **34**, 397 (1983).
16. M. Kendig and F. Mansfeld, Corrosion **39**, 466 (1983).
17. G. Wranglen, An Introduction to Corrosion and Protection of Metals, p.191, Institute for Metallkydd, Stochholm (1972).
18. R. Romagnoli and V. Vetere, Corros.Rev. **10**, 1 (1991).
19. T.T. Szauer and A. Brandt, J.Oil Col.Chem. Assoc. **67**, 13 (1984).
20. D.J. Frydrych, C.G. Farrington and H.E. Townsend, in "Corrosion Protection by Organic Coating" (Ed. by M. Kendig and H. Leidheiser), The Electrochemical Society Inc., Pennington, NJ (1987).
21. X.R. Novoa, M. Izquierdo, P. Merino and L. Espada, Materials Science Forum **44/45**, 223 (1989).
22. T.K. Ross and J. Wolstenholme, Corros. Sci. **17**, 341 (1977).
23. T. K. Ross and J. Lingard, Trans. Inst. Metal Finishing **40**, 186 (1963).
24. F. Theiler, Corros. Sci. **14**, 405 (1974).
25. L. Mészáros and S.A. Lindqvist, Proc. EUROCORR'82-Section II, p.147 (1982).
26. S. A. Lindqvist, L. Mészáros and L. Svenson, J. Oil Chem.Assoc. **68**, 10 (1985).
27. S. Feliú, R. Barajas, J.M. Bastidas and M. Morcillo, J.Coating Technol. **61**, 63 (1989).
28. S. Feliú, R. Barajas, J.M. Bastidas and M. Morcillo, J.Coating Technol. **61**, 71 (1989).
29. S. Feliú Jr., R. Barajas, J.M. Bastidas, M. Morcillo and S. Feliú, in "Electrochemical Impedance: Analisis and Interpretation", ASTM STP 1188 (Ed. by J.R. Scully, D.C. Silverman, M. W. Kendig), ASTM, Philadelphia, p.438 (1993).
30. C. Ontiveros and L.G. MacDowell, Corrosion/92, Paper N°332, Publ. by NACE, Houston, pp.332/1-13 (1992).
31. D. Pereira, J.D. Scantlebury, M.G.S. Ferreira and M.E. Almeida, Corros.Sci. **30**, 1135 (1990).
32. R.A. Armas, C.A. Gervasi, A.R. Di Sarli, S.G. Real and J.R. Vilche, Corrosion **48**, 379 (1992).
33. S.G. Real, A.C. Elías, J.R. Vilche, C.A. Gervasi and A. Di Sarli, Electrochim.Acta **38**, 2029 (1993).
34. C.A. Gervasi, R. Armas, A.R. Di Sarli, E.C. Bucharsky, S.G. Real and J.R. Vilche, Materials Science Forum, in press.
35. J.R. Vilche, E.C. Bucharsky, S.G. Real and A.R. Di Sarli, in Corrosion/95, Paper N° 293, Publ. by NACE, Houston, pp.293/1-15 (1995).
36. C.A. Gervasi, A.R. Di Sarli, E.Cavalcanti, O. Ferraz, E.C. Bucharsky, S.G. Real and J.R. Vilche, Corros.Sci. **36**, 1963 (1994).
37. J.R. Brodd and V.E. Leger, in "Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements" (Ed. by A.J. Bard), Vol. 5, Marcel Dekker, New York, p. 35 (1976).
38. W. Kautek, Corros.Sci. **28**, 173 (1988).
39. J.E.O. Mayne, J.Soc.Chem.Ind. **66**, 93 (1947).
40. R.J. Macdonald and J.A. Garber, J.Electrochem.Soc. **124**, 1022 (1977).
41. M.W. Kendig, E.M. Meyer, G. Lindberg and F. Mansfeld, Corros.Sci. **23**, 1007 (1983).
42. M. de Levie, J.W. Thomas and K.M. Abbey, J.Electroanal.Chem. **62**, 111 (1975).
43. F. Mansfeld and M. Kendig, Proc. 9th Intern. Congr. on Metallic Corrosion, Vol. III, Toronto, p. 74 (1984).
44. K. Haagen, Protecting Steel with Zinc Dust Paints, **2**, 3 (1973).

45. D.H. Gelfer, Protecting Steel with Zinc Dust Paint, **2**, 10 (1973).
46. J. Titz, G. Wagner, H. Spahn, M. Ebert, K. Juttner and W.J. Lorenz, Corrosion **46**, 21 (1990).
47. D.M. Brasher and A.H. Kingsbury, J.Appl.Chem. **4**, 62 (1954).
48. D.M. Brasher and T.J. Nurse, J.Appl.Chem. **9**, 96 (1959).
49. D.D. Macdonald and M.C.H. McKubre, in "Electrochemical Corrosion Testing" (Ed. by F. Mansfeld and U. Bertocci), Special Technical Publication N° 727, American Society for Testing and Materials, pp.110-149 (1981).
50. C. Gabrielli, M. Keddam and H. Takenouti, in "Treatise of Materials Science and Technology" (Ed. by J.C. Scully), Corrosion: Aqueous Process and Passive Films Vol. 23, Academic Press, London, pp. 395-451 (1983).
51. R. de Levie, Electrochim.Acta **10**, 113 (1965).
52. R. de Levie, in "Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering", Vol. VI (Ed. by P. Delahay), Interscience, New York, p. 339 (1961).
53. H. Keiser, K.D. Beccu and M.A. Gutjhar, Electrochim.Acta **29**, 539 (1992).
54. S.G. Real, J.R. Vilche and A.J. Arvia, J.Electroanal.Chem. **341**, 184 (1992).

THE SURFACE CONDITION EFFECT ON ADHESION AND CORROSION RESISTANCE OF CARBON STEEL/CHLORINATED RUBBER/ ARTIFICIAL SEA WATER SYSTEMS

*EFECTO DE LA CONDICION SUPERFICIAL SOBRE LA ADHESION Y LA
RESISTENCIA A LA CORROSION EN SISTEMAS ACERO/CAUCHO CLORADO/
AGUA DE MAR ARTIFICIAL*

P.R. Seré¹, A.R. Armas, C.I. Elsner² and A.R. Di Sarli³

SUMMARY

The influence of both substrate structure and roughness (resulting from different heat and/or surface treatments, respectively) on the adhesion strength and corrosion resistance of carbon steel/chlorinated rubber varnish/artificial sea water systems was analyzed. Experimental results obtained from electrochemical (impedance spectroscopy) and normalized (pull-off adhesion and salt spray chamber) tests allowed to conclude that: a) before immersion in an aqueous environment, the metal/coating adhesion increases as the steel roughness does, this is due to the enlargement of the number of active sites, where chemical, polar and/or mechanical bonds take place; b) not only the specific characteristics of such a system but also those arising from the environment must be taken into account. This emphasises the fact that a high dry adhesion grade does not always involve a good practical performance; c) all the analyzed systems showed a linear relationship between adhesion loss and corrosion resistance; d) although changes in the substrate structure and roughness did not produce significant changes on adhesion strength and corrosion resistance, the martensitic structure has shown the worst performance when it was exposed to either artificial sea water or salt spray.

Keywords: *adhesion, steelstructure, corrosion resistance, chlorinated rubber, salt spray test, electrochemical impedance, surface roughness, artificial sea water.*

¹ Becario de Iniciación de la CIC

² Miembro de la Carrera del Investigador del CONICET

³ Miembro de la Carrera del Investigador de la CIC

INTRODUCTION

In most economic sectors linked with industrial activities not only carbon but also low-alloyed steels occupy a preferential position as structural materials. Since they could be corroded when exposed to atmospheric, industrial or urban environments with different pollution levels, their practical use always requires specific protection systems against corrosion [1-3]. Among these, organic coatings have been of great importance [3-6]. As it is known, the corrosion protection efficiency of organic coatings depends on a large number of factors, but the adhesion strength at the polymer film/metal substrate interface plays a paramount role [7-9]. An effective adhesion bonding makes possible that all the electrochemically active sites on the metal surface, where anodic (metal dissolution) or cathodic (oxygen and/or other specimens reduction) partial reactions may take place, when exposed to a corrosive medium, can be really blocked. The function of adhesive forces is to avoid, or at least to delay, that corrosiveness species reaching the metal substrate can diffuse along the metal/coating interface. Therefore, in order to optimize the barrier effect and the corrosion resistance of the coated metal, a macro as well as a microscopic knowledge of the metallic surface is required. Nevertheless, results from investigations related with micro and submicroscopical surface structure of ferrous materials and their influence on the adhesion of organic coatings are not available [3].

METAL SUBSTRATE

In solid iron, there are two phase changes which give rise to a wide variety of microstructures; consequently, a large range of different physical properties can be obtained. Hence, it is possible that ferrous surfaces prepared for the organic coating paint application may differ regarding to their structure nature; then, the surface kinetics processes (e.g. adsorption and adhesion) could be affected.

The carbon steel two-phase structure is formed by an interstitial carbon solid solution in an iron cubic centered in the body structure (ferrite) and an intermetallic compound termed cementite (CFe_3). Their properties depend on the physical and structural (amount, distribution, size, shape and resistance) characteristics of the alloy's different phases. On the other hand, not only the presence of impurities and inclusions but also the amount and/or differences in grain boundaries orientation can modify the electrochemical reactivity.

Surface and bulk properties of a metal are markedly different. Many of them can be expressed by theoretical simple models which allow to interpret the processes occurring at the metal/coating interface. Thus, the most simple of them refers to an ideal bare surface, lattice strain-free and perfectly smooth, where the atoms are regularly spaced out and attraction forces fell off with the interatomic distance. On the contrary, when a real crystal is considered, the high concentration of defects such as vacancies, dislocations and foreign atoms affecting the surface must be taken into account and, therefore, the model modified. If, as occurs in alloys, there exist enough amount of another type of atoms, the surface activity changes. This is evidenced not only by alterations in the catalytic activity of alloys, due to the increasing concentration of a second element, but also by the possible passivation of some of them.

Surface roughness

In order to gain on knowledge for optimizing a particular metal/coating system, it is necessary to be familiar with the surface substrate physicochemical properties as well as with the polymer physical characteristics, rheology, etc.

Since a high surface roughness is equivalent to a high specific surface energy, and taking into account that a very rough metal surface has many active centres; most of the adhesion theories considered this surface as being very favourable for achieving a high adhesive strength with a given organic coating [10,11]. However, it should be remembered that machining marks on steel surfaces may be so rich in energy that they give rise to regions having a particular ability to assist the transition of atoms from the metal surface lattice into the adsorption layer, as a primary step in the metal dissolution process. Moreover, a particularly pronounced surface roughness may cause a heterogeneous energy profile still in the microscopic regions of the steel surface. This could lead to local differences in the organic coating adhesion and also to an increase of the underlying metal corrosion due to the formation of corrosive species. This suggests that the optimum metal/organic film adhesion should be always dependent on both the type of coating and the metal surface roughness [3].

THEORY OF ADHESION

Adhesion is an interfacial phenomenon which takes place when two surfaces approach each other to form an interface, by the action of physical and chemical forces; adhesion strength is a measure of the attraction degree of two surfaces. In the specific case of an organic coating, two types of adhesion can be identified [12]:

Mechanical: the paint penetrates surface pits and crevices, forming a mechanical bond. This is typical on primed or porous metallic surfaces, and it can be improved by increasing the surface roughness.

Chemical: the interatomic bonds at the interface can be considered under three headings:

Primary bonds: covalent or ionic bonds with energies between 40-400 kJ mol⁻¹;

Secondary bonds: dispersion forces, dipole interactions, van der Waals forces, with energies from to 4-8 kJ mol⁻¹;

Hydrogen bonds: with energies from to 8-35 kJ mol⁻¹.

Except for epoxy resins and zinc silicates, metal-polymer interfacial bonds are generally of secondary or hydrogen bridge type [12].

Factors Affecting Adhesion

Some of the most important factors influencing adhesion process are:

- * **Cohesion among the painting system constituents.** This factor is opposed to the metal/organic coating adherence. Thus, as the cohesion forces increase, the adhesion ones decrease in such a way that the maximum cohesion will be accompanied by a null adhesion. Therefore, an appropriately formulated paint should allow to obtain a hard attachment to the substrate without impairing molecular adhesion (responsible for the film flexibility and mechanical strength). Nevertheless, to fulfill this requirement depends not only on the paint

and the metallic substrate employed but also on the exposure conditions to the aggressive medium.

- * **Humidity.** Coating adherence decreases steeply when the ambient humidity surpasses certain limits; the water uptake followed by its accumulation at the metal/coating interface can cause adhesion loss followed by coating delamination.
- * **Surface treatment.** Its main purpose is to reach the uppermost coating/metal adhesion. It can be achieved removing undesirable impurities from the surface and/or increasing the surface area, that is the number of active regions (chemical and/or mechanical bonds).
- * **Coating thickness.** Being the water permeability inversely proportional to the organic coating thickness, it can be inferred that as the last one increases, the adhesion loss will be increasingly delayed.

RELATIONSHIP BETWEEN CORROSION PROCESSES AND ADHESION LOSS

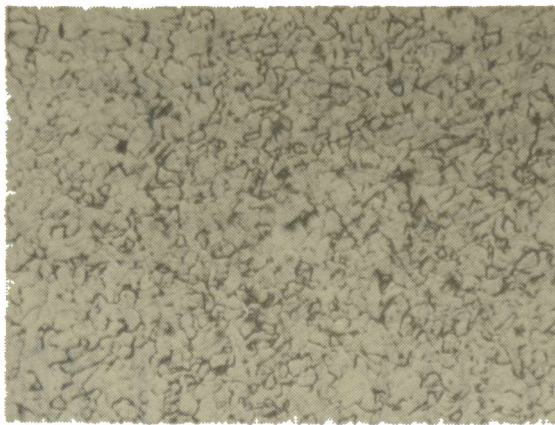
The relationship between metal/coating adhesion and underfilm corrosion processes is complex but it is not certain whether corrosion or adhesion loss is the cause or the consequence of those processes. James [13], made samples with cold-cured epoxy resin paints applied on substrates of either steel or glass. Both of them were immersed in deionised water and the adhesion loss compared. Sometimes, when blistering took place on steel panels, it also happened on glass; however, in other cases it occurred on glass but was negligible on steel. Also blistering without steel corrosion took place, therefore, James suggested that the primary process was blistering, and corrosion its consequence. On the other hand, Gay [14], studying mild steel panels coated with various paint systems immersed in sea water, found that the corrosion process was accompanied by blister formation but, sometimes, they did not happen at the same place. He also verified that when corrosion did not occur, the blisters size was not significant, so it was concluded that adhesion loss is a consequence of the corrosion processes. Walker [15], who measured the adhesion strength of various steel/coating systems before and during immersion in distilled water or 3.5 % NaCl solution, found that there was no correlation between adhesion and corrosion. Sometimes, coatings with low adhesion strength afforded a good substrate corrosion resistance.

Accordingly, the aim of the present work, which is the first part of a research project trying to elucidate some of the present controversies, is to study the influence of both the carbon steel surface microstructure and roughness on the coating film adhesion and substrate corrosion resistance. For this, various steel/chlorinated rubber (10cP) coatings were prepared and exposed to artificial sea water (electrochemical tests) or salt spray chamber (standardized procedure).

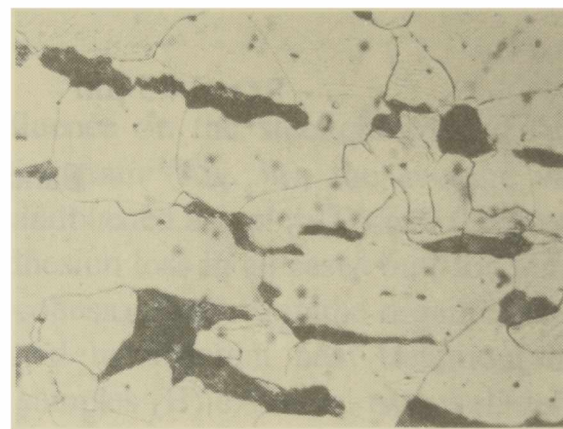
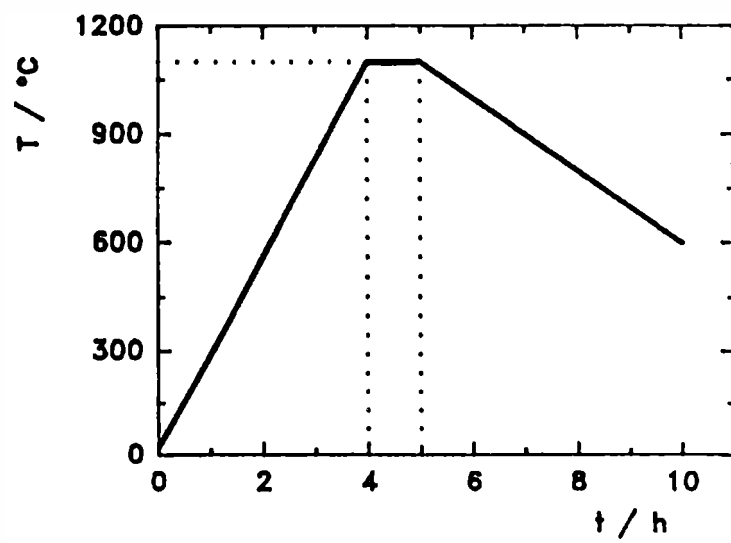
EXPERIMENTAL METHOD

Samples preparation

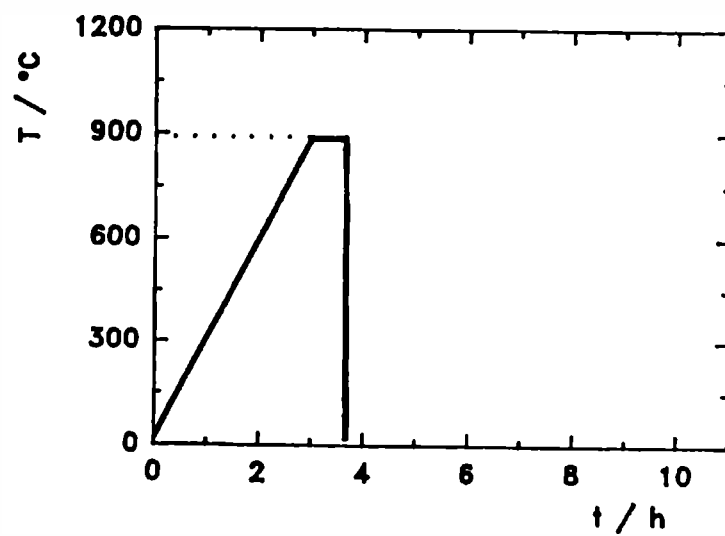
Each sample substrate consisted of a (10x10x0.3 cm) carbon steel test panel, whose percentual chemical composition, balanced of iron, was: C (0.16); Mn (0.54); Si (0.05); S (0.01); P (0.01). They were used as received or after being submitted to either annealed or quenched treatments. **Fig. 1** shows the heat treatment programs applied and resulting microstructures.



sample without heat treatment



annealed sample



quenched sample

Fig. 1.- Heat treatment programs applied and the resulting microstructures.

The surface was sandblasted to ASa 21/2-3 (Swedish Standard SIS 05 59 00/67) or polished with emery paper up to G 400. The surface roughness profiles, measured with a Hommel Tester mod. T 1000, are shown in **Fig. 2**. Then, steel sheets were degreased with toluene to ensure surface uniformity and coated with a chlorinated rubber varnish using the spinning method. During the drying period (1 day) the coated plates were kept in a desiccator at a constant temperature (22 ± 2 °C). The dry film thickness was measured with an Elcometer mod. 300, using a bare plate and certified thickness standards as reference; its mean value was 30 ± 2 μm .



$R_t = 14.5 \mu\text{m}$

$R_a = 1.67 \mu\text{m}$

Sandblasted sample



$R_t = 1.28 \mu\text{m}$

$R_a = 0.12 \mu\text{m}$

Polished sample

Fig. 2.- Surface roughness profiles.

Tests performed

Pull-off Adhesion. Before and after the exposure tests by using an Elcometer mod. 106 tester (DIN Standard 53 232/78).

Corrosion degree. Salt spray chamber (ASTM Standard B-117/79).

Electrochemical measurements. Two acrylic tubes were attached to each coated panel (working electrode) with an epoxy adhesive in order to get good adhesion. A surface area of

approximately 12.5 cm² for each cell was exposed to the electrolyte. A large area graphite cylinder and a saturated calomel electrode (SCE) were employed as auxilliary and reference electrodes, respectively. The electrolyte solution was artificial sea water prepared according to ASTM Standard D-1141/90; pH was 8.2.

At increasing immersion times, the electrochemical impedance measurements in the frequency range $10^{-3} \text{ Hz} \leq f \leq 6 \cdot 10^4 \text{ Hz}$ were performed in the potentiostatic mode at the corrosion potential using a Frequency Response Analyzer (Solartron-Schlumberger SI 1250) and an Electrochemical Interface (Solartron-Schlumberger SI 1286); the amplitude of the applied AC voltage was 10 mV peak to peak and all experiments were carried out at laboratory temperature. Data processing was accomplished with an Olivetti PC and a set of programs developed by Boukamp [16].

RESULTS AND DISCUSSION

Adhesion test

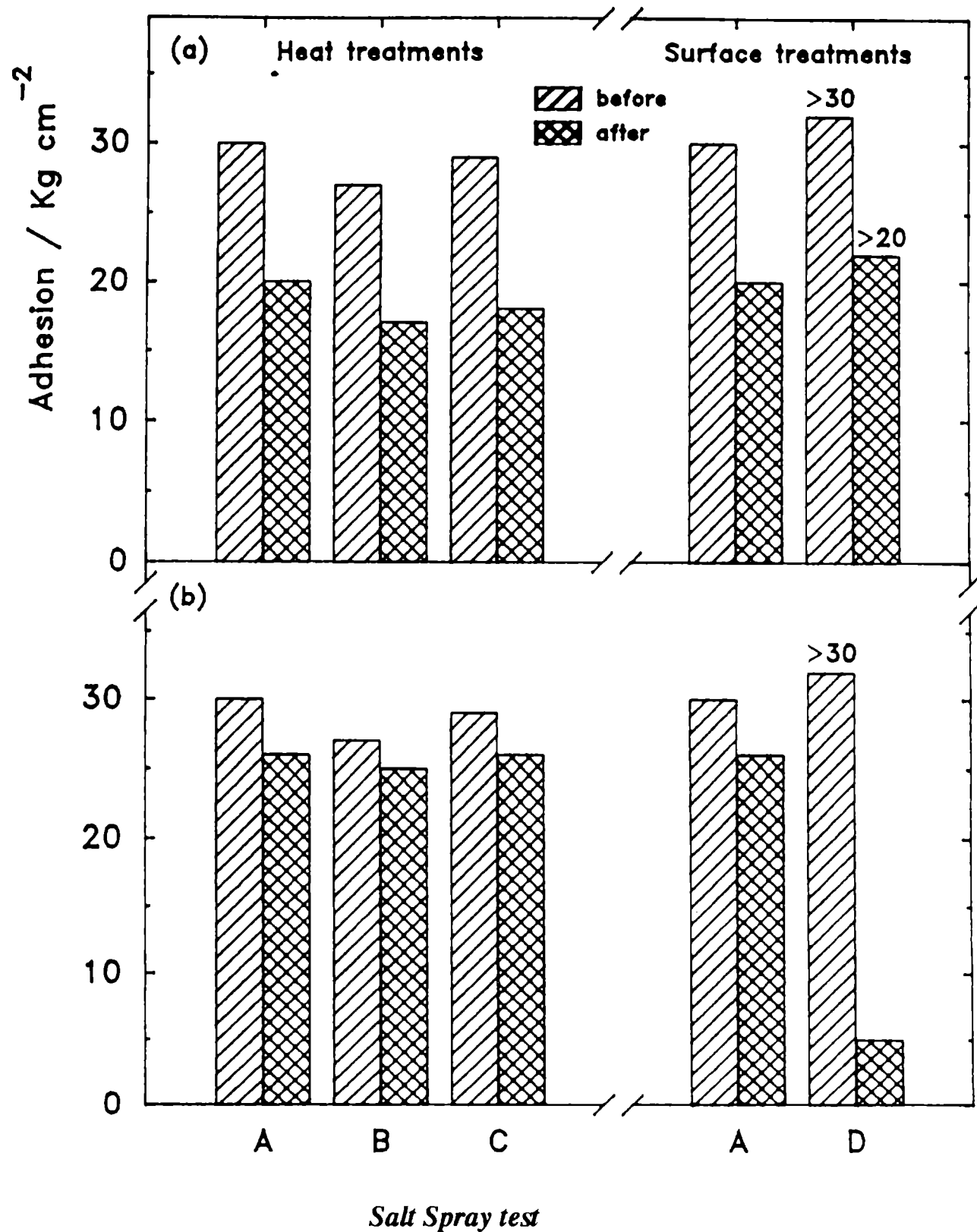
The heat treatment and surface roughness influence on the steel/chlorinated rubber varnish adhesion was significant. Summarized in a histogram (**Fig. 3a**), the average values obtained before and after the salt spray test show that sandblasted samples (D) had the greatest adhesion strength. Although, there was a meaningful adhesion loss in all cases but, for samples D, the percentage value could not be quantified due to cohesion failures in the organic coating; besides, the values corresponding to samples subjected to different heat treatment differ slightly from ones to others. In spite of this, quenched samples (B) exhibited two well defined regions after the test; one of them with adhesion strength values similar to the remainder polished samples while the other showed an almost total adhesion loss.

In regard to the adhesion grade before and after immersion for 2100 hours in sea water, **Fig. 3b** shows that sandblasted samples (D) had the greatest values before but then it fell about 83%, whereas heat treated and polished samples shown small adhesion loss (between 7.4% and 13.3%, **Table I**).

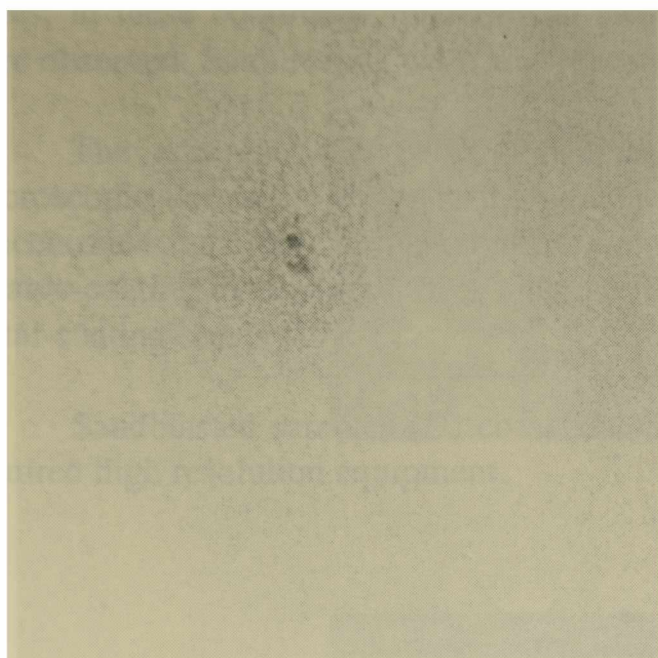
Table I

Identification of tested samples and percentual adhesion loss

Sample	Heat Treatment	Surface Treatment	Adhesion Loss %	
			Salt Spray	Immersion
A	No	Polished G-400	33	13.30
B	Quenched	Polished G-400	37	7.40
C	Annealed	Polished G-400	38	10.30
D	No	Sandblasted	---	>83.30



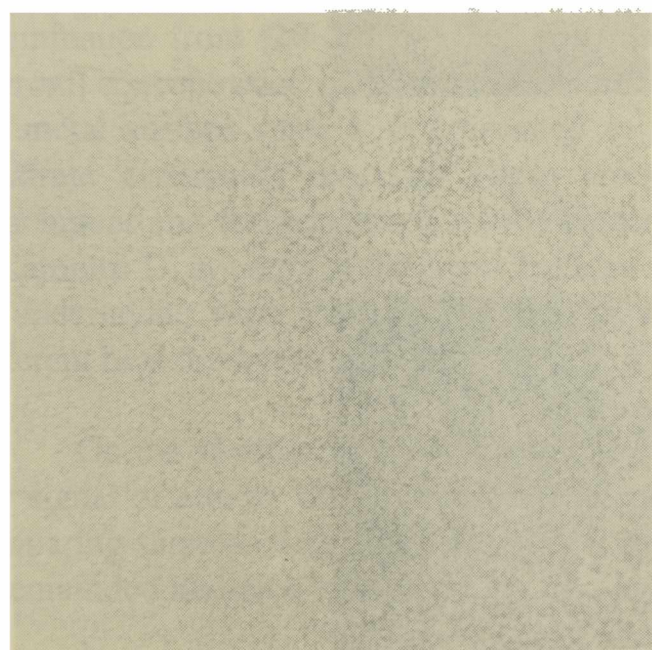
After 1200 hour exposure, the results made evident a highly different behaviour (**Fig. 4**) among the samples. Thus, sandblasted ones (D) only exhibited corrosion products in the coating intrinsic failed area, whereas on the polished ones (A) the corrosion process took place not only at the base of the film defect but also in its surrounding areas. On the other hand, those which have been submitted to heat treatment did not show significant differences. Nevertheless, quenched samples (B) displayed the above mentioned two regions; one of them with strong adhesion loss, high corrosion attack and cracked sites on the coating; and the other, in the middle of the sample, showed satisfactory adhesion and smaller corrosion.



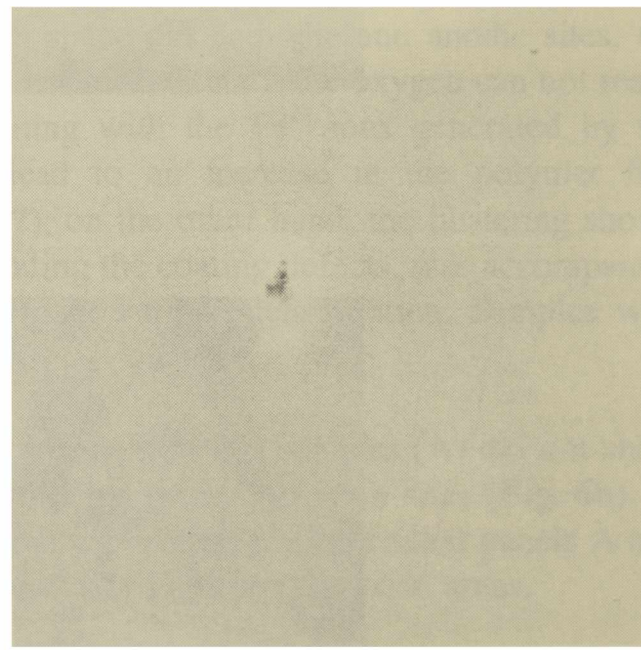
sample A



sample B



sample C



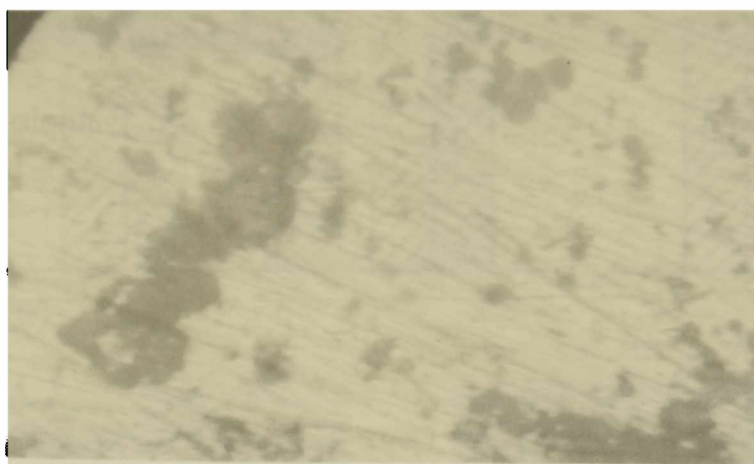
sample D

Fig. 4.- Photographies after 1200 h exposure in salt spray cabinet.

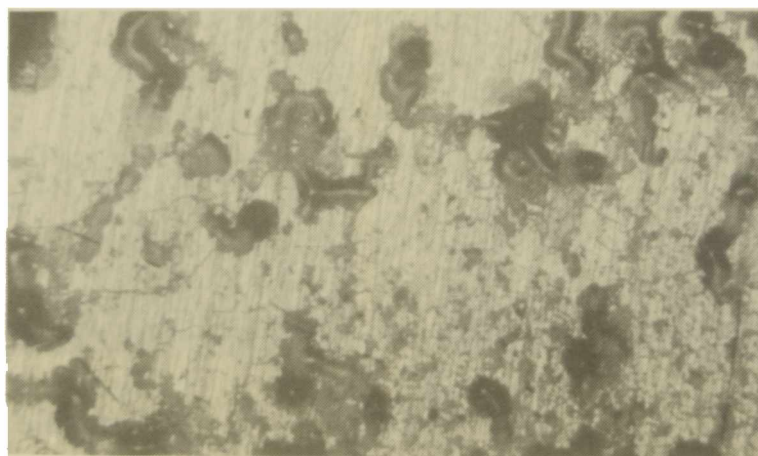
In addition to the macroscopic analysis, all polished samples were studied with an optical microscope (**Fig. 5**). Areas with great adhesion exhibited a network of filiform corrosion ways, which converged into areas where the corrosion attack was marked (**Fig. 5a**); instead of this, in no adherent regions this type of corrosion was not normally found and such areas were more spaced out; disconnected, but bigger (**Fig. 5b**). Both types of performance were independent of the heat treatment; **Fig. 5c** shows the transition zone.



a



b



c

Fig. 5.- Microographies of polished samples; a) high adhesion area, 300 X; b) no adherent area, 300 X; c) transition area, 75 X.

As adhesion strength is heterogeneous along the metal/organic coating interface [17], the electrolyte reaching this interface can diffuse laterally breaking the weak metal-coating bonds; thus, preferential ways forming an interfacial network were created. There, small corrosion zones but none delaminated area were found. On the other hand, a poor adhesion allows the electrolyte to diffuse easier causing the spacing out among anodic and cathodic

zones; in these conditions, underlaying steel "crevice corrosion" but none diffusional ways were observed. Such results were also reported by other authors [18].

The adhesion role is to avoid that an interfacial aqueous layer and, therefore, macroscopic corrosion areas on the metallic substrate be developed. This layer, being more concentrated than the external solution, promotes not only the water permeation through the organic coating by osmotic effect but also the coating swelling as well as the breaking of the metal-coating bonds [19].

Sandblasted samples (D) could not be microscopically studied due to the lack of the required high resolution equipment.

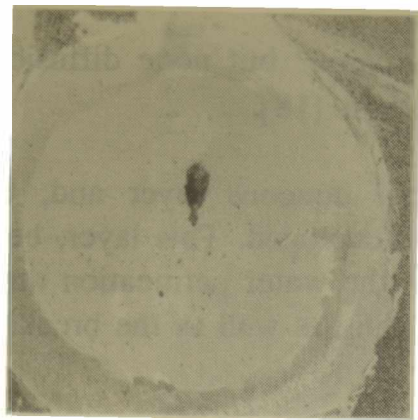
Electrochemical test

After 2100 hours immersion, the visual inspection of polished samples (A) allowed to observe that the corrosion process was localized at the base of the artificially scribed areas, but with significant coating delamination around them. The absence of corrosion on delaminated zones indicated that these behave as cathodic ones, whereas the metal dissolution took place only on the bare steel (**Fig. 6a**). In this way, the increasing OH^- concentration (due to the oxygen reduction reaction) could break the metal-coating bonds, making to move forward the delamination front [20-22]. As the blister formation space out cathodic and anodic sites, the hydroxyl concentration increased outside the blister, because within it the oxygen can not reach the metal surface since it is consumed in reactioning with the Fe^{2+} ions generated by the substrate dissolution reaction. These processes lead to an increase in the polymer film detachment and further growth of the blister (**Fig. 7**); on the other hand, the blistering shown by samples D, not only at the edges but also surrounding the coating defects, was accompanied by underlaying steel corrosion as well as an important varnish delamination. Samples with different heat treatment behaved like those of type A.

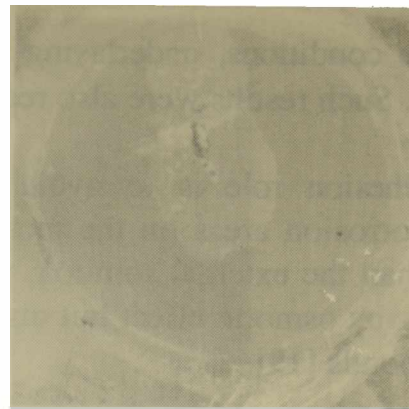
On the steel/intact chlorinated rubber film systems, polished samples (A) did not show any signal of attack, while sandblasted (D) ones exhibited some corrosion sites (**Fig. 6b**). In comparing samples with and without heat treatment it was observed that coated panels A and C remained inalterated (unattacked), but quenched ones (B) displayed corroded areas.

On the other hand, neither during nor after the electrochemical test filiform corrosion was observed. Some surface differences between samples submitted to salt spray or electrochemical tests were attributed to a different protective behaviour of the chlorinated rubber varnish when it was exposed to continuous contact with an aqueous solution in either liquid or vapour phase.

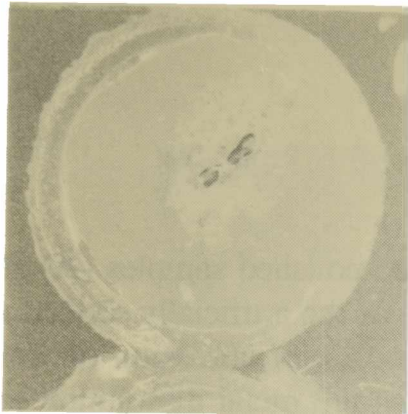
For the first 20 days immersion, the intact chlorinated rubber film showed an almost purely capacitive impedance response with the phase angle close to -90° . This fact indicates that coatings seem to be intact and have null or little apparent porosity [23] with null or small attack. Later on, in order to simulate the performance of damaged coatings, these were marked with a sharp tool. **Fig. 8** shows the impedance diagram in the complex plane for several steel/scribed coating/ artificial sea water systems at increasing immersion times.



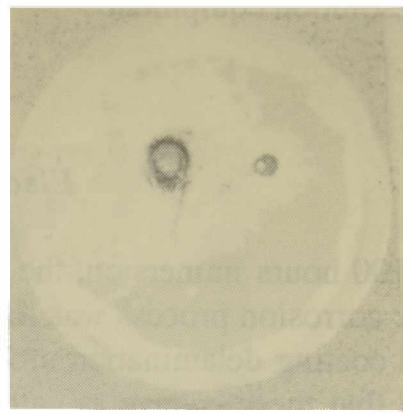
sample A



sample B

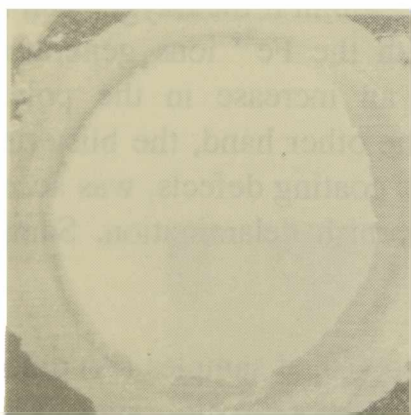


sample C

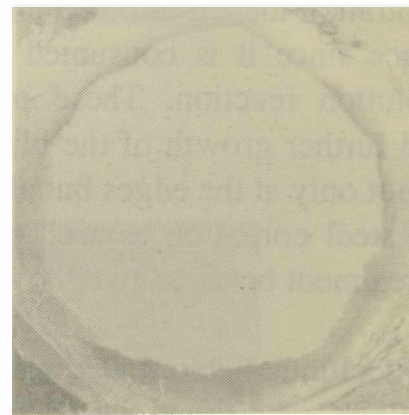


sample D

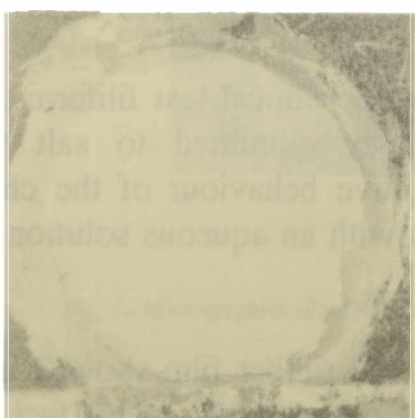
a



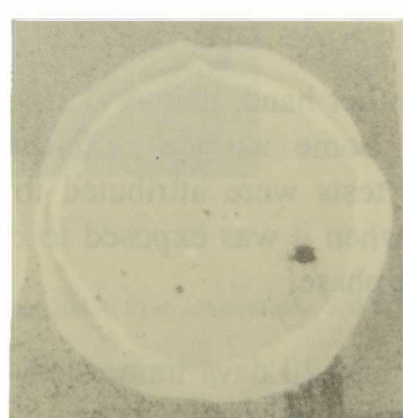
sample A



sample B



sample C



sample D

b

Fig. 6.- Photographs after immersion 2100 h in artificial sea water; a) scribed samples; b) unscribed samples.

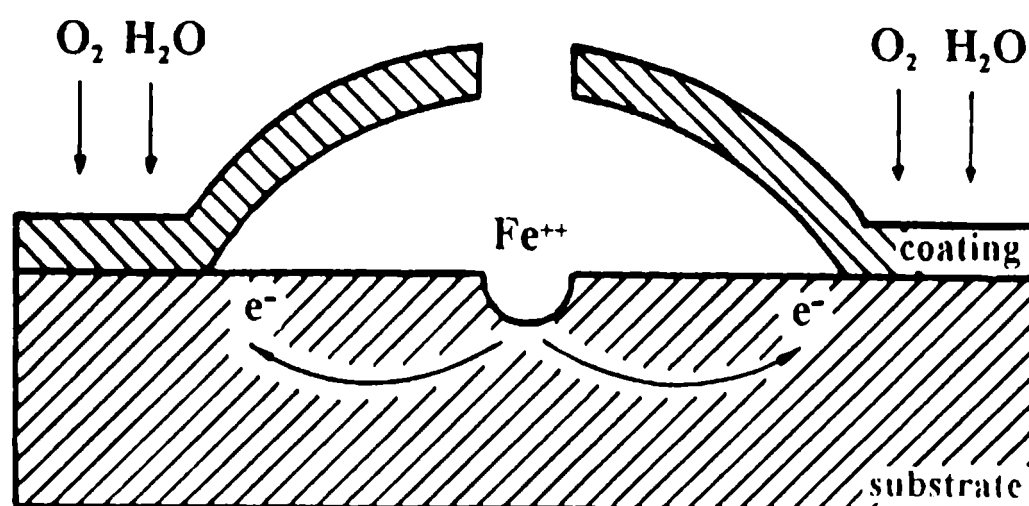


Fig. 7.- Blistering in a faulty coating.

The time constant corresponding to the coating ionic resistance (R_m) and dielectric capacitance (C_m) could not be obtained because of the equipment limitation in the high frequency range. Therefore, the impedance data describe a semi-circumference with one time constant. The equivalent circuit used for the fitting procedure (**Fig. 8a**) is a combination of a resistance (R_1) in series with a parallel arrangement formed by the resistance (R_2) and a constant phase element (Q), which was assumed to simulate a capacitive behaviour, since the exponent value $\Psi \rightarrow 1$ [24].

As R_1 was very much higher than the electrolyte resistance ($R_s \approx 10-12 \Omega$), the obtained values were attributed to the sum of a resistive contribution due not only to a thin residual organic attached to the steel substrate at the base of the artificial defect but essentially also to the barrier effect afforded by the soluble corrosion products accumulated in such a defect. The validity of this assumption is supported by the fact that the rust removal from the defects of samples D (at 87 days immersion) caused both the coated steel impedance decreasing (**Fig. 8d**) and the corrosion potential (**Fig. 9d**) movement towards more active values (similar to those of the bare steel in artificial sea water) [25]. It is important to remark that the steel corrosion took place only at the edges of the blister.

Resistance R_2 (**Fig 9b**) was attributed to the charge transfer process caused by the steel substrate dissolution (corrosion) reaction, whereas the capacitive (C) component values (**Fig. 9c**) allow to assume that these are strongly influenced by the electrochemical double layer ones.

The agreement arising from comparison among R_1 , R_2 and C (**Fig. 9a-c**) with the corrosion potential ones (**Fig. 9d**) suggests that the corrosion behaviour of all samples was almost the same. Likewise, the stability observed for samples A, B and C indicates that the electrochemically active areas located at the base of the coating defects did not change throughout the testing period. These results were also in agreement with the visual assessment. Concerning to sample D, the initial movement of E_{corr} towards more noble values indicates a decrease of the steel active area because of the corrosion products gathering into the varnish film defect. This last, also explains the greater barrier effect and smaller corrosion rates (higher R_1 and R_2 values, respectively) as well as the capacitance decreases, since these parameters are direct (C) and inversely (R_1 and R_2) related with such area. The subsequent stability, until the

corrosion products were removed, was obtained with R_2 values similar to those of the remainder samples. However, it must be taken into account that the corrosion process on sample D involves a greater electrochemically active area, generated by the significant coating delamination. This could be explained assuming that the resistance decrease (associated with an active area increase) was compensated by an increase on the ohmic resistance due to the accumulation of corrosion products in these areas.

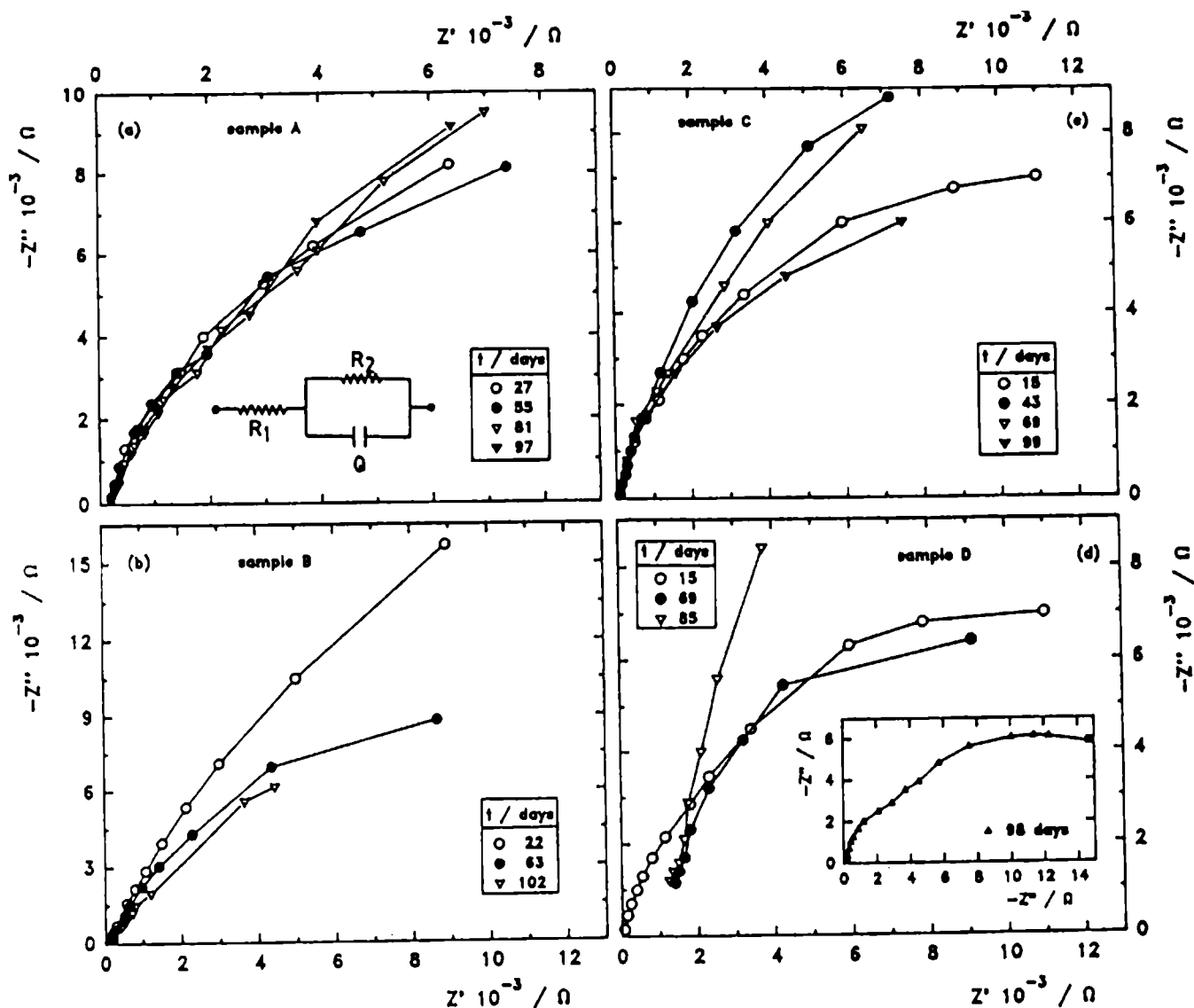


Fig. 8.- Equivalent circuit and impedance diagram in the complex plane for several steel/scribed coating/artificial sea water systems at increasing immersion times.

CONCLUSIONS

Based on the whole tests performed it can be inferred that, for the carbon steel/chlorinated rubber varnish system analyzed, the adhesion grade before the exposure to aggressive aqueous environments depends directly on the substrate surface roughness. Thereby, as the last one increases the number of active sites and consequently the bonding effective surface also increases. However, it must be emphasized that the adhesion strength depends not only on the metal/coating system but also on the environment characteristics. This was proved by the different performance observed after exposure to the salt spray or sea water immersion tests. Therefore, high dry adhesion values not always guarantee a good system behaviour in service but other properties of the film must also be considered.

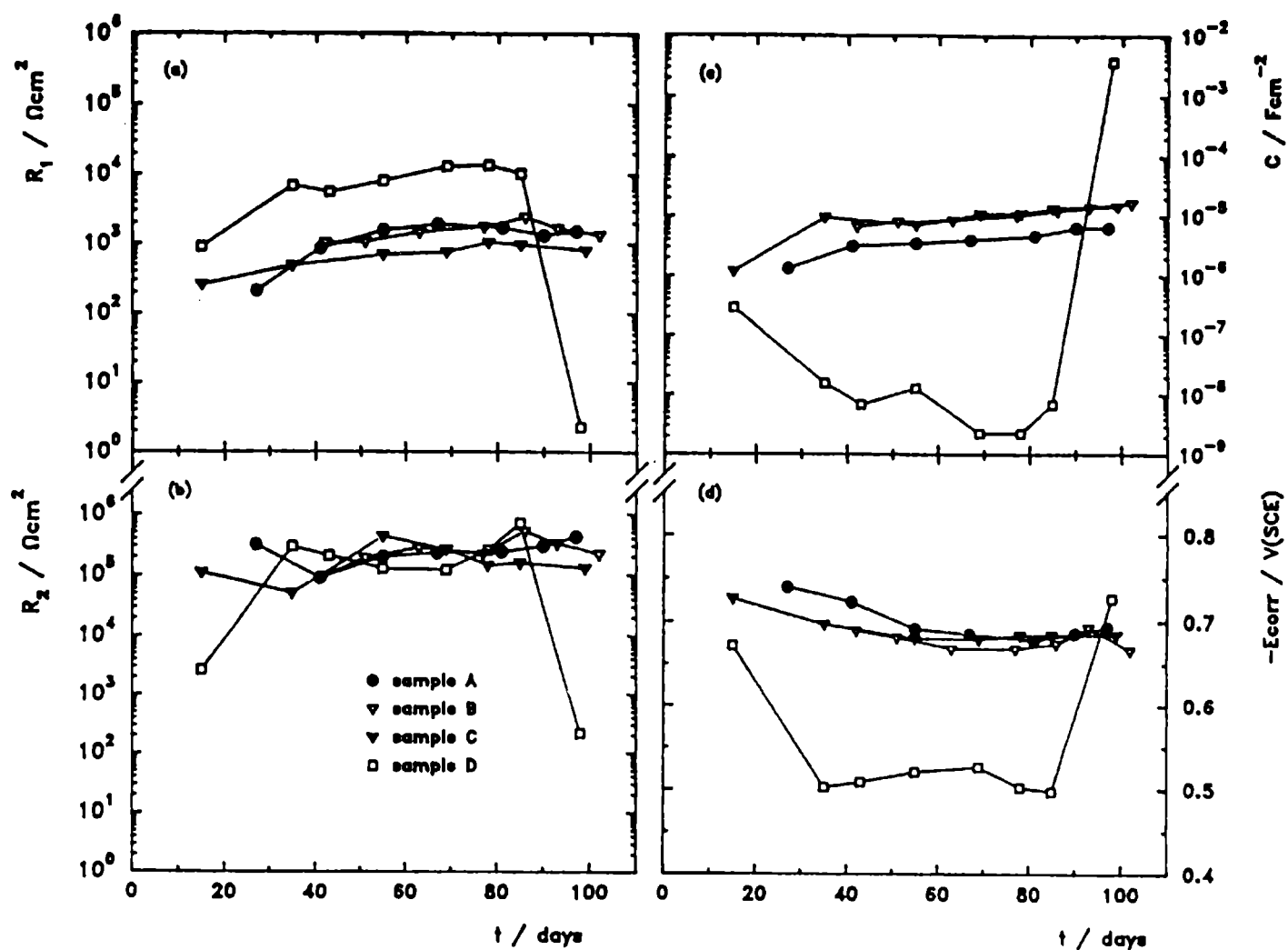


Fig. 9.- R_1 , R_2 , C , and E_{corr} for several steel/scribed coating/artificial sea water systems at increasing immersion times.

The direct relationship between adhesion loss and corrosion resistance was maintained in all cases. After immersion, those samples with lower adhesion loss showed a minimum corrosion level.

The preliminary study on the surface morphology and structure has shown no relevant effect on the coating adhesion nor on the corrosion resistance; in spite of this, the martensitic steel structure (B) showed the poorer adhesion strength and the worst behaviour in the salt spray cabinet test.

ACKNOWLEDGEMENTS

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

REFERENCES

- [1] A. Rahmel. and W. Scwenk, *Korrosion und Korrosionsschutz Vom Stählen*, Verlag Chemie, Weinheim, 87 (1977).

- [2] H.H. Uhlig and R.W. Revie, *Corrosion and Corrosion Control*, Wiley-Interscience, New York, p 90, 165 and 250 (1985).
- [3] G. Reinhard., *Prog. Org. Coatings*, **15**, 125 (1987).
- [4] E.R. Houwink, *Adhesion and Adhesives*, 1, Ed. Elsevier, New York (1965).
- [5] W.A. Zisman, *Adhesion and Cohesion*, De. P. Weiss, Elsevier, Amsterdam, 176 (1962).
- [6] W.A. Zisman, *Ind. Eng. Chem.*, **55**(10), 19 (1963).
- [7] R.R. Wiggle and A.G. Smith, *J. Paint Technol.*, **40**, 174 (1968).
- [8] H. Leidheiser Jr., *Croat. Chem. Acta*, **53**, 197 (1980).
- [9] P. Walker, *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, **65**, 415 (1982).
- [10] A.H. Walker, *Plaste Kautsch*, **17**, 600 (1970).
- [11] W. Machu, *Maschinenmarkt (Würzburg)*, **84**, 462 (1978).
- [12] P.L. Bonora and F. Deflorian, *Pitture e Vernici*, **9**, 5 (1993).
- [13] D.M. James, *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, **43**, 391 (1960).
- [14] P.J. Gay, *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, **32**, 488 (1949).
- [15] P. Walker, *Off Dig.*, **37**, 1561 (1965).
- [16] B.A. Bouckamp, Report CT88/265/128, CT89/214/128, University of Twente, Netherland, May 1989.
- [17] S.M. Pommersheim, *Prog. Org. Coatings*, **25**, 23 (1994).
- [18] K.R. Gowers and J.D. Scantlebury, *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, **3**, 64 (1987).
- [19] W. Funke and H. Haagen, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **17**, 50 (1978).
- [20] R.A. Iezzi, *Corrosion-NACE*, **37**(1), 29 (1981).
- [21] H. Leidheiser Jr., *J. Adhesion Sci. Technol.*, **1**, 79 (1987).
- [22] J.W. Watts, *J. Adhesion*, **31**, 73 (1989).
- [23] B.S. Skerry and D.A. Eden, *Prog. Org. Coatings*, **15**, 267 (1987).
- [24] J. Ross Macdonald, in *Impedance Spectroscopy*, J. Wiley-Interscience (Ed.), New York, (1987).
- [25] B.J. Hepburn, K.R Gowers and J.D. Scantlebury, *Br. Corrosion J.*, **21**(2), 105 (1986).

EFFECT OF SODIUM DODECYL SULFATE SURFACTANT CONCENTRATION IN SOME PROPERTIES OF CARBOXYLATED ACRYLIC LATICES

*EFEECTO DE LA CONCENTRACION DEL SURFACTANTE DODECIL
SULFATO DE SODIO SOBRE ALGUNAS PROPIEDADES DE
LATICES ACRILICOS CARBOXILADOS*

J.I. Amalvy¹

SUMMARY

The effects of amount of surfactant sodium dodecyl sulfate in the synthesis of carboxylated acrylic latices prepared by semicontinuous emulsion polymerization method were investigated. The properties considered were particle size and colloidal stability by addition of sodium chloride solution, on the latex system; and water sorption, tensile strength at break and elongation, on latex films.

It was found that the surfactant concentration had an important effect on the above mentioned properties. The particle size decreases with increasing surfactant concentration, and the colloidal stability has a maximum value. the critical coagulation concentration values found in this work, seems to indicate an additional stabilization of latex particles, due to a steric factor.

The water uptake and the mechanical behaviour of latex films are affected considerably when SDS concentration rises up.

In conclusion, depending on the final use of the latex, there is an optimum surfactant concentration for which the properties are the appropriate.

Keywords: latex properties, SDS surfactant, latex film properties.

¹ Miembro de la Carrera del Investigador de la CIC

INTRODUCTION

Emulsion polymer is the most important component of a paint and it determines final product properties. In high gloss pigmented finishes, for example, it is desirable a emulsion with a very small particle size. In emulsion polymerization, the actual size of the particle is generally controlled by the surfactant concentration. To obtain smaller particles, higher surfactant concentrations should be used. However, higher concentrations of surfactant in the emulsion give highly water sensitive films.

Surfactants concentration during synthesis plays, in addition, a significant role in the colloidal properties (such as chemical stability) and in the film properties (such as adhesion, permeability, reemulsification, and other physical characteristics).

The global effect of surfactant in emulsion polymerization and latex properties is known. However, there are a number of items that preclude the direct comparison between different latices. For example, commercial surfactants are mostly mixtures of homologs and the presence of additives and the polarity of water-soluble functionalized comonomers could change the final adsorption properties of the surfactant on the surfaces of the polymer particles. Consequently, comparison between different latex systems not even will be confiable.

In water based coatings the presence of hydrophilic surfactants in the dry film can facilitate the passage of water through the film and, consequently, water uptake rates are commonly 5 or 6 times higher than in conventional paints.

The addition of a few per cent of an acid monomer (methacrylic acid in this case) during the synthesis improves the freeze-thaw and mechanical stability of the product. The presence of acid groups also produces a decrease in the water uptake of the film [1], modifies the tensile strength of film [2], enhances adhesion and increases the critical pigment volume concentration (CPVC) value [3]. Extensive practical testing is required to determine the lowest surfactant concentration that will give acceptable results both in emulsion and after film forming.

The present work, which is part of a research program on the study of properties of synthetic latices, deals with the surfactant concentration effect of sodium dodecyl sulfate in the methyl methacrylate/ethyl acrylate (24.5%/73.5%) latex system functionalized with methacrylic acid (2%) with increasing amount of surfactant sodium dodecyl sulfate.

EXPERIMENTAL

Latices preparation

Technical grade monomers were used in this research as received. Methyl methacrylate (MMA), ethyl acrylate (EA) and methacrylic acid (MAA) contained hydroquinone monomethyl ether as stabilisation agent. The emulsifier sodium dodecyl sulfate (SDS) and the initiator potassium persulfate (KPS) were of analytical grade and used without further purification. Doubly distilled water (DDW) from KMnO_4 NaOH solution. All Pyrex apparatus was used throughout the experimental work.

Polymerization were carried out using a separable reactor composed of a conical-based cylindrical glass vessel (capacity 0.47 dm³) with thermostatic jacket and sampling utility, and a five-necked cap. The cap was fitted with a reflux condenser, a stirrer, a thermocouple and two inlets for inert gas (nitrogen) and the emulsion feed. The list of components, is given in **Table I**. The feeding was performed with a calibrated pump at 1 ml/min. The agitation speed was about 250 rpm. The SDS concentration was varied from 0.79 to 3.16 g/100 ml of water (nominally 1% to 4% on total monomers). The reactor was charged with the initial components and the initiator solution was introduced, after 10 min of reaction where seed of latex particle were formed, the emulsion feed was started. The solid content of latices was about 44%.

TABLE I

Components used to prepare the latex (all quantity in grams).

components	initial charge	feed
ethyl acrylate	100.00	---
methyl methacrylate	9.34	23.99
K ₂ S ₂ O ₈	0.82	---
sodium dodecyl sulfate	variable	variable
double distilled water	131.30	32.05
methacrylic acid	---	2.72

Latex particle sizes were determined by DLS with a Brokhaven Instrument, using laser radiation of 663 nm of wavelength.

pH and particle size values of latices prepared in this research are summarized in **Table II**.

TABLE II

Properties of studied latices

latex	pH	particle size (nm)
1 % SDS	2.80	110
2 % SDS	2.87	88
3 % SDS	2.87	85
4 % SDS	3.16	80

Colloidal stability experiments

The stability of latices were assessed by measuring the time dependency on the turbidity (τ).

In a typical coagulation experiment, 2.4 ml of the latex dispersion with an approximate number of 10¹⁰ particles per ml, were put into a 10 mm pathway cell, 0.6 ml of a given

electrolyte solution were added and mixed. The turbidity variation with time was followed at intervals of 2 sec, with a spectrophotometer Pharmacia LKB - Ultrospec III at a wavelength of 420 nm. The experiments were performed at room temperature.

Water sorption experiments

To obtain the sorption data, latex films were prepared extending the required amount of latex on a PE substrate and air-dried at room temperature. Films were carefully removed and circular samples were prepared using a circular cutter of 2.2 cm of diameter and placed in a dessicator. Thicknesses of samples were measured using an Elcometer 300 instrument, together with a metal plate used as the base. The pre-weighed dry films were immersed in a water bath at 30 °C from 15 min to 14 days. At variable intervals and after careful blotting off the surface liquid with paper, the samples were weighed as quickly as possible.

Mechanical measurements

Films for elongation and tensile strength determination were prepared applying the required amount of latex on glass substrate and air-dried at room temperature. The dimensions of films for test were those corresponding to Type IV specimen, according to the ASTM D 638 - 77a. The tests were performed on a Instron TMSM 155 testing machine with full-scale load sensitivities of 2 - 5 Kg and a longitudinal speed of testing of 50 mm/min. Thicknesses of specimen were measured in the middle and in the extremes. Triplicate tests were performed in each case. All tests were made at room temperature (22 - 23 °C) and 74 % of relative humidity. Buchholz hardness were performed according to DIN 53.153.

RESULTS AND DISCUSSION

Emulsion polymerizations with concentrations lower than 1 % of SDS (0.5 and 0.75%), gave considerable amount of coagulum at the beginning of the reaction. This fact should be due to a difference of the rate at which the polymer/water interfacial area increases respect to the rate at which emulsifier molecules are adsorbed onto the polymer surface. The surfactant molecules concentration, in the solution is insufficient to maintain a saturated monolayer of adsorbed emulsifier on the particle surface continuously and the growing particles become colloiddally unstable and coagulate [4].

Particle size

In polymerization of acrylic monomers, from the work Snuparek et al.[5-8] it appears that the particle number and hence the size, is controlled mainly by the original emulsifier concentration in the reactor, and the amount added continuously do not increase significantly the particle number. Chern and Hsu [9] found recently that the concentration of SDS in the initial reactor charge is the most important variable in determining the particle size in the emulsion copolymerization of MMA and butyl acrylate.

The particle size of latices decreases with SDS concentration, as shown in Fig. 1. The diameter of particles decreases rapidly with increasing surfactant level but when the SDS concentration is higher than 2 % the particle size remains almost constant. The latex size decreases with increasing surfactant level because larger surface areas between the continuous and dispersed phases protected by the adsorbed surfactant become possible as the surfactant concentration increases. At relatively low surfactant concentrations (i.e. less than 1 % of SDS), the repulsion between the surfaces of the films that ensures the stability of the emulsion is relatively small because the surface is not completely covered with the surfactant. Coalescence of particles, therefore, occurs as observed experimentally. When the ionic surfactant concentration increases, the surface can be completely covered with molecules of surfactant, but the ionic strength in the continuous phase becomes also large and this shields the electric field. As a result, the repulsion between the surfaces of the particles decreases and this favors their coalescence and the particle size almost remains constant.

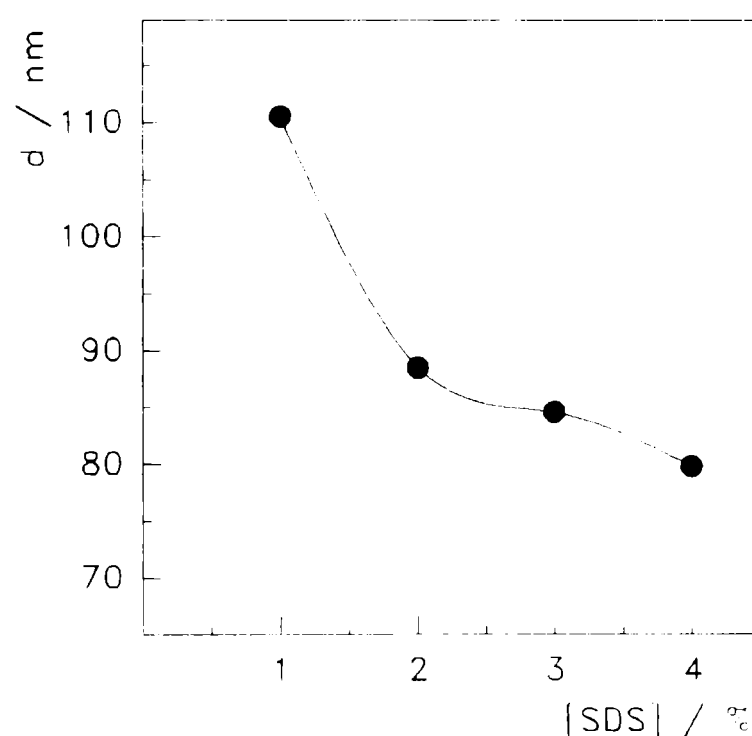


Fig. 1.- Relationship between the particle size of latices and the surfactant concentration.

Colloidal stability results

Functionalized acrylic latices with anionic surfactants, are electrostatically stabilized colloidal systems. Repulsion forces between particles are responsible for their stability. In the absence of repulsion forces, every collision of two particles results in coagulation, but in the presence of the above mentioned electrostatic repulsion forces, the rate of coagulation decreases by a factor of $1/W$, where W is the stability ratio, since not all particle collisions lead to coagulation. The particle stability increases as the value of W increases (the repulsion forces increase). The presence of an electrolyte of concentration C can modify this repulsion forces, conducting to coagulation.

With several approximations, a linear relationship between $\log W$ and $\log C$ could be obtained [10]:

$$\log W = -k' \cdot \log C + \log k'' \quad (1)$$

where k' and k'' are constants.

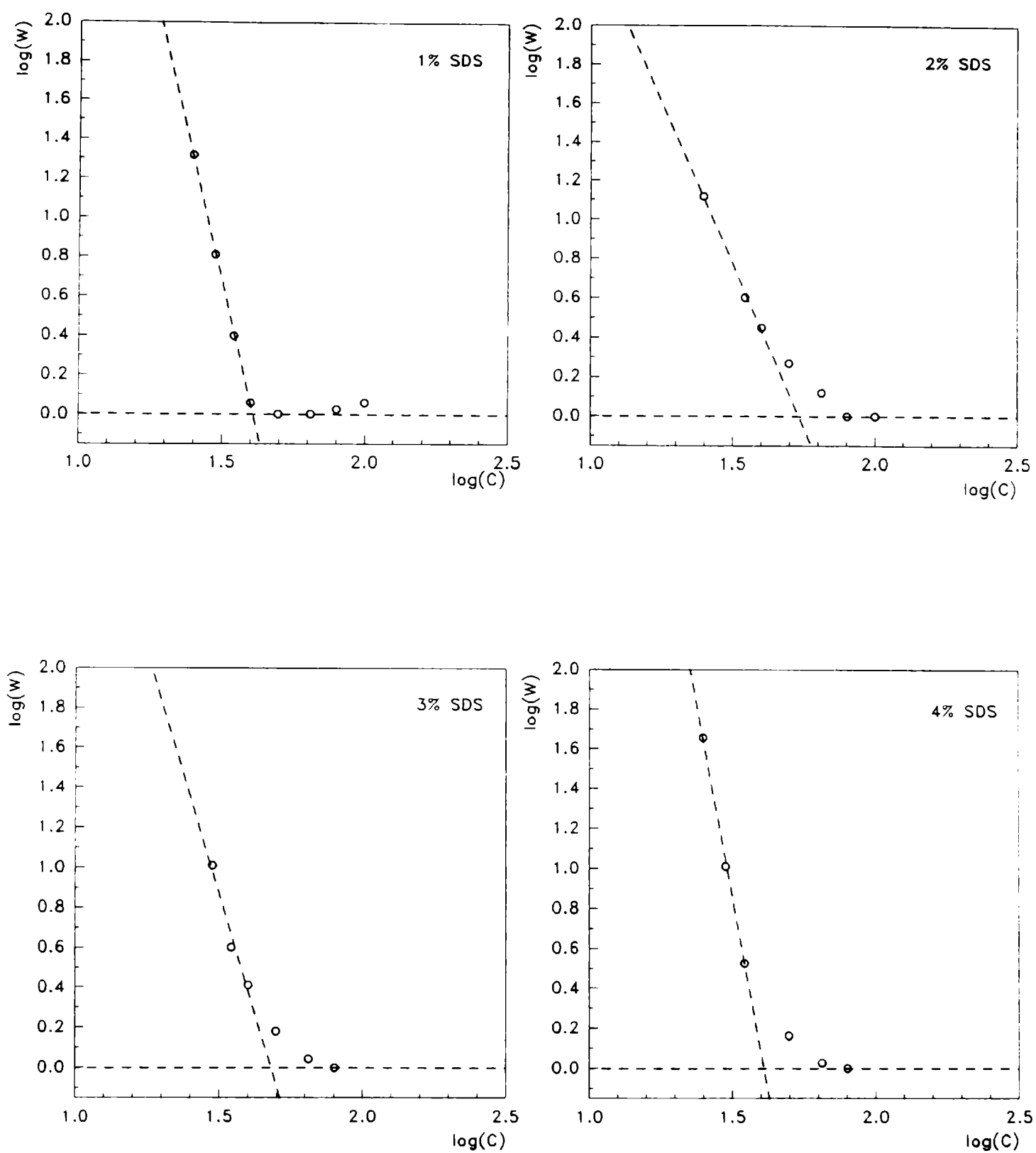


Fig. 2.- Plots of stability factor versus NaCl concentration for latex with different amount of SDS.

The stability factor W is defined as:

$$W = \frac{\left(\frac{d\tau}{dt}\right)_f}{\left(\frac{d\tau}{dt}\right)_s} \quad (2)$$

where f and s mean “fast” and “slow” coagulation, respectively.

The stability factor can be obtained as the ratio of two initial slopes of turbidity versus time [11] corresponding to slow and fast coagulation.

The turbidity data from experiments were fit with a second-degree polynomial, adjusting b and c coefficients,

$$\tau = \tau_0 + b \cdot t + c \cdot t^2 \quad (3)$$

where τ_0 is the turbidity of a solution sample diluted with water, instead of the electrolyte solution.

The electrolyte concentration at which W becomes equal to 1 is called the critical coagulation concentration (*c.c.c.*). The *c.c.c.* is defined as the concentration of added electrolyte just sufficient to bring about diffusion-controlled, rapid coagulation [12].

Fig. 2 shows the stability curves of latices with 1% to 4% of SDS for a 1:1 electrolyte (NaCl). The linear relationship expected from Eq. (5) and required by the DLVO theory is confirmed in all cases, because the correlation coefficients were higher than 0.99. The *c.c.c.* values of NaCl as electrolyte, were calculated and are shown in **Fig. 3** for the four latices.

The value of *c.c.c.* found in all cases are higher than the typical ones of many colloidal system having *c.c.c.*'s lower than 150 mM, but lower than polymeric surfactant having *c.c.c.* values about 1200 mM. [13].

From the figure, it can be seen that latex with 2% SDS presents the higher *c.c.c.* value. Ottewill and Shaw [14] found a significant correlation between the critical concentration of coagulation and the charge density. A decrease in particle size should be accompanied by an increase in surface charge and, therefore, of the latex stability. But as SDS is an anionic surfactant that promotes electrostatic stabilization of the latex particles, higher values of SDS concentrations, causes an increment in the ionic strength and then a decrease of the double-layer thickness, that has a significant effect on the stability, leading to a premature flocculation.

The increase of *c.c.c.* (and therefore, the stability of latices) from 1 to 2 % SDS should be due therefore to an increase of the surface potential, and the further unstabilization due to an increase of ionic strength of the solution phase which reduces the range of electrostatic interaction forces.

The dependence of the *c.c.c.* with particle diameter can be given approximately by [15]:

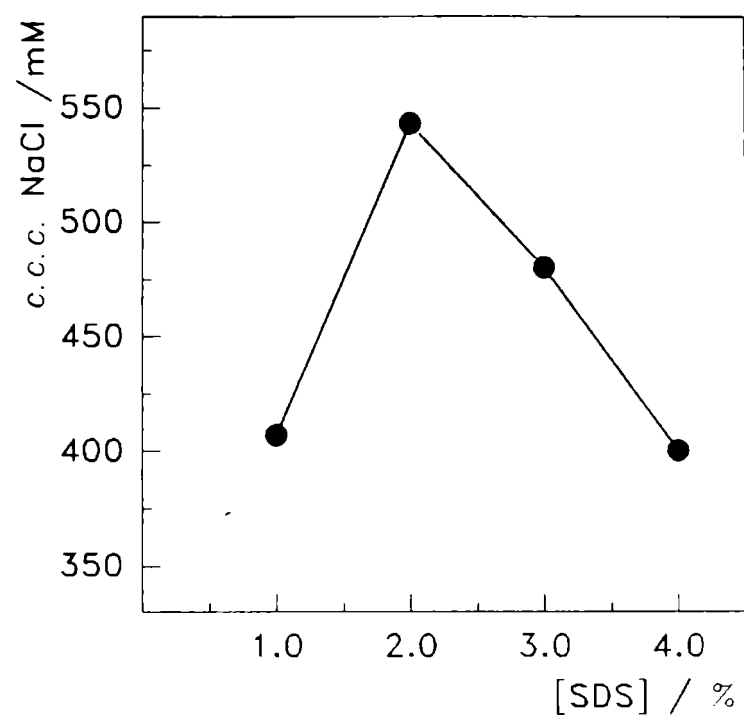


Fig. 3.- Dependence of critical coagulation concentration of NaCl upon SDS concentration.

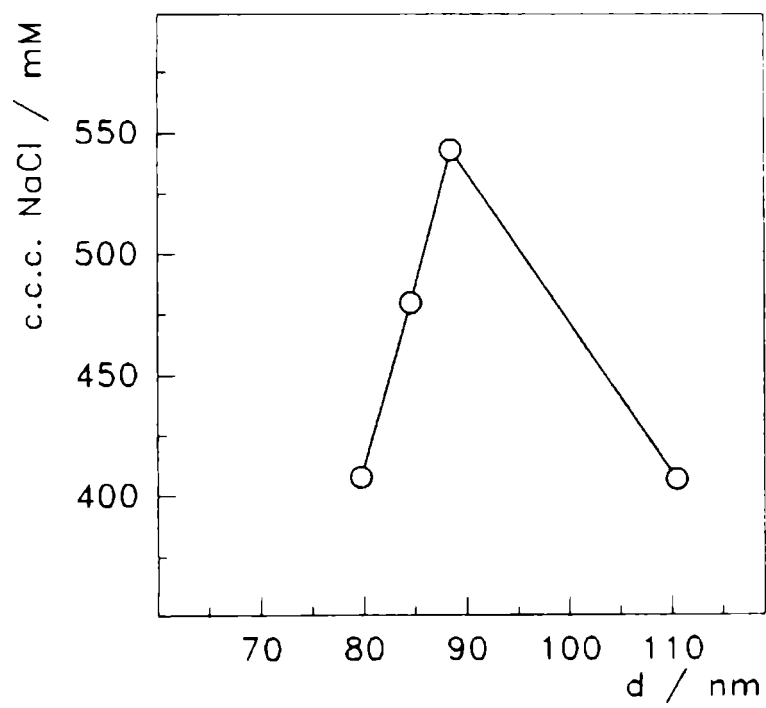


Fig. 4.- Relationship between c.c.c. and the particle size of latices.

$$c.c.c. = \frac{10^{-38}}{A^2 d^2 z^2} \cdot \ln \frac{1}{d^3 n_0} \quad (4)$$

where A is the Hamaker constant for the particles in the medium, z the valence of the counterion and n_0 the particles number per ml.

Fig. 4 shows the *c.c.c.* vs. d relationship and follows equation (4) and has a maximum corresponding to the latex with 2 % of SDS. The observed behaviour of *c.c.c.* with particle size is in agreement with results of Klyubin and Kruglova [15].

Fig. 5 shows the slope k' (see eq.1) which follows an inverse sequence, the latex with 2 % SDS has the lowest value.

The slope k' is given as a first approximation [10]:

$$-\frac{d \log W}{d \log C} = \frac{2.15 \times 10^7 a \gamma^2}{z^2} \quad (5)$$

where a is the particle radius, and

$$\gamma = \frac{[\exp(ze\psi_s / 2kT) - 1]}{[\exp(ze\psi_s / 2kT) + 1]} \quad (6)$$

with e as the fundamental electron charge and ψ_s the surface potential.

The initial decreases of slopes (from 1 to 2 % SDS), could be due principally to a decrease in the particle size (see eq. 5) and the further increase from 2 % to 4 % to an increase of the surface potential since the radius of the particles are almost the same.

As stated above the *c.c.c.* values are higher than typical colloidal system (ca. 150 mM). Due to the method of preparation of latices functionalized with MAA and added in the feed, it is believed that a layer of water soluble polymers exists on the surface of the particles. That layer enhances the colloidal stability of latices through a steric contribution. These results are in agreement with those of Tamai et al. [16] for the styrene/acrylic acid latex.

Water sorption results

The term sorption is used here to describe the initial penetration and dispersal of penetrant molecules (water in this case) into the polymer matrix. The term includes adsorption, absorption, incorporation into microvoids and cluster formation.

The water sorption of latices in the first stages of experiments are shown in **Fig. 6**, as porcentual weight increase vs. the normalized variable t/e^2 , where e is the mean thickness of

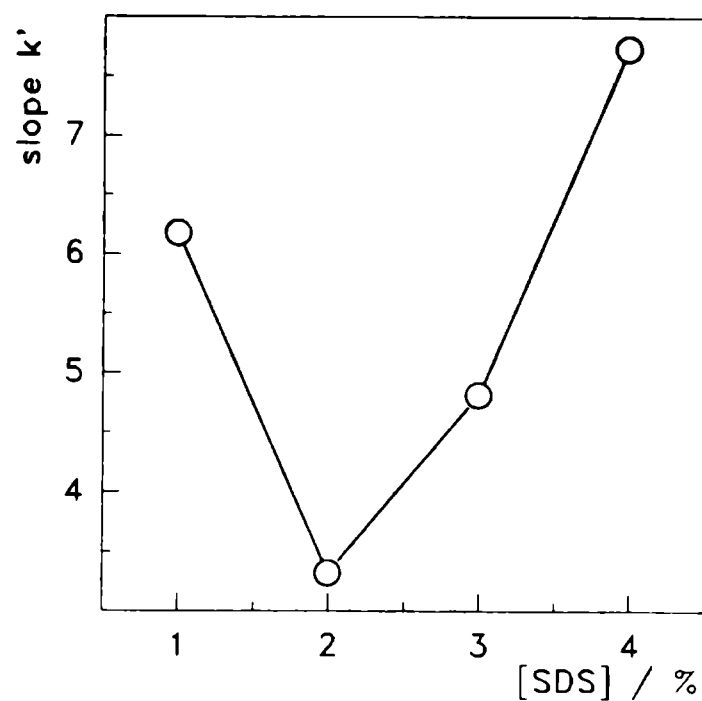


Fig. 5.- Slope k' dependence on SDS concentration.

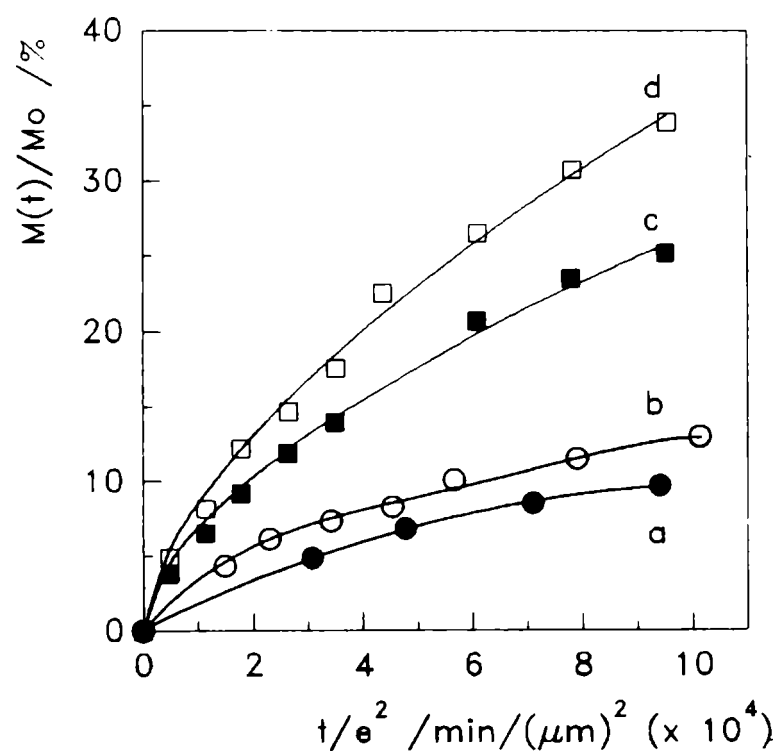


Fig. 6.- Initial water uptake of latex films with different amount of SDS ,a) 1%, b) 2%, c) 3% and d) 4% , vs. the the normalized variable t/e^2 . Continuous line is the fitted experimental data.

films. The sorption behaviour of the latices with low SDS concentration (1% and 2%) is similar and seems to follow the ideal Fick relation, proportional to $\sqrt{t}$, given by [17]:

$$M(t) \propto \sqrt{\frac{D \cdot t}{e^2}} \quad (7)$$

where $M(t)$ is the amount of water penetrant at time t and D is the diffusion coefficient.

The curves of water sorption of films with 3% and 4% of SDS, are sigmoid and indicate a non-Fickian behaviour [17].

The calculation of D from available equations [18] requires the uptake of water at equilibrium ($t \rightarrow \infty$). In this case it was impossible to obtain an accurate value, owing to degradation of the polymer latex film, as evidenced by a decrease of samples weight.

The sorption-time behaviour can be expressed by a more general relation of equation 7:

$$M(t) \propto k \cdot \left(\frac{t}{e^2} \right)^n \quad (8)$$

where k is a constant related to the diffusion coefficient and n can vary depending on the mode of diffusion. In the Fickian case $n = 0.5$.

The fitting curves of the experimental data are shown in Fig. 6. For latices with 1 % and 2 % of SDS, the n values found are, 0.56 and 0.52 respectively, which are close to the Fickian case and for latices with 3 % and 4 % the values found are 0.60 and 0.62 respectively, which correspond to the anomalous or non-Fickian sorption. In the first case the rate of diffusion of water molecules is much less than the polymer segment mobility. In the second case the water mobility and polymer segment relaxation rates are similar [19].

The k values found for the latices with 1 % and 2 % indicate that the diffusion coefficients would be rather similar to each other, while those of latex 3 % and 4 % would be higher than the former. Taking into account these facts it is possible to establish the following relation, $D_{1\%} \approx D_{2\%} \ll D_{3\%} < D_{4\%}$.

This result implies that the increase in the emulsifier amount leads to an increase in water sorption and a change in the sorption kinetics.

When the surfactant content in the latex film is not high, e.g., below 2 %, the increase in water sorption is relatively low.

The particle size of the latices has also been shown to influence the water uptake by the polymer films [20], the smaller the particles size the higher the water uptake. In this case the similar value found for the particle size (see above) probably would not play a significant role. The observed behaviour would be a complex result of several factors, but the most important should be the incompatibility of the ionic surfactant SDS with polymer, giving an open structure where water can find a natural path to diffuse.

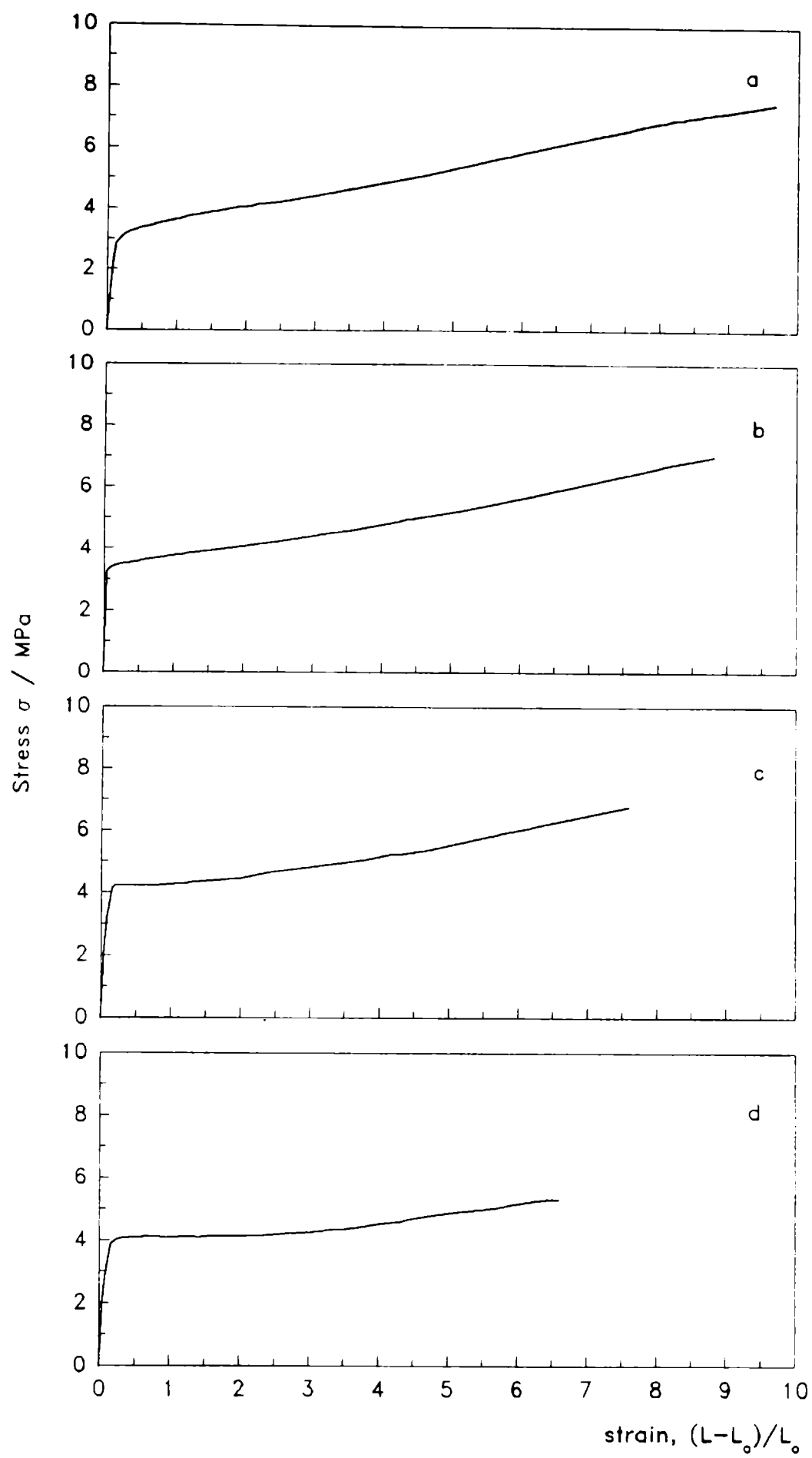


Fig. 7.- Stress - strain relationships for film lattices with a) 1%, b) 2%, c) 3% and d) 4% of SDS.

Mechanical behaviour

All latex films studied displayed, at the experimental conditions of tests, ductile failure as expected by the low glass transition temperatures of terpolymer ($\approx 3^{\circ}\text{C}$) compared with the temperature of experiments ($22 - 23^{\circ}\text{C}$).

The stress-strain curves (**Fig. 7**), present a behaviour between an elastomeric and a hard ductile material. The films became slightly hard as the SDS increased. For 1 and 2 % of SDS, there are not definite yield point (point of zero slope). However for 3 % and 4 % a smooth yield point is observed. The mechanical strength drawn from the tensile test of the free latices films is shown in **Fig. 8**. With increasing amount of SDS, the tensile strength and the percentage elongation at break decrease. These facts are according to the increase of the Buchholz hardness values found for the latices, 31.9, 35.3, 35.7 and 36.2 for 1 %, 2 %, 3 % and 4 % respectively.

Several factors should be taken into account to correlate mechanical properties with latex characteristics.

Because of the nature of emulsion polymerization, all latices contain residual salts from the initiator which, together the presence of SDS (an ionic surfactant) weaken the secondary bonds (dipole-dipole, induction, dispersion and hydrogen bond) holding the polymer molecules to one another, with consequent loss in film homogeneity, giving thus an open structure. Under the stretching action voids are originated in these weak regions, the coalescence of the voids results in cracks and catastrophic failures. The increase of SDS amount rises the number of voids and favors the cracks formation, then a lower tensile strength is necessary to fracture the film.

The latex particle size also affects the film formation. Higher film uniformity in the case of films resulting from large particle size latices as compared with the small particle size latices are obtained. In this case latex containing 1 % of SDS, with the higher particles size, should give a higher film uniformity and the film can respond to stress applied more efficiently.

From Fig.8, it can be seen that the transition of SDS concentration from 2 % to 3 % is critical and the mechanical properties change drastically.

CONCLUSIONS

In this work the effect of the amount of surfactant on colloidal and film properties of carboxylated acrylic latices, were investigated. The following conclusions were obtained.

1. It was found that the surfactant concentration had an important effect on both cases.
2. The particle size decreases with increasing surfactant concentration, and the colloidal stability has a maximum at 2% of SDS. The relatively high value of c.c.c for NaCl found for the studied latices, seems to indicate an additional stabilization of latex particles, due to a steric factor.

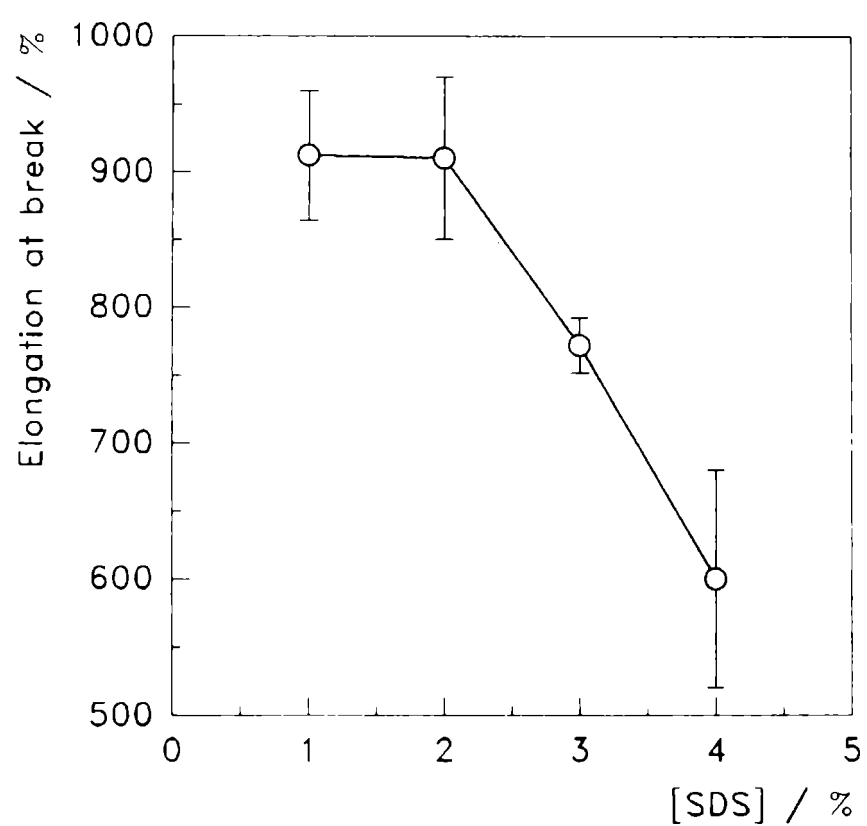
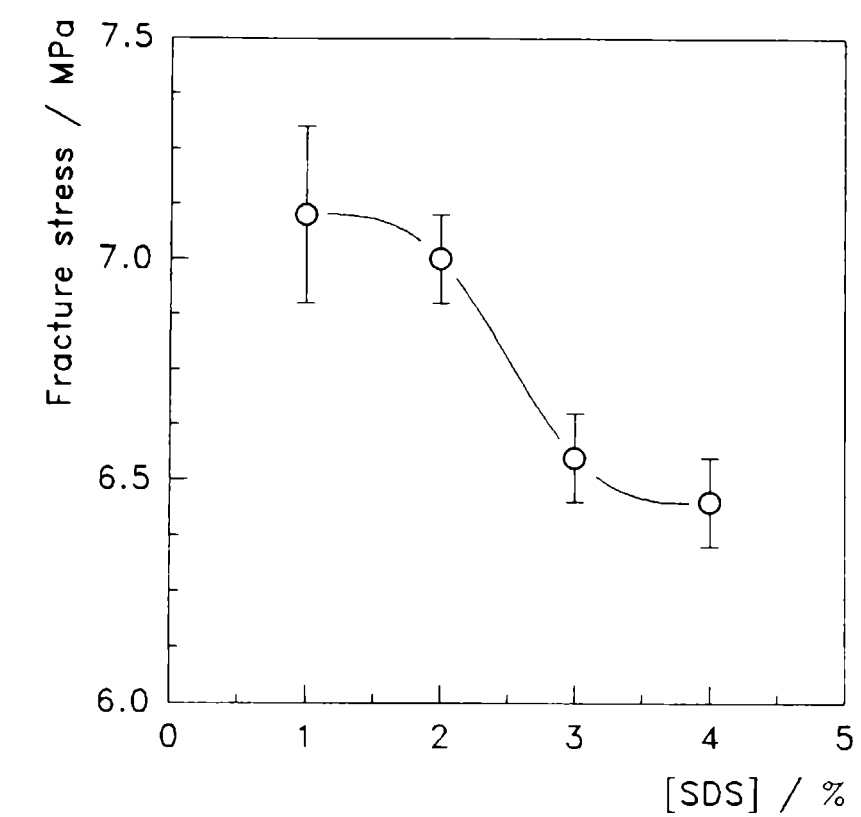


Fig. 8.- Dependence of fracture stress and elongation at break of latex films on SDS concentration.

3. Water uptake and sorption mechanisms change drastically when surfactant concentration rise up 2 %.
4. The mechanical behaviour is also affected when SDS concentration passes through 2 %.
5. Therefore depending on the final use of latex, there is an optimum surfactant concentration for which the particle size, water uptake and mechanical properties are the appropriate.

ACKNOWLEDGEMENTS

The author wish to thank Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires and CONICET for financial support, and the technical assistance of O.R. Pardini and C.O. Lasquibar. To Dr. L.M. Gugliotta of INTEC by the particle size measurements, C. Morzilli by the Buccholz hardness measurements and Ing. D.O. Dominguez of CITEC by the mechanical tests.

REFERENCES

- [1] Paul S.- **Prog. Org. Coat.**, **5**, 79 (1977).
- [2] Zosel A., Heckman W., Ley G. and Mächtle W.- **Makromol. Chem., Makromol. Symp.** **35/36**, 423 (1990).
- [3] Vijayendran B.R.- **Makromol. Chem. Suppl.** **10/11**, 271 (1985).
- [4] Dunn A.S.- **Polym. Mat. Sci. & Eng.** **64**, 221 (1991).
- [5] Snuparek Jr. J., Skoupil J., Podzimek S. and Kastanek A.- **Makromol. Chem., Makromol. Symp.**, **31**, 89 (1990).
- [6] Snuparek Jr. J.- **Angew. Makromol. Chem.** **37**, 1 (1974).
- [7] Snuparek Jr. J.- **J. Appl. Polym. Sci.** **24**, 915 (1979).
- [8] Snuparek Jr. J. and Kleckova Z.- **J. Appl. Polym. Sci.** **29**,1 (1984).
- [9] Chern C. S. and Hsu H.- **J. Appl. Polym. Sci.** **55**, 571 (1955).
- [10] Reerink H. and J.Th.G. Overbeek.- **Disc. Faraday Soc.** **18**, 74 (1954).
- [11] Jayasuriya R.M., El-Aasser M.S. and Vanderhoff J.W.- **J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.** **23**, 2819 (1985).
- [12] Matijevic E., Mathal K.G., Ottewill R.H. and Kerker M.- **J. Phys. Chem.** **65**, 826 (1961).

- [13] Leemans L., Fayt R., Teyssié Ph. and de Jaeger N.C.- **Macromol.** **24**, 5922 (1991).
- [14] Ottewill R.H. and Shaw J.W.- **Discuss. Faraday Soc.** **42**, 154 (1966).
- [15] Klyubin V.V. and Kruglova L.A.- **Coll. J. Russ. Acad. Sci.** **55**, 832 (1993).
- [16] Tamai H., Hasegawa M. and Suzawa T.- **J. Appl. Polym. Sci.** **38**, 403 (1989).
- [17] Park G.S.- In: **Diffusion in Polymers** (Crank and Park, eds), Academic Press Inc., London, Chapter 5 (1968).
- [18] Park G.S.- In: **Diffusion in Polymers** (Crank and Park, eds), Academic Press Inc., London, Chapter 5, page 20 (1968).
- [19] Naylor T. de V.- In: **Comprehensive Polymer Science** (Allen G. and Bevington J.C., eds), vol. 2. Pergamon Press, Oxford, Chapter 20 (1989).
- [20] Snuparek J.- **J. Oil Col. Assoc.** **59**, 929 (1976).

COMPORTAMIENTO ANTICORROSIVO DE PINTURAS VINILICAS PIGMENTADAS CON FOSFATO DE CINC

ANTICORROSIVE BEHAVIOUR OF VINYL PAINTS PIGMENTED WITH ZINC PHOSPHATE

B. del Amo¹, R. Romagnoli¹, V. F. Vetere², L. S. Hernández³

SUMMARY

Many of the most anticorrosive pigments used at present have been lead or chromate compounds. The principal drawback with these pigments is referred to their toxicity. This is noticed at all stages of pigment manufacture and paint usage.

Many lead and chromate free pigments have been suggested as non-toxic alternatives to the traditional pigments. Examples are phosphates, molybdates, silicates, borates, etc. The ability of these materials to universally replace chromate and lead pigments has yet to be proven.

In this work the anticorrosive behaviour of vinyl paints pigmented with micronized zinc phosphate is studied. As binder two vinyl resins were employed, one of them adheres on a wash primer (VAGD resin, a partially hydrolyzed vinyl chloride-vinyl acetate copolymer) while the other can be directly applied on steel (VMCC resin, a carboxyl modified vinyl chloride terpolymer). Both resins of commercial grade were employed in this work and they are available in Argentina.

Anticorrosive paints were formulated with 10, 20, and 30 % of zinc phosphate on total pigment content by volume. The influence of PVC/CPVC ratios 0.8, 0.9 and 1.1 on anticorrosive behaviour was studied.

On steel painted panels accelerated corrosion tests such as salt spray (fog), water resistance in 100 % relative humidity, pull-off strength using portable adhesion testers and electrochemical tests were made.

The results have shown that paints formulated with VMCC resin, high pigment content (30 %) and PVC/CPVC 0.8-0.9 have an effective anticorrosive behaviour. For lesser aggressive media the zinc phosphate content can be diminished till 20 %.

Keywords: *zinc phosphate, vinyl resins (VAGD y VMCC), salt spray (fog) test, water resistance in 100 % relative humidity test, electrochemical tests.*

¹ CIDEPINT - Miembro de la Carrera del Investigador del CONICET

² CIDEPINT, Jefe del Area Estudios Electroquímicos

³ Profesor del Instituto de Metalurgia, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, México

INTRODUCCION

Las pinturas anticorrosivas empleadas en la actualidad necesitan ajustarse, en muchos países, a determinadas regulaciones ecológicas. Los productos tradicionales, con buenas propiedades anticorrosivas, contienen compuestos de plomo o de cromo hexavalente que contaminan el medio ambiente y son tóxicos para los operarios durante los procesos de elaboración y/o las operaciones de pintado. Los pigmentos alternativos propuestos pertenecen principalmente al grupo de los fosfatos inorgánicos: fosfato de cinc, molibdofosfato de cinc, fosfatos de calcio, etc. [1-3].

Meyer [1, 2] menciona que la protección brindada por el fosfato de cinc está relacionada con la fosfatización del metal base y con la formación de compuestos de estructura compleja con el ligante que, al reaccionar con los productos de corrosión, originarían una película firmemente adherida al sustrato.

Estudios más recientes [4-6], sostienen que la protección se debe a la formación de una película de oxihidróxidos de hierro sobre el acero. El mecanismo de protección involucraría, además, la polarización de las áreas catódicas por la precipitación de sales básicas poco solubles sobre la superficie del acero; estas sales podrían contener al anión fosfato en su composición [6-8]. La baja solubilidad del fosfato de cinc y el gran tamaño de sus cristales no contribuyen a la formación de una película protectora eficiente [3, 9-11].

El fosfato de cinc ha sido empleado en pinturas formuladas con diversos ligantes [1, 3, 12, 13], pero los resultados obtenidos con este pigmento son contradictorios [13-17]. Los ensayos de larga duración con exposición a la intemperie son alentadores pero no ocurre lo mismo con los acelerados [13-15, 18, 19]. El fosfato de cinc tiene buen comportamiento en atmósferas industriales pues se activa en medio ácido [18].

Para muchos autores [10, 11, 20, 21] las propiedades anticorrosivas del cromato de cinc no pueden ser igualadas por el fosfato de cinc. Sin embargo, en un estudio previo realizado con resinas alquídicas se encontró que el fosfato de cinc y el molibdofosfato de cinc presentaban una protección anticorrosiva eficiente en ensayos acelerados efectuados sobre paneles de acero pintados [22].

Las resinas vinílicas, entre otras, son usadas para formular pinturas anticorrosivas de alta eficiencia destinadas a proteger puentes, embarcaciones, represas, tanques de almacenamiento de agua, etc. Esto se debe a sus buenas características físicoquímicas (resistencia química, al agua, a la atmósfera, a los ácidos y álcalis, baja permeabilidad al oxígeno y al agua, etc.).

El objetivo del presente trabajo es estudiar la capacidad anticorrosiva de pinturas pigmentadas con fosfato de cinc micronizado, empleando ligantes formulados a base de resinas vinílicas. Para ello, se utilizaron dos resinas vinílicas, una de las cuales adhiere sobre una imprimación reactiva (resina VAGD, modificada con hidroxilos) y la otra directamente sobre el acero (resina VMCC, modificada con ácido maleico), de calidad comercial y actualmente disponibles a nivel internacional y en el mercado nacional.

Las resinas seleccionadas poseen alta solubilidad en una amplia variedad de disolventes [22, 23, 24], lo que permite preparar pinturas con alto contenido de sólidos y menor impacto ambiental.

Para conocer la eficiencia anticorrosiva de las pinturas citadas se emplearon tres contenidos de fosfato de cinc (10, 20 y 30 %) y tres relaciones PVC/CPVC 0,8; 0,9 y 1,1.

PARTE EXPERIMENTAL

Composición de las pinturas

Pigmentación. Como pigmento anticorrosivo se empleó fosfato de cinc micronizado. Las características morfológicas del mismo fueron determinadas en un trabajo previo [25]. Las pinturas se formularon con un contenido de 10, 20 y 30 % en volumen sobre el total de pigmento. La formulación se completó con óxido férrico y barita; estos pigmentos no tienen propiedades inhibitoras de la corrosión pero contribuyen, en el caso del óxido férrico, a otorgar poder cubritivo a la película mientras que la barita actúa como extendedor inerte (Tabla I).

TABLA I
Composición de las pinturas ensayadas
(% de sólidos en volumen)

Sólidos	Pinturas								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Fosfato de cinc	4,4	8,0	11,3	5,0	9,2	13,3	5,6	10,4	14,6
Oxido férrico	19,5	16,0	13,2	22,3	18,2	15,0	25,1	20,7	17,0
Sulfato de bario	19,5	16,0	13,2	22,3	18,2	15,0	25,1	20,7	17,0
Resina vinílica	45,3	48,0	49,8	40,3	43,5	45,4	35,4	38,6	41,1
Fosfato de tricresilo	11,3	12,0	12,5	10,1	10,9	11,3	8,8	9,6	10,3
PVC/CPVC	0,8	0,8	0,8	0,9	0,9	0,9	1,1	1,1	1,1

Las pinturas se formularon con relaciones PVC/CPVC 0,8; 0,9 y 1,1. La relación 1,1 fue elegida para poder evaluar la acción del pigmento anticorrosivo con una mínima contribución del efecto barrera del ligante.

Ligante. El ligante se formuló con las resinas vinílicas comerciales ya mencionadas anteriormente (resina A, VAGD, modificada con hidroxilos y resina B, VMCC, modificada con ácido maleico), cuyas características físicoquímicas se indican en la Tabla II.

TABLA II
Características físicoquímicas de las resinas vinílicas ensayadas

Resina	Cloruro de vinilo	Acetato de vinilo	Hidroxilos como alcohol vinílico	Acido maleico	Indice de acidez	Densidad g.cm ⁻³
A	91	3	6	---	0,70	1,39
B	83	16	---	1	13,7	1,34

Las resinas vinílicas son, en general, polímeros de cloruro de vinilo-acetato de vinilo que pueden modificarse, como en este caso, incorporando hidroxilos o ácido

maleico. Variando la relación cloruro de vinilo-acetato de vinilo y el grado de polimerización se obtienen diversos polímeros vinílicos con diferentes propiedades. La concentración de acetato de vinilo influye en la solubilidad del copolímero, mientras que un alto contenido de cloruro de vinilo produce películas de baja permeabilidad y elevada resistencia al agua y a los agentes químicos. Las resinas vinílicas modificadas con hidroxilos adhieren mejor sobre "wash primers" u otras películas de pintura (resina A). La incorporación de ácido maleico favorece la adhesión a los metales (resina B).

El plastificante empleado fue fosfato de tricresilo, en una relación resina vinílica/plastificante 4/1 (p/p).

Se utilizó una mezcla disolvente a base de metil isobutilcetona, xileno y acetato de butilo, en una proporción de 10/20/70 % en peso.

PREPARACION DE LAS MUESTRAS Y APLICACION DE LAS PINTURAS

Las pinturas se prepararon en un molino de bolas de 3,3 litros de capacidad. En primer término se incorporó la resina en solución y luego los pigmentos, dispersando durante 24 horas [26].

En los ensayos se emplearon probetas de acero SAE 1010 (15,0 x 7,5 x 0,2 cm), arenadas hasta alcanzar el grado de preparación ASa 2 1/2 (norma SIS 05 59 00/67) y luego desengrasadas con tolueno. Sobre las probetas de acero destinadas a estudiar la pintura formulada con la resina A se aplicó previamente una capa de "wash primer" (especificaciones SSPC-PT 3-64). La pintura a base de la resina B se extendió directamente sobre acero desnudo. En todos los casos el espesor final de película seca fue de $60 \pm 5 \mu\text{m}$. Las probetas así preparadas fueron mantenidas en ambiente de laboratorio durante 24 horas previo a la realización de los ensayos.

ENSAYOS REALIZADOS

Resistencia a la niebla salina (ASTM D 117-90). Con el fin de exponer también el acero sin protección, antes de colocar la probeta en el equipo se efectuó un corte en forma de cruz en la película, de acuerdo a lo establecido en la norma ASTM D 1654-92. Las experiencias se llevaron a cabo por triplicado, determinándose el valor medio de los resultados obtenidos.

El grado de oxidación fue evaluado de acuerdo con la Norma ASTM D 610-85 luego de 400 horas de exposición y el progreso de la oxidación a partir del corte según lo establecido en la norma ASTM D 1654-92.

Cámara de humedad (ASTM D 2247-87). Otra serie de paneles similares a los del ensayo anterior, fue colocada en una cámara de humedad (100 % de humedad relativa y $38 \pm 1^\circ\text{C}$ de temperatura) durante 500 horas. El grado de ampollamiento fue evaluado según la Norma ASTM D 714-87.

Adhesión (ASTM D 4541-89). Las determinaciones se realizaron con un Elcometer modelo 106 después de 24 horas de secado.

Potencial de corrosión. Las celdas electroquímicas para medir el potencial del acero pintado se construyeron delimitando áreas de $3,0 \text{ cm}^2$ mediante tubos de acrílico, de 7 cm de longitud y 4 cm de diámetro, los cuales fueron llenados con el electrolito (solución de perclorato de sodio 0,5 M). Como electrodo de referencia se

utilizó uno de Ag/AgCl y las medidas se realizaron en un voltímetro con alta impedancia de entrada.

Resistencia al pasaje de la corriente eléctrica. Esta resistencia se midió empleando la celda anterior, un contraelectrodo de platino y un puente de conductividad ATI-Orion, modelo 170.

Resistencia a la polarización. Se determinó a los 14 días de inmersión. Las celdas fueron similares a las descritas anteriormente; como electrodo auxiliar y de referencia se emplearon, respectivamente, una malla cilíndrica de platino y uno de Ag/AgCl. El rango de barrido seleccionado para los potenciales fue ± 20 mV a partir del potencial de corrosión. Las medidas se efectuaron en un potencióstato/galvanostato EG&G PAR, Modelo 273A con el software de Corrosión Modelo 352.

DISCUSION DE RESULTADOS

Resistencia a la niebla salina. En la Tabla III se indican los resultados de las observaciones realizadas luego de 400 horas de permanencia en cámara de niebla salina. En este ensayo ninguna de las pinturas presentó ampollamiento.

TABLA III

Grado de oxidación (ASTM D 610-85, 400 horas de exposición en cámara de niebla salina)
Grado de ampollamiento (ASTM D 714-87, 500 horas de exposición en cámara de humedad)

Pintura	Oxidación		Ampollamiento*	
	Resina A	Resina B	Resina A	Resina B
1	3	6	8MD	6M
2	4	6	8MD	6M
3	5	7	8M	6P
4	4	6	8M	8D
5	5	7	8P	8MD
6	6	10	8P	8P
7	-	6	8P	8P
8	5	5	8P	8P
9	6	9	8P	8P

* MD, medio denso; M, medio; P, poco

La inspección de los paneles pintados (ASTM D 610-85) permitió establecer que la protección anticorrosiva fue más eficiente con la resina B que con la A y que la misma aumentaba con el contenido de fosfato de cinc en la película de pintura (Figs. 1 y 2). Para una concentración de pigmento 30 % (pintura 9, relación PVC/CPVC 1,1) en la resina B no sólo se observó un buen comportamiento anticorrosivo sino también una película de mejor pintabilidad y acabado superficial. Esto podría deberse al pequeño tamaño de las partículas del pigmento inhibidor y a la interacción del mismo con la resina ácida. Con la resina A ocurre algo semejante aunque la capacidad anticorrosiva resultó algo menor. La progresión de la corrosión a partir la zona de corte fue de 0-0,5 mm (calificación 9 según ASTM D 1654-92).

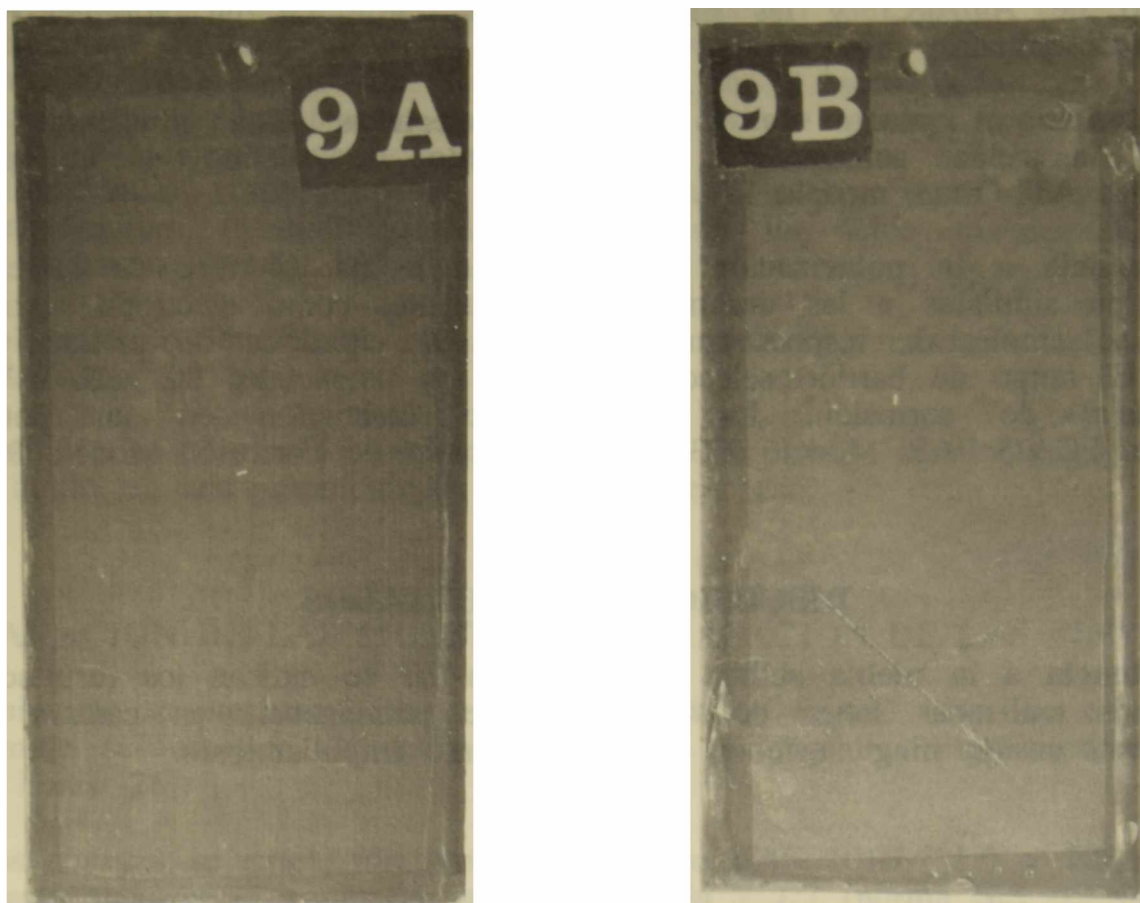


Fig. 1.- Aspecto de los paneles pintados expuestos durante 400 horas en cámara de niebla salina (ASTM B 117-90). Pintura 9A (resina VAGD, calificación 6 puntos) y pintura 9B (resina VMCC, calificación 9 puntos).

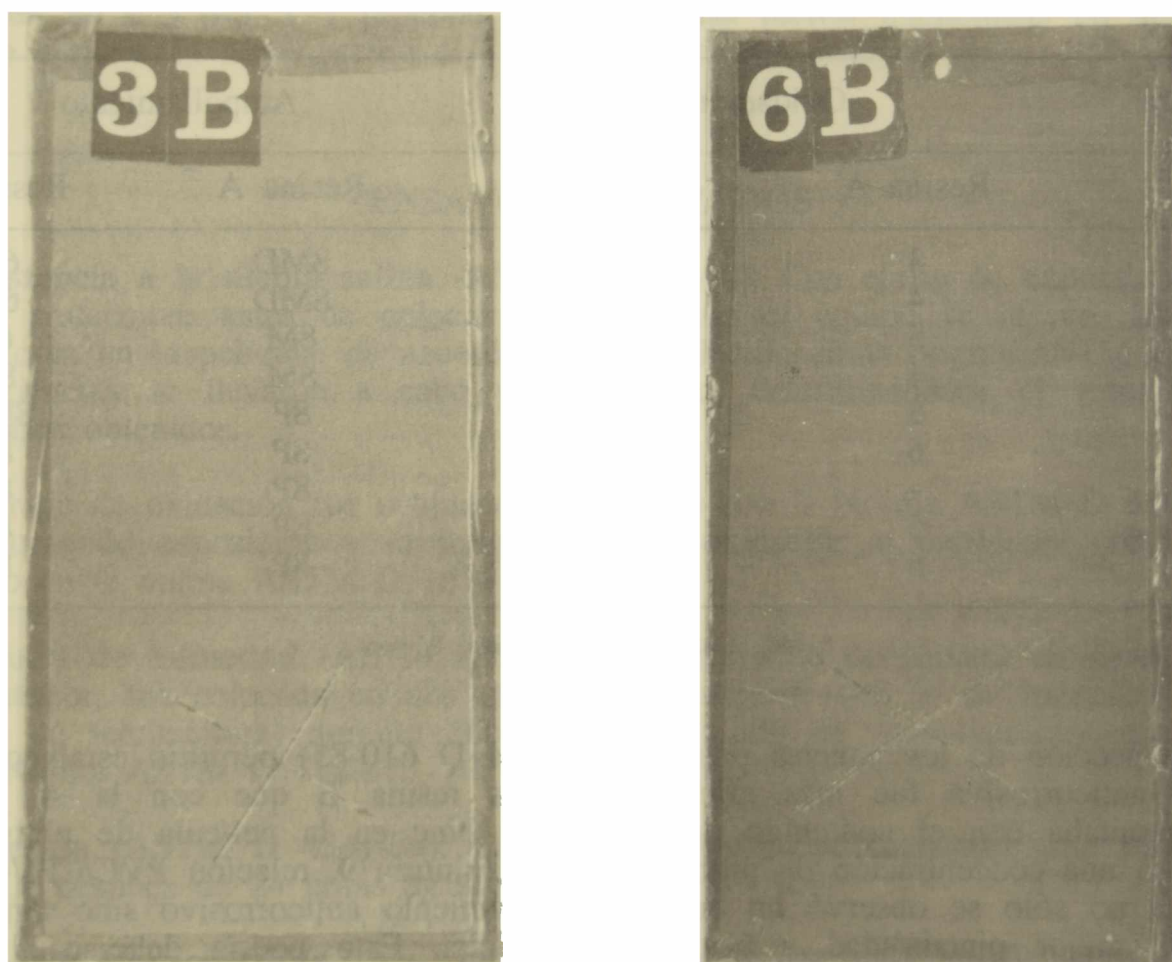


Fig. 2.- Aspecto de los paneles pintados expuestos durante 400 horas en cámara de niebla salina (ASTM B 117-90). Pintura 3B (30 % de fosfato de cinc, PVC/CPVC = 0,8, calificación 7 puntos) y pintura 6B (30 % de fosfato de cinc, PVC/CPVC = 0,9, calificación 10 puntos).

Cámara de humedad. Luego de 500 horas de permanencia en cámara de humedad las pinturas ensayadas presentaron, en general, ampollas pequeñas (tamaño 8) cuya cantidad por unidad de área disminuye al aumentar la relación PVC/CPVC. En todos los casos, debajo de aquéllas se detectó la formación de oxihidróxidos de hierro. Para valores bajos de PVC/CPVC, el tamaño de las ampollas fue mayor (valor 6) pero no se observaron diferencias en las películas a base de resina A al aumentar la relación PVC/CPVC (Tabla III).

Adhesión. La adhesión es menor en las películas de pintura formuladas con la resina A que con la B (Tabla IV); aumenta al variar la relación PVC/CPVC de 0,8 a 0,9 y disminuye cuando la misma es 1,1, excepto cuando el contenido de fosfato de cinc en la película de pintura es 30 %.

Potencial de corrosión. El análisis de la evolución del potencial de corrosión se muestra en las Figuras 3 y 4; por razones de simplicidad sólo se incluyen las curvas de los dos comportamientos típicos observados y que corresponden a contenidos de 10 y 30% de pigmento anticorrosivo. En todos los casos el potencial de corrosión se desplaza hacia valores característicos del potencial de corrosión del hierro debido a que la película protectora está formada por oxihidróxidos de hierro, los cuales reducen la velocidad de corrosión del acero a la mitad de su valor en ausencia del pigmento [6]. Se observó también que los potenciales están desplazados hacia valores más positivos para las pinturas formuladas con la resina B y un elevado contenido de pigmento anticorrosivo (30 %); ésto podría atribuirse a la formación de sustancias de naturaleza compleja entre el ligante, el pigmento y el sustrato de acero.

Resistencia al pasaje de la corriente eléctrica. La resistencia óhmica de las pinturas formuladas con la resina A varía poco, en términos generales, con el tiempo de inmersión demostrando una elevada permeabilidad a la solución electrolítica desde el comienzo del ensayo (Fig. 5-6).

Las pinturas formuladas con la resina B exhiben una baja permeabilidad al comienzo del ensayo pero que aumenta rápidamente durante los primeros 10 días de inmersión. Hay diferencias con las pinturas que contienen una alta concentración de pigmento y una relación PVC/CPVC inferior a 1,0, ya que mantienen una permeabilidad relativamente baja durante todo el ensayo.

Resistencia a la polarización. La resistencia a la polarización del acero recubierto con las pinturas ensayadas es mayor que la resistencia óhmica (Tabla V). En todos los casos, la reacción anódica está más polarizada que la catódica (Fig. 7). Esto puede deberse a la protección del sustrato por la acción del pigmento o a la imposibilidad de oxidación del sustrato metálico por la adhesión del ligante sobre el mismo o a ambos factores a la vez. El que la resistencia a la polarización aumente con el contenido de pigmento anticorrosivo indica que el fosfato de cinc está ejerciendo una acción inhibidora de la corrosión. Por otro lado, el que las resistencias óhmicas a tiempos largos de inmersión sean algo elevadas induce a pensar que tanto la adhesión del ligante como la acumulación de productos de corrosión también impiden la reacción anódica. Las oscilaciones de la resistencia en función del tiempo se deben a que los poros de la película son sellados por los productos de corrosión causando un aumento del efecto barrera. La observación visual de las probetas ensayadas reveló que a medida que transcurre el tiempo aparecen puntos de óxido de hierro sobre la superficie de la pintura, permaneciendo el ligante adherido al sustrato en el resto de la superficie. Este hecho es más notable con la resina B (de naturaleza ácida) que con la resina A. La morfología de la corrosión es diferente para ambas resinas (Fig. 8); con la resina A se observan manchas de óxido localizadas mientras que con la B se forma una película de óxidos distribuida más homogéneamente sobre la superficie metálica. El esquema de reacciones anódicas y catódicas fue estudiado en un trabajo previo [6].

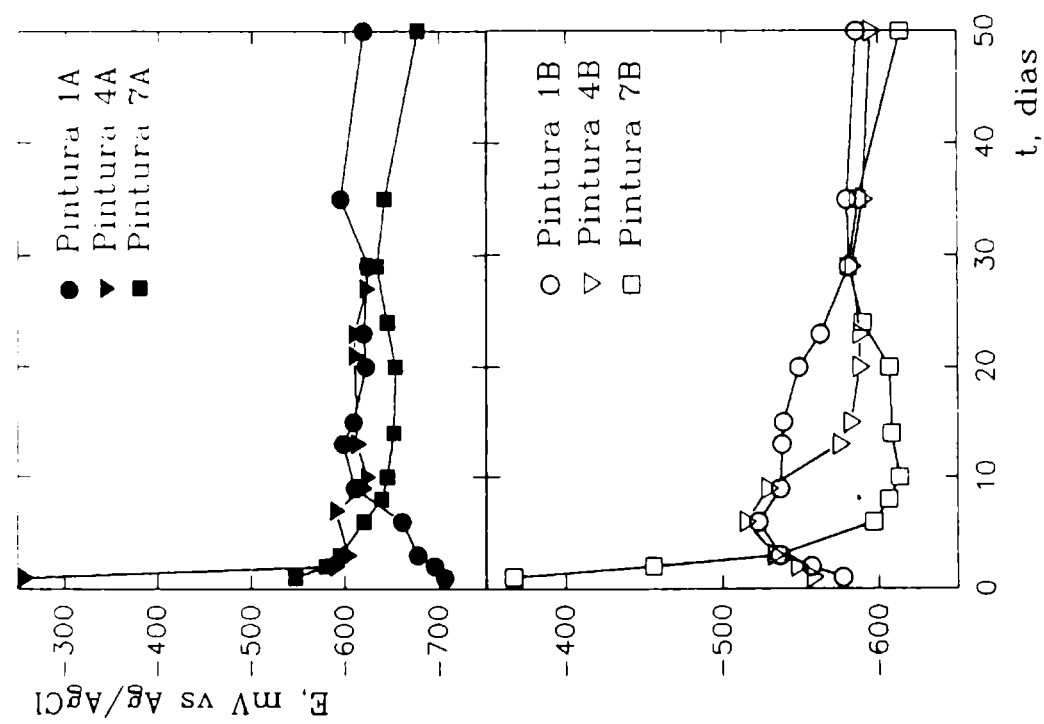


Fig. 3.- Potencial de corrosión de los paneles de acero pintados en función del tiempo de exposición. Concentración de pigmento inhibidor 10 % en volumen del contenido total de pigmento. Electrolito perclorato de sodio 0,5 M.

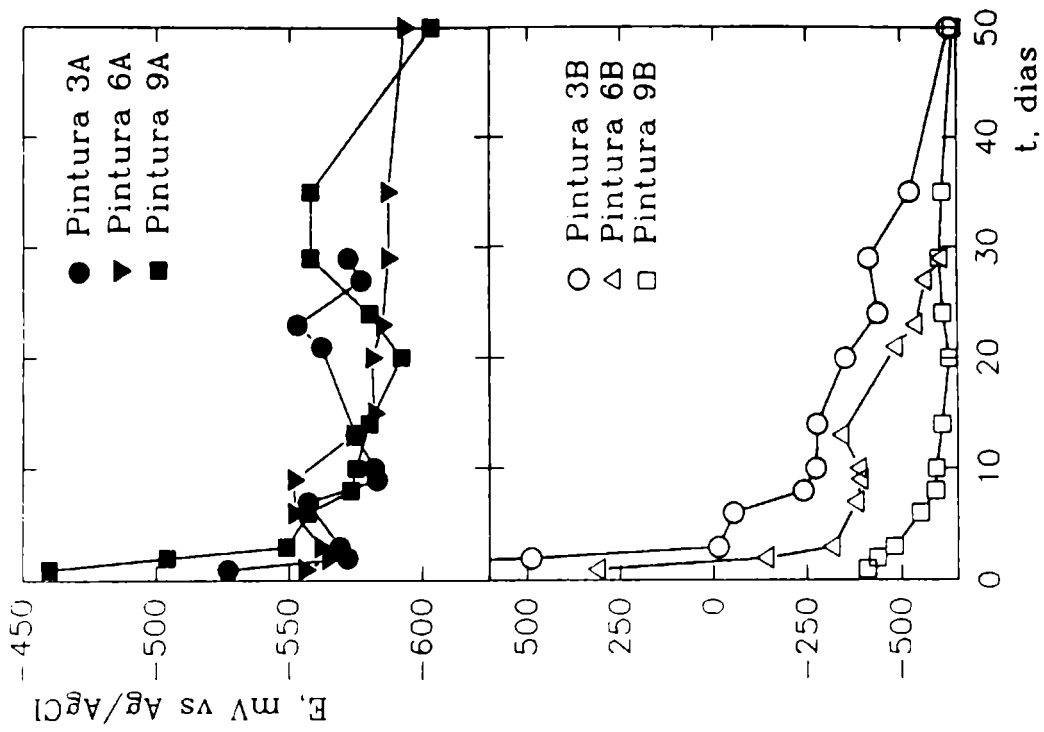


Fig. 4.- Potencial de corrosión de los paneles de acero pintados en función del tiempo de exposición. Concentración de pigmento inhibidor 30 % en volumen del contenido total de pigmento. Electrolito perclorato de sodio 0,5 M.

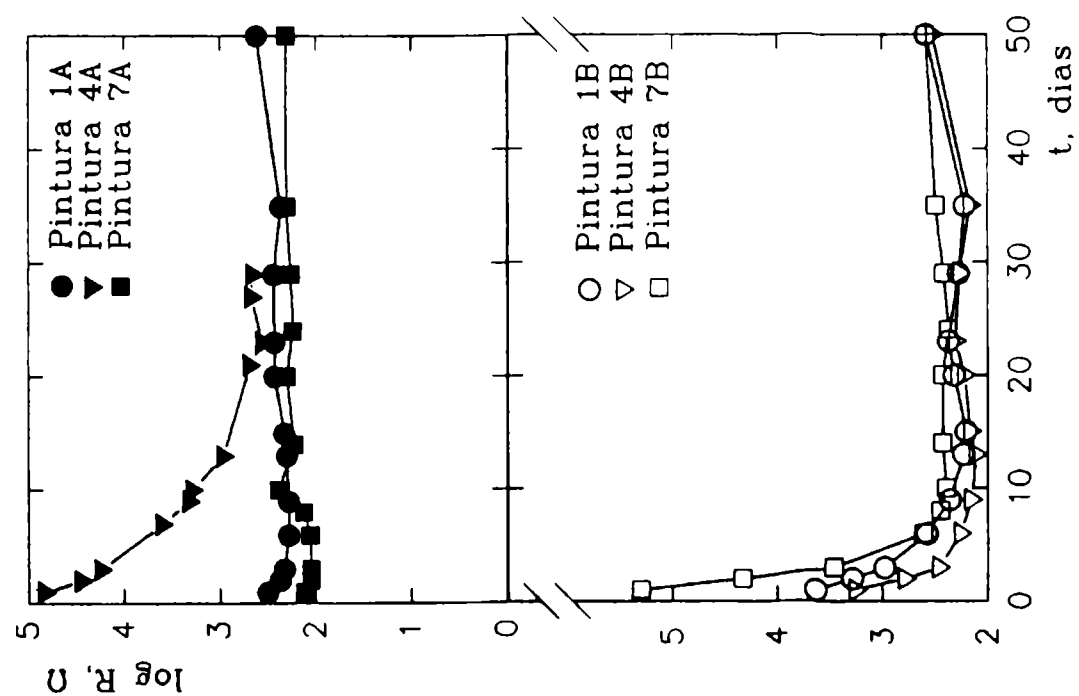


Fig. 5.- Resistencia del sistema acero-película de pintura-electrolito en función del tiempo de exposición. Concentración de pigmento inhibidor 10 % en volumen del contenido total de pigmento. Electrolito perclorato de sodio 0,5 M.

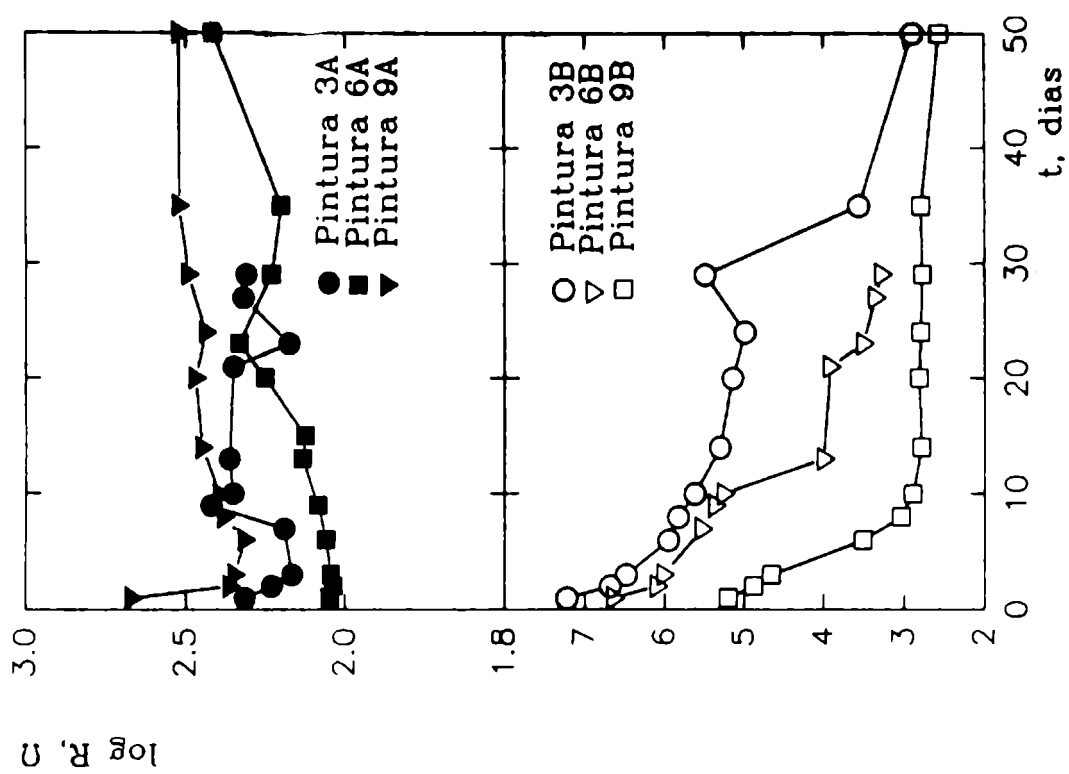


Fig. 6.- Resistencia del sistema acero-película de pintura-electrolito en función del tiempo de exposición. Concentración de pigmento inhibidor 30 % en volumen del contenido total de pigmento. Electrolito perclorato de sodio 0,5 M.

TABLA V

**Resistencia óhmica y resistencia a la polarización de paneles pintados
luego de 14 días de inmersión en perclorato de sodio 0,5 M**

Pintura	Rp (Ω)		Ro (Ω)	
	Resina A	Resina B	Resina A	Resina B
1	2003	280	209	166
2	2048	940	288	320
3	2120	2,56x10 ⁶	247	2x10 ⁵
4	1150	390	875	176
5	2400	640	167	205
6	2497	670	156	9830
7	870	400	167	269
8	1280	428	122	163
9	1570	1940	282	504

CONCLUSIONES

1) Las pinturas formuladas con una resina vinílica ácida, alto contenido de pigmento (30 %) y relación PVC/CPVC del orden de 0,8-0,9 tienen un buen desempeño anticorrosivo. Para exposiciones en ambientes de moderada agresividad el contenido de fosfato de cinc puede disminuirse hasta 20 % en volumen, obteniéndose también resultados satisfactorios.

2) En las fallas, la protección lograda con el fosfato de cinc es buena para ambas resinas.

3) En cámara de humedad, las pinturas mostraron tendencia a formar ampollas pequeñas, debajo de las cuales se observó la presencia de óxidos de hierro.

4) Los ensayos electroquímicos revelan que estas pinturas son permeables a los agentes agresivos a medida que transcurre el tiempo de exposición.

5) El fosfato de cinc incorporado a la película ejerce una acción inhibidora de la corrosión.

6) A medida que aumenta la relación PVC/CPVC también aumenta ligeramente la adhesión de la película de pintura al sustrato de acero; con la relación PVC/CPVC > 1 la adhesión disminuye excepto para altas concentraciones de fosfato de cinc. Esto se debe a que el producto empleado posee partículas aproximadamente esféricas (diámetro 1-5 μm) de superficie rugosa. Sus características físicas contribuyen a reducir la interferencia de la reticulación del ligante.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y a la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CIC) por el apoyo brindado para realizar esta investigación. También agradecen a la firma Colores Hispania S. A. por la provisión del pigmento para preparar las pinturas.

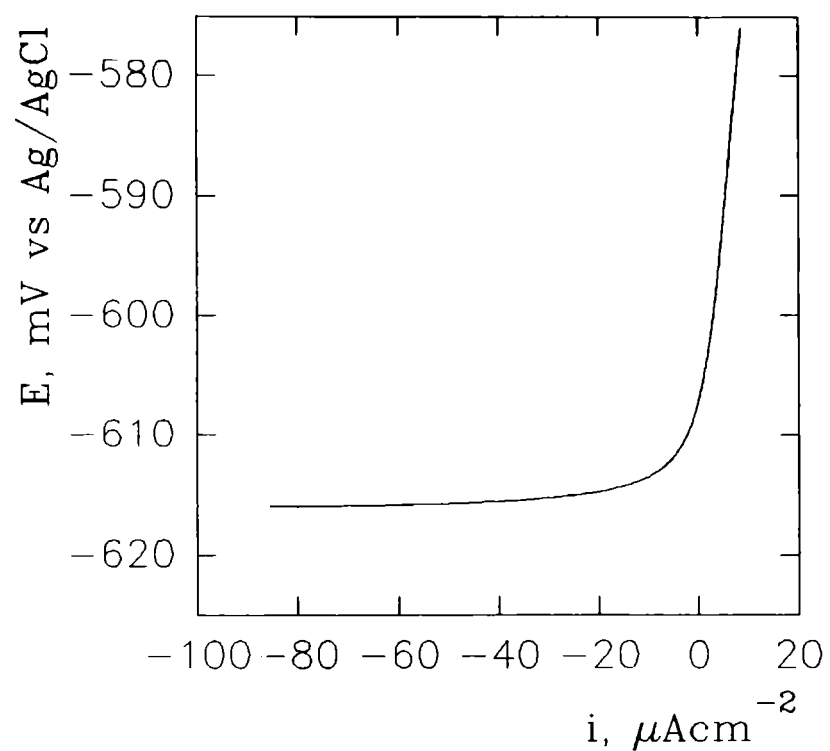


Fig. 7.- Curva de polarización de las pinturas ensayadas a los 14 días de inmersión en una solución de perclorato de sodio 0,5 M. Amplitud de barrido ± 20 mV a partir del potencial de corrosión.

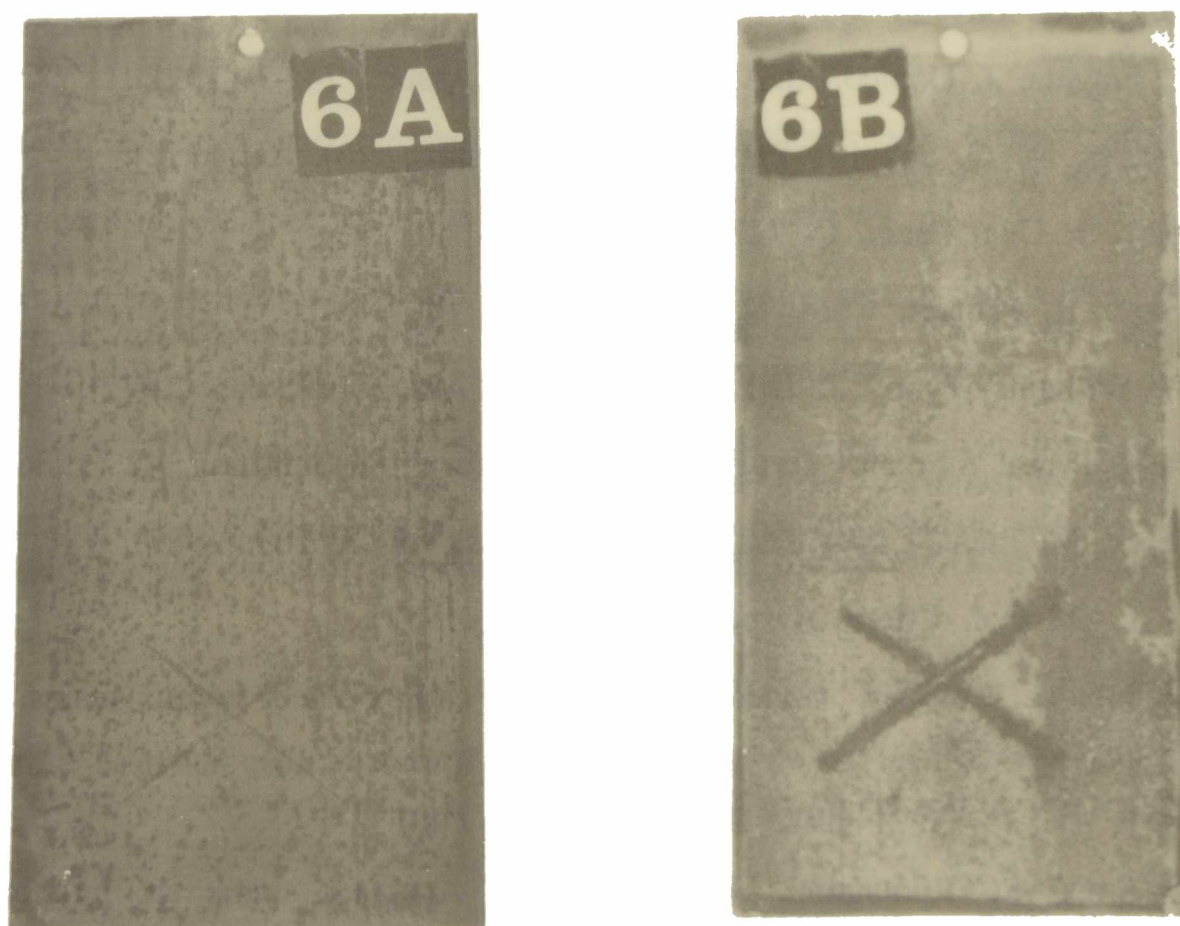


Fig. 8.- Morfología de la corrosión de paneles expuestos durante 1000 horas en cámara de niebla salina (ASTM B 117-90).

REFERENCIAS

- [1] G. Meyer.- **Farbe+Lack**, **69**(7), 528 (1963).
- [2] G. Meyer.- **Farbe+Lack**, **71**(2), 113 (1965).
- [3] G. Adrian, A. Gerhard, A. Bittner and M. Gawol.- **European Supplement to Polymer Paint Colour Journal**, **62** (1981).
- [4] H. Leidheiser (Jr.).- **J. Coat. Tech.**, **53**(678), 29 (1981).
- [5] W. Kozlowski, J. Flis.- **Corr. Sci.**, **32**(8), 861 (1991).
- [6] R. Romagnoli, V. F. Vetere.- **Corrosion (NACE)**, **51**(2), 16 (1995).
- [7] M. F. Clay, J. H. Cox.- **J. Oil Colour Chem. Assoc.**, **56**, 13 (1973).
- [8] Z. Szklarska-Smialowska, J. Mankowsky.- **Br. Corros. J.**, **4**(9), 271 (1969).
- [9] J.A. Burkill, J.E.O. Mayne.- **J. Oil Colour Chem. Assoc.**, **71**(9), 273 (1988).
- [10] A. Gerhard, A. Bittner.- **J. Coat. Tech.**, **58**(740), 59 (1986).
- [11] P. Kresse.- **Farbe+Lack**, **80**(2), 85 (1977).
- [12] Pfizer Pigments, Inc.- **Zinc Phosphate. Technical Specification** (1988).
- [13] J. Barraclough, J. B. Harrison.- **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, **48**(4), 341 (1965).
- [14] S. Pietsch.- **Plaste Kautschuk**, **36**(7), 246 (1989).
- [15] F. de L. Fragata, J. Dopico.- **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, **74**, 3 (1991).
- [16] U. S. Mishra, M. C. Shukla.- **Paint & Ink Internat.**, **5**(3), 23 (1992).
- [17] A. Bittner.- **J. Coat.Tech.**, **61**(777), 111 (1989).
- [18] C. H. Hare.- **J. Protect. Coat. & Linings**, **7**(10), 61 (1990).
- [19] D. E. A. Williams-Wynn.- **J. Oil Colour Chem. Assoc.**, **60**, 263 (1977).
- [20] J. Kukla, E.Tyrka, S.Polen.- **Hydrokorr-Organokorr '86 Seminar**, **42** (1986).
- [21] J. Depireux, M. Piens.- **18th FATIPEC Congress**, vol. 3, 183 (1987).
- [22] S. Pila.- **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, **56**, 195-209 (1973).
- [23] Union Carbide. Coatings materials. Bakelite carboxylated vynil resins. Product information. F 42583.
- [24] **Australian OCCA Proceedings and News**, 6-13 April 1967.
- [25] B. del Amo, R. Romagnoli, V. F. Vetere. Aceptado para su publicación en **Corrosion Reviews**.
- [26] C.Giúdice, J.C.Benítez, V.Rascio.- **J.Oil Col. Chem Assoc.**, **62**(3), 151 (1980).

LAMELLAR ZINC-RICH EPOXY PRIMERS

"PRIMERS" EPOXIDICOS BASADOS EN POLVO DE CINC LAMINAR

C. A. Giúdice¹, J. C. Benítez² and M. Morcillo Linares³

SUMMARY

Zinc-rich primers are dispersions of metallic zinc dust in organic or inorganic vehicles. When primers are applied, a close contact between metallic particles and also between them and the substrate is observed.

At the initial stage of the exposure, the film is porous and the mechanism of action is mainly by cathodic protection. Thus, the process gives zinc corrosion products, which fill the pores and confers high impermeability and hardness to the film.

Some problems such as sedimentation of zinc particles in the can and their heterogeneous distribution in the film, induced to examine the behaviour of lamellar and spherical zinc (both alone and mixtures of them) dispersed in a vehicle based on an epoxy resin selected as film forming material. The film practical adhesion, and the behaviour to weathering, in 100 % humidity cabinet and in salt spray (fog) chamber were assessed.

Practical adhesion measurement allowed to estimate the critical pigment volume concentration (CPVC) of the samples as well as to conclude that the lamellar zinc increased the film adhesion to the metallic substrate.

A simultaneous analysis of the experimental results shows that CPVC decreased as spherical zinc/lamellar zinc ratio also decreased. The best efficiency was attained at PVC values very closed to the correspondent CPVC.

The lower CPVC values of those samples with lamellar zinc in their composition seemed not to affect the electrical contact between particles as well as between them and the metallic substrate. The corrosion resistance in the tests carried out was similar to that showed by the coating based on spherical zinc at higher PVC values.

Keywords: *lamellar zinc, spherical zinc, zinc-rich, epoxy primer, CPVC, corrosion, protection*

¹ CIDEPINT, Miembro de la Carrera del Investigador del CONICET

² CIDEPINT, Miembro de la Carrera del Investigador de la CIC

³ CENIM, Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas, España

INTRODUCTION

Once well-established the electrochemical nature of most of the corrosion processes, the coatings technology is actually formulating new products to impede the development of the involved reactions or also to isolate the metallic surface by applying films of low permeability.

Considering the concept of sacrificial anode (cathodic protection), primers were developed employing dispersions of high concentration of zinc dust in organic or inorganic vehicles [1,2]. In the film of zinc-rich primers, the particles of pigment are in close contact between them and, also with the metallic substrate to be protected.

Theoretically, the inhibiting mechanism is similar to a continuous sheet of zinc applied by galvanization but with some differences since at the initial stage of the exposure the film is porous acting mainly by cathodic protection [3]. Thus, this protective action gives zinc corrosion products which fill the porous and as a consequence the film permeability decreases (barrier effect).

Zinc corrosion products are alkaline and their composition depends on the environmental conditions; they can be of crystalline or amorphous nature. Zinc-rich coatings with corrosion products of amorphous nature show a better performance for long weathering exposure than the crystalline one, since the first clogs easier the porous of the film (high inhibiting resistance).

This fact points out that not only the environmental factors influence the durability and protective capacity but also that the ratio between film permeability during the first stage of exposure and the cathodic protection that takes place perform a very important role in this subject.

An easy laboratory experience shows the protective action of a film based on metallic zinc. The electric current flows through a conductor between a painted panel and another without protection (both of them are placed inside an adequate electrolytical medium). After a period the amperometer indicates that the current is very low and therefore that galvanic action has significantly decreased. Nevertheless, the painted panel does not show corrosion signs of the metallic substrate. This means that the film also protects the iron or steel after a galvanic period, pointing out that the porous are practically blocked. If an X-cut is made in the film to the substrate, a significant electrical current begins to flow again because of the protective action of the metallic zinc; a difference with other types of coatings is that no corrosion appears in the substrate under the zone adjacent to X-cut. The useful life of the protective system depends on zinc dissolution rate in a determined medium; it would be controlled to maintain the surface cathodically protected [4, 5].

Spherical zinc particles transport the protective current between two adjacent particles in a tangential form and consequently the contact is limited [6, 7].

With the aim to assure a dense packing and a minimum encapsulation of the particles, zinc content must be near the CPVC (critical pigment volume concentration). Nevertheless, this level of a high density pigment produces inconveniences, i.e. sedimentation in the can inclusive in the case of well-formulated paints, which leads to heterogeneities in the applied coating since in some zones the PVC/CPVC ratio is higher than one, generating in this way a film with poor mechanical properties and high porosity. On the other hand in the neighbouring areas, with lower zinc particles concentration, the electrical contact is insufficient and therefore there is no protection of the metallic substrate.

Besides, when a finish coat is applied in a zone of high porosity (the interstitial spaces are filled with air), little pinholes usually appear and thereby the primer is exposed to the aggressive medium owing to the bubbling of the air confined into the film.

The above mentioned subjects forced the decision to examine the behaviour of both lamellar and spherical zinc as well as several mixtures of them in corrosion-inhibitive primers for iron and steel protection.

SELECTED ZINC PIGMENTS

Two types of metallic zinc particles were employed: spherical and lamellar. Both pigments selected according to ASTM D 520 have a very low level of impurities, since they act decreasing the protective character of the film.

Spherical zinc is elaborated by employing recovery raw materials, i.e. galvanized dross, carved sheets, etc. Vapours of zinc are conducted to a carefully controlled chamber. A sudden cooling permits their condensation in spherical particles; according as the cooling increases, particles of smaller size are attained. Spherical zinc dust, after their deposition at the bottom of the condenser, are removed [8].

For the lamellar zinc manufacture, electrolytic zinc of high purity is employed [9, 10]; fused zinc is pulverized in a cold chamber where it is converted in a solid form and then milled in a ball mill. Zinc particles are generally covered with a lubricating agent (carboxylic acid derivative of long chains) to facilitate the manufacture.

Table I shows the physical characteristics of both types of pigment while, **Table II** and **Table III** display their particle size distributions (equivalent spherical diameter) which were determined in a Micromeritics sedigraph by using ethyl alcohol to suspend the pigments and without any ultrasonic treatment.

Microphotographs of both the lamellar and the spherical zinc particles are shown in **Fig. 1 and 2**; they were obtained by employing 100 X , polarized 90° for a better contour delimitation of the particles.

TABLE I

Physical characteristics of the metallic pigments

Zinc pigment	Spherical particle	Lamellar particle
Form	powder	powder
Color	gray	dark gray
Odor	odorless	odorless
Density, g.cm ⁻³	7.1	7.1
Apparent density, g.cm ⁻³	2.4	1.0
Oil absorption, g/100 g	13	21
Purity, %	99.02	99.97

TABLE II**Particle size distribution
Spherical zinc**

Diameter < μm	% accumulate lower	% accumulate bigger	% difference
0.5	1.5	98.5	1.5
0.8	3.0	97.0	1.5
1.0	5.0	95.0	2.0
2.0	12.0	88.0	7.0
3.0	16.0	84.0	4.0
4.0	32.0	68.0	16.0
5.0	45.0	55.0	13.0
6.0	55.0	45.0	10.0
7.0	67.0	33.0	12.0
8.0	76.0	24.0	9.0
9.0	82.0	18.0	6.0
10.0	88.0	12.0	6.0
11.0	90.0	10.0	2.0
12.3	93.0	7.0	3.0
15.0	96.0	4.0	3.0
17.5	98.5	1.5	2.5
20.0	99.0	1.0	0.5
38.0	100.0	0.0	1.0

D(10.0/90.0 %) = 1.8 μm D(50.0/50.0 %) = 5.4 μm D(90.0/10.0 %) = 11.0 μm **TABLE III****Particle size distribution
Lamellar zinc**

Diameter < μm	% accumulate lower	% accumulate bigger	% difference
0.8	1.5	98.5	1.5
1.0	4.0	96.0	2.5
2.0	11.0	89.0	7.0
3.0	16.0	84.0	5.0
4.0	25.0	75.0	9.0
5.0	32.0	68.0	7.0
8.0	40.0	60.0	8.0
9.0	43.5	56.5	3.5
10.5	50.0	50.0	6.5
12.3	60.0	40.0	10.0
15.0	70.6	29.6	10.6
17.5	80.0	20.0	9.4
20.0	87.3	12.7	7.3
25.0	94.5	5.5	7.2
30.0	98.2	1.8	3.7
38.0	100.0	0.0	1.8

D(10.0/90.0 %) = 1.9 μm D(50.0/50.0 %) = 10.5 μm D(90.0/10.0 %) = 22.0 μm

PRIMERS FORMULATION AND MANUFACTURE

Pigment. Series A included only metallic zinc particles of spherical type, while series B, C and D mixtures of both shapes (75/25, 50/50, and 25/75 ratios, respectively); finally, series E was formulated with lamellar zinc as unique pigment.

Film forming material. An epoxy binder was selected for all the primers; it was constituted by a base with a weight per epoxide of 450 and a polyamineamide hardener (amine value 210-220). Solvent mixture was: xylene 42.7 %, butanol 14.6 % and an oxygenated hydrocarbon 42.7 % , by weight.

Rheological agent. Clay modified with amines was added as gel after finishing pigment dispersion (in all the cases 1 % by weight on the coating).

Pigment volume concentration (PVC). Samples were manufactured with PVC from 50 to 70 %%, with partial increases of 2.5 % .

Pigment dispersion. A high speed agitation equipment was employed in this experience (Table IV), dispersing during 30 seconds (mill base viscosity was adjusted). Before primer application, the hardener was added in the suggested ratio by the manufacturer; all experimental primers were elaborated in duplicate.

EXPERIMENTAL TESTS

New steel panels SAE 1010 were employed for the tests; firstly they were sandblasted to the Sa 2 1/2 - 3 grade, according to SIS 055900/67, and then cleaned with xylene (maximum roughness $R_m = 40 \mu m$). Size of panels was 100 x 150 x 1 mm . An airless spray equipment was employed for the coatings application and the edges thickness was reinforced applying by immersion a sealer based on acrylic-styrene derivatives.

TABLE IV

Characteristics of the equipment employed in the primers elaboration

Total capacity of the container, ml	2400
Height/diameter ratio	2.07
Container diameter/stirrer diameter	1.93
Container diameter/stirrer height	3.20
Stirrer type	turbine of 6 blades
Rotation rate, rpm	1400

For practical adhesion measurements (Elcometer Tester Model 106, ASTM D 4541), the protective system was constituted by only one coat of the anticorrosive primer (ca. 75 μm of dry film thickness); 10 determinations on each panel made in duplicate were done. For the rest trials, **salt spray (fog) chamber, natural weathering and 100 relative humidity cabinet**, the paint system included a finish coat (55-60 μm dry film thickness). The salt spray testing was performed according to ASTM B 117 (temperature 35 ± 1 °C; pH of the solution, 6.5-7.2; NaCl concentration, 5 ± 1 % by weight and continuous spraying). The natural weathering was done in La Plata (Argentina), 45° inclination and orientation to the North, Table V). The 100 % relative humidity testing was carried out according to ASTM D 2247.

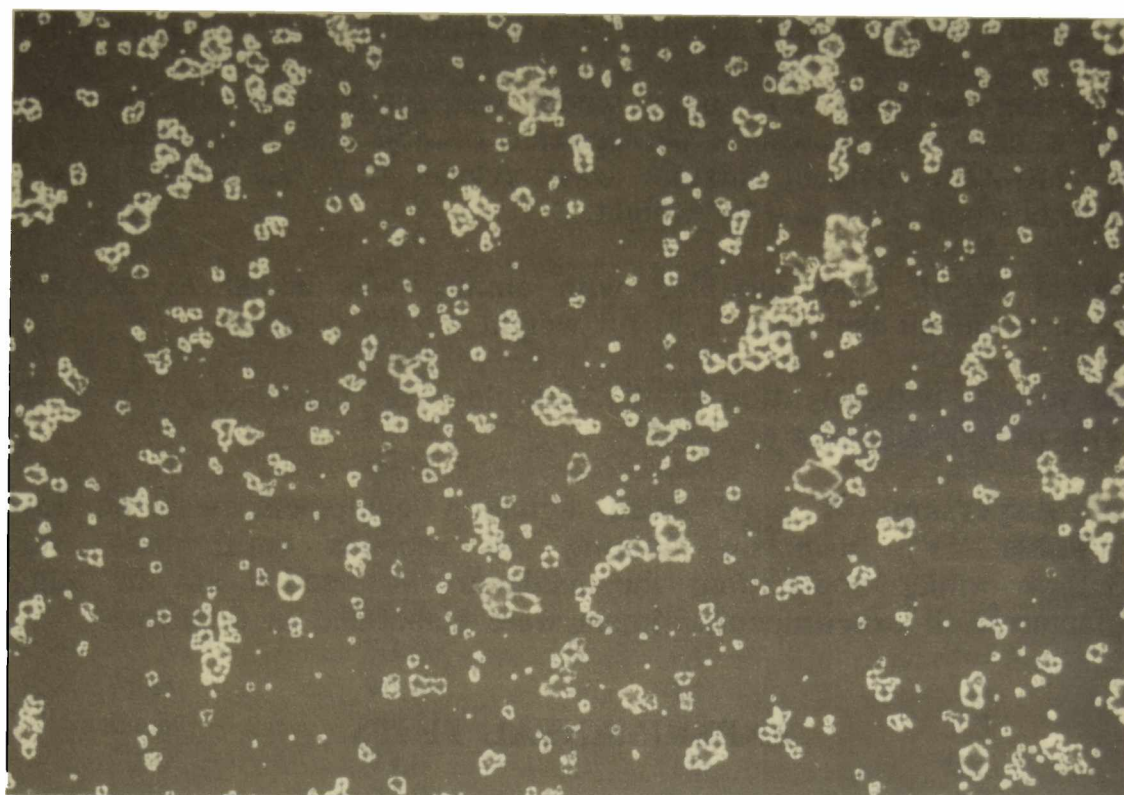


Fig. 1.- Micrograph of spherical zinc pigment, 100 X.

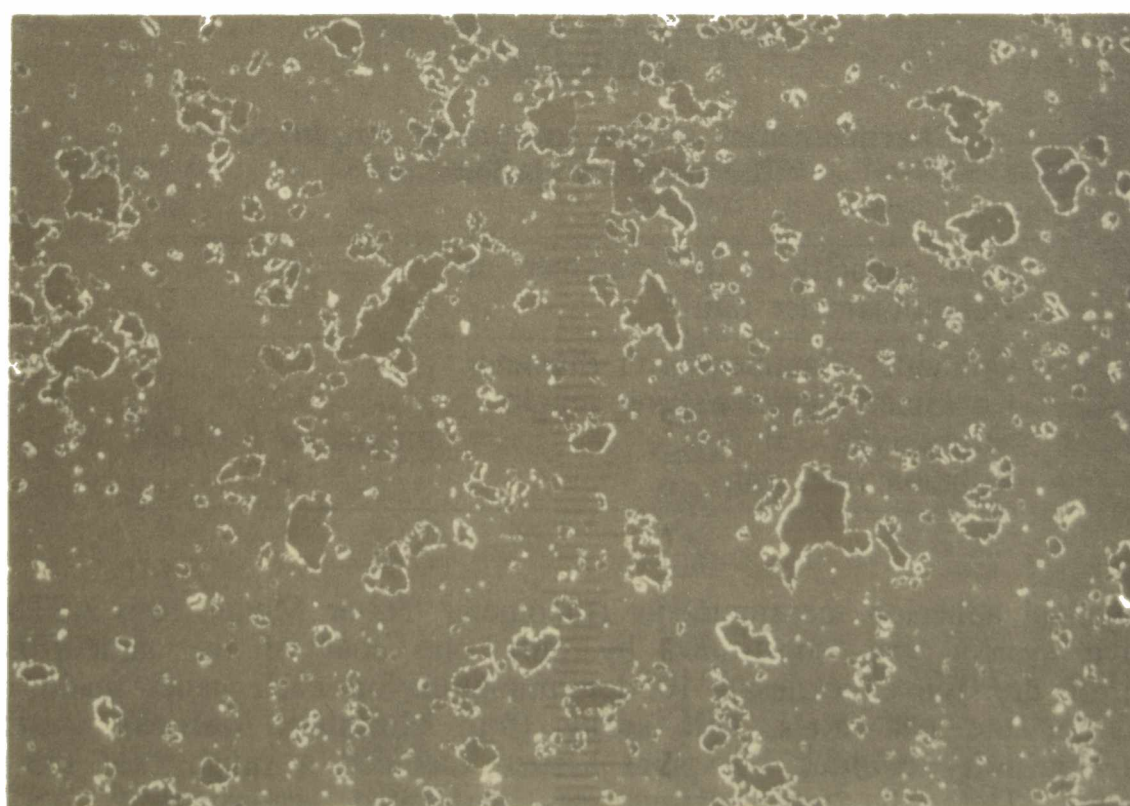


Fig. 2.- Micrograph of lamellar zinc pigments, 100 X.

TABLE V
Characteristics of Argentina (La Plata) station

Geographic position:	Latitude 34° 50' S Longitude 57° 53' W	
Atmospheric conditions:	Medium temperature annual, °C	16.3
	Medium humidity annual, %	79.6
	Rain fall, mm per year	1207
	Rainy days per year	115
	SO ₂ (medium annual), mg.m ⁻² day ⁻¹	6.7
Typical corrosion rates, mg.dm ⁻² day ⁻¹ :	Steel	5.43
	Copper	0.32
	Aluminium	0.007
	Zinc	0.15

The top coat was manufactured in a ball mill [11] and formulated with the same binder that the anticorrosive primer but pigmented with titanium dioxide, barytes and talc (33.3; 53.5 and 13.2 % by weight on pigment respectively); the PVC was 36.2 %.

For the salt spray, the natural weathering and the 100 % relative humidity testings, the application of the different coats was made with a 24 hours lapse. In the coated panels for evaluating the behaviour in salt spray chamber and in natural weathering exposure two crossed scribes up to the metal were made with the aim to observe the protective action of the formulated primers at different distances.

In all the cases, the panels were prepared in duplicate and stored seven days for curing at 20±2 °C before the beginning of the tests.

RESULTS AND DISCUSSION

1. Practical adhesion

For all the formulated primers, results displayed that at low pigment content as PVC increased, the practical adhesion also increased, attaining a maximum value; higher pigment levels led abruptly to a decrease of the practical adhesion. The quoted maximum value; corresponds to the critical pigment volume concentration [12].

In spite of the scattering of the experimental results, it is possible to conclude that the primers with low pigment content failed cohesively (internal adhesion) and the magnitude of this failure decreased as the PVC increased.

Close to the critical concentration values, the failure was usually of the adhesive type (film detachment of the metallic substrate) while the failure returned to be cohesive for higher pigment contents.

Other important conclusion attained is that in general, according as the lamellar pigment content increased to the detriment of the spherical one, CPVC values decreased (from approximately 66 % for primer A to 52 % for primer E, decreasing 3 or 4 % in each series); simultaneously, an increase of the practical film adhesion was observed. The particles shape and size distribution of lamellar zinc may be the responsible for this behaviour.

2. Salt spray (fog) testing and natural weathering: degree of rusting

The mean values of the coated panels performance are included in Tables VI and VII. The evaluation were made by employing ASTM D 1654 (failure at the scribe, method A; in the rest of the surface, method B) [13-16].

TABLE VI
Degree of rusting, ASTM d 1654
Salt spray (fog) testing, ASTM B 117, 3500 hours

1. Evaluation at the scribe

Primer	Pigment volume concentration, %										
	45.0	47.5	50.0	52.5	55.0	57.5	60.0	62.5	65.0	67.5	70.0
A	*	*	*	*	5	6	7	7	7-8	7-8	7
B	*	*	*	*	6-7	8	10	9-10	8-9	8	7-8
C	*	*	6	7	8	9-10	9	8	*	*	*
D	6	7	7	9	9	8-9	7	*	*	*	*
E	6	7-8	9	9-10	9-10	7	7	*	*	*	*

2. Evaluation of the unscribed area

Primer	Pigment volume concentration, %										
	45.0	47.5	50.0	52.5	55.0	57.5	60.0	62.5	65.0	67.5	70.0
A	*	*	*	*	8-9	8	9	9	9-10	8	7
B	*	*	*	*	9	8-9	9	7-8	7	6	6
C	*	*	9	10	9-10	8	9	8	*	*	*
D	8-9	9	9	10	9-10	9	7	*	*	*	*
E	9	9-10	10	10	9	6	4	*	*	*	*

* Untested; PVC was too far from the critical value (CPVC)

Rating of failure at X-cut is evaluated according to the representative mean creepage from scribe; value 10 defines a mean failure of 0 mm, while 0 corresponds to 16 mm or more. In the unscribed area, failure is measured taking into account the percentage of surface corroded by the medium; the scale ranges from 10 (no failure) to 0 (over 75 % of the failed area).

A simultaneous analysis of the experimental results shows that the best behaviour for each one of the formulated series, was attained at PVC values closed to the correspondent CPVC. As the lamellar zinc content increased, the most efficient PVC values decreased. Concerning anticorrosive capacity, no significant differences were observed in the unscribed areas for the testing periods considered (3500 hours in salt spray chamber and 55 months in weathering exposure, Tables VI and VII). However, when the assessment at the scribe was made, an improvement in the corrosion-inhibitive behaviour of the coatings formulated with lamellar zinc was noted: at the end of both tests, the degree of rusting in series B, C, D, and E, with PVC values near the corresponding CPVC ones, ranged from 9 to 10 while in series A (100 % spherical zinc) the corrosion resistance at PVC more adequate (65.0 and 67.5 %) was less, 7 or 7-8.

TABLE VII
Degree of rusting, ASTM D 1654
Wheather exposure tests, La Plata, 55 months

1. Evaluation at the scribe

Primer	Pigment volume concentration, %										
	45.0	47.5	50.0	52.5	55.0	57.5	60.0	62.5	65.0	67.5	70.0
A	*	*	*	*	4-5	5	6	6	7	7	6
B	*	*	*	*	5	7-8	9	8	6-7	7	7
C	*	*	6-7	8	8	9	8	6	*	*	*
D	5	6	9	9-10	9	7	6	*	*	*	*
E	5	7	8-9	9	8-9	8	6	*	*	*	*

2. Evaluation of the unscribed area

Primer	Pigment volume concentration, %										
	45.0	47.5	50.0	52.5	55.0	57.5	60.0	62.5	65.0	67.5	70.0
A	*	*	*	*	8	8	8	9	9	8	8-9
B	*	*	*	*	8-9	9	9	9-10	8	8	7-8
C	*	*	8-9	9	9	9	8-9	7-8	*	*	*
D	8	9	8-9	9	8-9	9	8	*	*	*	*
E	8	9	8-9	9	9-10	8	8	*	*	*	*

* Untested; PVC was too far from the critical value (CPVC)

The before mentioned results could be explained owing to zinc corrosion products on spherical particles may not only increase the electrical resistance of the protective system but may also decrease the amount of effective available zinc since the center of the particles could be electrically isolated between them as well as with the metallic base. On service conditions and for the dry film thicknesses usually applied enough water permeates so that zinc corrosion takes place although the resulting rate becomes more reduced by the barrier effect, the zinc corrosion is local and consequently the iron or steel are not cathodically protected. This may be the cause of the low corrosion control observed in the series A (100 % spherical zinc) when its behaviour is related with other series studied.

Finally, from a visual inspection of the tested panels (particularly in the nearest zone to the scribe), it was concluded that owing to the galvanic activity, zinc corrosion products were abundant in the formulations with PVC significantly higher than the CPVC, moderate quantities at PVC near the critical value and reduced or very reduced at low PVC. Besides, it is important to remark that the results corresponding to lamellar zinc primer displayed a behaviour as anode too available at PVC values near CPVC since greater amounts of white zinc corrosion products were observed and consequently a shorter useful life might be expected.

3. 100 % relative humidity testing: degree of blistering

The mean values for 968 hours (40 days) are mentioned in **Table VIII**. Degree of

blistering was assessed according to ASTM D 714. Size of blistering is described in an arbitrary numerical scale from 10 to 0, in which 10 represents no blistering while the frequency is defined qualitatively, designing as D (dense), MD (medium dense), M (medium) and F (few).

TABLE VIII
Degree of blistering, ASTM D 714
100 % relative humidity chamber, ASTM D 2247, 986 hours

Primer	Pigment volume concentration, %										
	45.0	47.5	50.0	52.5	55.0	57.5	60.0	62.5	65.0	67.5	70.0
A	*	*	*	*	10	10	10	10	10	10	10
B	*	*	*	*	10	10	10	10	10	10	10
C	*	*	8-F	9-F	9-F	10	10	*	*	*	*
D	8-F	8-M	6-M	6-MD	9-F	10	10	*	*	*	*
E	6-MD	4-MD	6-M	8-F	10	10	10	*	*	*	*

* Untested; PVC was too far from the critical value (CPVC)

Results corresponding to coated panels showed an apparent higher tendency to blister in the compositions in which lamellar zinc was used as unique pigment (series E), particularly at PVC values slightly less than critical one.

As spherical zinc/lamellar zinc ratio increased (series C and D) the blistering resistance also increased; blisters were not observed for pigment levels near or higher than the corresponding CPVC. On the other hand, series A (100 % spherical zinc) and B (75/25 spherical zinc/lamellar zinc ratio) showed no blistering, meaning that no liquid or gas filled projections took place.

The higher tendency to form soluble corrosion products from lamellar zinc primers may be the responsible of the apparent less blistering resistance showed in the 100 % relative humidity testing (osmotic blistering).

CONCLUSIONS

1. Lamellar zinc primers showed an apparent reduction in the effective PVC; the levels from 50 to 55 % were the best and they are estimated to be near the corresponding CPVC. The CPVC of these primers is significantly lower than that assessed for spherical zinc primers which was approximately 66 % .
2. Taking into account both corrosion and blistering resistance, the best behaviour was attained with 75/25 spherical zinc /lamellar zinc ratio (series B) at PVC near 60.0 %. The sample with 50/50 ratio (series C) at a PVC slightly less (approximately 57.5 %) also displayed a very good performance at the end of all the tests considered.
3. For 6 months storage, lamellar zinc incorporated to the epoxy base showed very low sedimentation; after adding the curing agent, the primer can be applied with only a previous light stirring. In the case of spherical zinc primers, for the quoted period in can, displayed a heavy pigment settlement and consequently a very difficult handy redispersion which may lead to more heterogeneous films with poor mechanical properties, high porosity, reduced corrosion-inhibitive capacity, etc.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors are grateful to CIC (Comisión de Investigaciones Científicas) and to CONICET (Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas) for their sponsorship for this research, to Chem. Eng. L. Garrido (CETMIC) for the determination of particle size distribution of zinc pigments and to Chem. Tech. O.Sindoni and P. Pessi for the experimental samples manufacture and photographs, respectively.

REFERENCES

- [1] Hare, C.H.- **Anti-corrosion Barrier and Inhibitive Primers**, Federation Series on Coatings Technology, Unit 27, Federations of Societies for Coatings Technology, (1979).
- [2] Phifer, E.- **J. Prot. Coat. & Lin.**, **3**, 22 (1992).
- [3] Theiler, F.- **Corrosion Sci.**, **14**, 405 (1974).
- [4] Feliú, S., Barajas, R., Bastidas, J. M., Morcillo, M.- **J. Coat. Technol.**, **61** (775) 63 (1989).
- [5] Feliú, S., Barajas, R., Bastidas, J. M., Morcillo, M.- **J. Coat. Technol.**, **61** (775) 71 (1989).
- [6] Hare, C. H., Wright, S. J.- **J. Coat. Technol.**, **54**, (693), 65 (1982).
- [7] Leclercq, M.- **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, **69** (6), 144 (1986).
- [8] Kafka, A. S.- **Pigment Handbook**, Vol.I, Patton Ed., Wiley, N.Y., USA, 819 (1973).
- [9] Benda Lutz Werke - **Technical Brochures**, Traismauer, Austria (1991).
- [10] Zimmermann, K.- **European Coat. J.**, **1**, 14 (1991).
- [11] Giudice, C. A., Benítez, J. C., Rascio, V.- **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, **63** (4) 153 (1980).
- [12] Patton, T. C.- **Paint Flow and Pigment Dispersion**, Wiley & Sons, N.Y., USA, (1966).
- [13] Liu, T.- **Corrosion Control by Organic Coatings**, NACE Publication, Leidheiser Editor, Texas, USA, 247 (1981).
- [14] Appleman, B. R., Campbell, P. G.- **J. Coat. Technol.**, **54** (686) 17 (1982).
- [15] Mac Dowell, L. G.- **Mat. Performance**, **31** (4) 30 (1992).
- [16] Simpson, C. H., Ray, C. J., Skerry, B. S.- **J. Prot. Coat. & Lin.**, **5**, 32 (1991).

ANALISIS TEORICO DEL COMPORTAMIENTO Y DE METODOS ELECTROQUIMICOS UTILIZADOS PARA CARACTERIZAR SISTEMAS METAL/RECUBRIMIENTO ORGANICO/ELECTROLITO ACUOSO

THEORETICAL ANALYSIS OF THE BEHAVIOUR AND ELECTROCHEMICAL METHODS EMPLOYED TO CHARACTERIZE METAL/ORGANIC COATINGS/ AQUEOUS ELECTROLYTE SYSTEMS

A.R. Di Sarli¹

SUMMARY

Corrosion protection and decorative properties are required by paint films to protect adequately structures or equipment exposed to different environmental conditions.

As service trials required long exposure periods, laboratory tests were developed to replace them: immersion in water and sodium chloride solutions at different temperatures, salt spray and Weather-Ometer accelerated trials. The objective of these empirical tests leads to intensify coatings degradation as well as to find a correlation between tests hours and natural exposure time. Experience has demonstrated that such correlation not always is complete, since under both natural or artificial experimental conditions, coating deterioration and metallic corrosion mechanisms can be different.

Electrochemical techniques are now employed to determine the performance of the coated material.

Corrosion protection depends not only on the physical properties of the paint film but also on its chemical and electrical behaviour in the corrosive medium. Therefore, electrochemical tests are prevalingly used to evaluate corrosion grade and/or to make more understandable the reasons by which a metallic substrate is protected by paint films. Sometimes, these tests are considered accelerated because of the continuous contact between sample and electrolyte; besides allowing for basic studies of the paint degradation processes, they have the advantage of being independent of the operator subjectivity.

There is controvertial literature about experimental troubles as well as on the electrochemical tests and in service performance correlation. One of such troubles arise from the high electrical resistance of some paint films used in practice; however, it can be minimized employing AC techniques. Impedance measurements have proved to be very useful for characterizing organic coatings, but in contrast to the measure apparent simplicity, data related to the impedance of coated systems must be carefully analyzed and interpreted in order to avoid wrong conclusions.

In this study, the usage of electrochemical techniques for characterizing the anticorrosive behaviour of coated metals has been considered. Thus, aspects

¹ Miembro de la Carrera del Investigador de la CIC

related to coating water permeability, metal/organic coating adhesion, metallic substrate corrosion and organic coating deterioration have been investigated by means of impedance measurements. This implied that not only data analysis procedures but also mathematical models should be developed. Impedance measurements and corrosion potential results were correlated to the polymer composition and structure as well as with the substrate properties and surface treatment. Besides, they were also compared with those arisen from other techniques (measures of the coating oxygen permeability and standardized tests based on visual inspection).

All the information gathered through multiple experiments served to give a theoretical explanation, at least from an electrochemical viewpoint, to the behaviour of different paint systems. It also supplies one way for reaching a scientific optimization of organic coating formulations, application procedures and surface treatments, results which may eventually be included in future specifications.

Keywords: *impedance measurements, adhesion, water permeability, oxygen permeability, corrosion, organic coatings, equivalent circuits, mathematical models.*

I. INTRODUCCION

Frecuentemente, diferentes tipos y formulaciones de recubrimientos orgánicos son empleados para proteger estructuras metálicas contra la corrosión y, simultáneamente, proveerlas del color y/o brillo requeridos. Obviamente, al considerar los múltiples recubrimientos comercialmente disponibles para un sustrato específico expuesto a un medio también específico, la selección del óptimo necesita una completa caracterización de sus propiedades más importantes. Es vital para el desarrollo de nuevas formulaciones y resulta particularmente importante en la actualidad debido a que nuevas y estrictas legislaciones ambientales adoptadas a nivel mundial tienden a prohibir el uso de un gran número de productos de comprobada efectividad.

La forma más confiable de estudiar la adecuación de un recubrimiento a un medio y a un material específicos es la exposición de los sustratos pintados a las condiciones reales de servicio durante un tiempo prolongado; si durante su transcurso el metal pintado se comporta continuamente bien puede garantizarse, casi sin riesgos, el uso de ese recubrimiento para el caso específico estudiado. En la práctica, sin embargo, tal metodología insume demasiado tiempo; por tal motivo se desarrollaron los llamados ensayos acelerados de laboratorio [1-3]. El objetivo de estos últimos, totalmente empíricos, es intensificar las condiciones ambientales (concentraciones más altas de iones agresivos, temperaturas más elevadas, mayor intensidad de la radiación ultravioleta, etc.) para acelerar la velocidad de degradación del recubrimiento y tratar de encontrar alguna correlación entre las horas de ensayo artificial y el tiempo de exposición natural. En este sentido, la práctica ha demostrado que no siempre existen tales correlaciones ya que bajo condiciones experimentales muy severas, los mecanismos de corrosión y deterioro pueden diferir de los producidos en condiciones naturales [4-6]. En consecuencia, se han desarrollado ensayos que simulan mejor las condiciones de servicio [7], aunque continúa siendo difícil usar los llamados acelerados para predecir el comportamiento de un recubrimiento expuesto a diferentes condiciones de servicio.

Gradualmente, las industrias productoras de pinturas comenzaron a introducir los métodos científicos en sus procedimientos de caracterización [8,9]. La desventaja más importante de la mayoría de estas técnicas es que individualmente son capaces de dilucidar sólo un pequeño aspecto del espectro total de propiedades del recubrimiento. Por lo tanto, para obtener una caracterización total se requiere el empleo de un gran número de complicadas metodologías. En este campo, las técnicas electroquímicas tuvieron (y tienen) un desarrollo en gran escala ya que probaron su utilidad para estudiar varias facetas del material recubierto, en particular, su corrosión y el deterioro de la cubierta [10].

La protección contra la corrosión depende no sólo de las propiedades físicas de las películas de pintura sino también de su comportamiento eléctrico y químico en el medio corrosivo. Entonces, los ensayos electroquímicos son usados, predominantemente, para evaluar el grado de corrosión y/o proveer una mejor comprensión de cómo una película de pintura protege al sustrato metálico. Muchas veces, estos ensayos son considerados acelerados debido a que la muestra está permanentemente expuesta a la acción del electrolito [11]; además de permitir estudios más fundamentales de los procesos de degradación de las pinturas, tienen la ventaja de ser independientes de la subjetividad del operador [12].

En la literatura existe una cierta controversia respecto a los problemas experimentales y a la correlación existente entre los resultados de ensayos electroquímicos y el comportamiento real de las pinturas en servicio. Uno de los problemas de estos ensayos es la alta resistencia eléctrica ofrecida por algunas películas de pintura usadas en la práctica; sin embargo, dicho inconveniente pudo ser minimizado a partir del empleo de técnicas con corriente alterna [13-15]. Las medidas de impedancia, relativamente recientes, han demostrado gran utilidad al ser empleadas para la caracterización de recubrimientos orgánicos [16]. En contraste con la aparente simplicidad de las medidas, los datos sobre la impedancia de sistemas recubiertos deben ser cuidadosamente analizados e interpretados con el fin de evitar arribar a conclusiones incorrectas.

En este trabajo se ha investigado la posibilidad de utilizar técnicas electroquímicas para caracterizar el comportamiento de un metal pintado frente a la corrosión. Mediante medidas de impedancia se ha tratado de dilucidar aspectos vinculados con la permeabilidad al agua del recubrimiento, la adhesión metal/película orgánica, la corrosión del sustrato metálico y el deterioro del "film" orgánico. Esto demandó el desarrollo de procedimientos de análisis de datos y modelos matemáticos. Los resultados de las medidas de impedancia y del potencial de corrosión han sido correlacionados con la composición y estructura del polímero así como también con las propiedades del sustrato y su tratamiento superficial; además, se los comparó con los obtenidos mediante otras técnicas, por ej., medidas de permeabilidad al oxígeno del recubrimiento y ensayos normalizados de inspección visual.

La información emergente de los múltiples experimentos sirvió para explicar teóricamente, al menos desde un punto de vista electroquímico, el comportamiento de diferentes sistemas de pintado. También provee una de las vías necesarias para la optimización científica de la formulación de recubrimientos orgánicos y la eventual transferencia de sus resultados al sector productivo (fundamentalmente la industria de la pintura).

Finalmente, con estos estudios se espera realizar una contribución que permita hacer más comprensible el uso de medidas de impedancia para la investigación de metales pintados.

II. PROPIEDADES DE LOS RECUBRIMIENTOS ORGANICOS

Cuando el uso de recubrimientos orgánicos es factible, las estructuras metálicas pueden ser protegidas contra la agresión de un medio corrosivo específico de manera relativamente económica. La eficiencia de tal protección está determinada por un cierto número de propiedades inherentes al sistema recubierto (sustrato metálico, eventualmente la preparación y/o el pretratamiento superficial, composición y espesor de la capa o capas de pintura). En este capítulo se analizan aspectos fundamentales del recubrimiento tales como su estructura, composición y propiedades de adhesión y delaminación. Una información detallada al respecto puede proveer una adecuada caracterización del sistema en cuestión. En esta revisión se indicará cómo las técnicas electroquímicas, cuyos datos pueden (y deben) ser corroborados y complementados mediante otros métodos cada vez que ello sea posible, son capaces de suministrar tal información.

Composición de los recubrimientos orgánicos

Antes de hacer una detallada descripción del comportamiento y propiedades de los recubrimientos orgánicos deben efectuarse algunas consideraciones sobre su composición. En general, una pintura consiste de tres componentes básicos: el o los pigmentos, el ligante y los disolventes y/o diluyentes. Además puede contener, aunque en proporciones muy bajas, aditivos [17-20].

El **pigmento** es un sólido, finamente dividido y disperso en la masa líquida, que al formarse la película le proporciona color, poder cubritivo y resistencia al medio ambiente. Eventualmente puede tener propiedades anticorrosivas.

El **ligante** es un material polimérico formador de la película, responsable de la transformación de líquido a sólido cuando la pintura es extendida sobre una superficie conformando una capa de poco espesor. Su composición controla propiedades de la película tales como permeabilidad al agua, al oxígeno y a los iones así como también su resistencia química y a la luz ultravioleta.

Los **disolventes** tienen por finalidad disolver al ligante y darle a la pintura la viscosidad adecuada para facilitar su aplicación. Los **diluyentes**, que no son disolventes del material polimérico, pueden ser incorporados para diluir el producto y, por su menor precio, reducir costos.

Las pinturas incluyen también pequeñas proporciones de aditivos con fines específicos: **secantes** (destinados a acelerar el secado al aire en el caso de productos oleorresinosos); **plastificantes** para mejorar la flexibilidad de la película; **espesantes** para aumentar la viscosidad; **agentes reológicos** para dar características de falso cuerpo; **agentes de curado** en aquellos productos que requieren un catalizador del proceso de secado, etc.

Corrosión

La corrosión puede ser definida como un proceso electroquímico de disolución del metal. Para la mayoría de éstos es un proceso espontáneo y continuo, factible de ser considerado como el camino inverso a la obtención de los metales puros a partir de los minerales. Mientras que en este último caso se entrega energía a un mineral para la obtención del metal, durante la corrosión el metal vuelve a su condición de mineral liberando energía. La corrosión en medios acuosos es un proceso que involucra la oxidación y reducción de especies electroactivas [20]. La **Fig.1** es una representación esquemática del proceso de corrosión del hierro en un medio acuoso corrosivo.

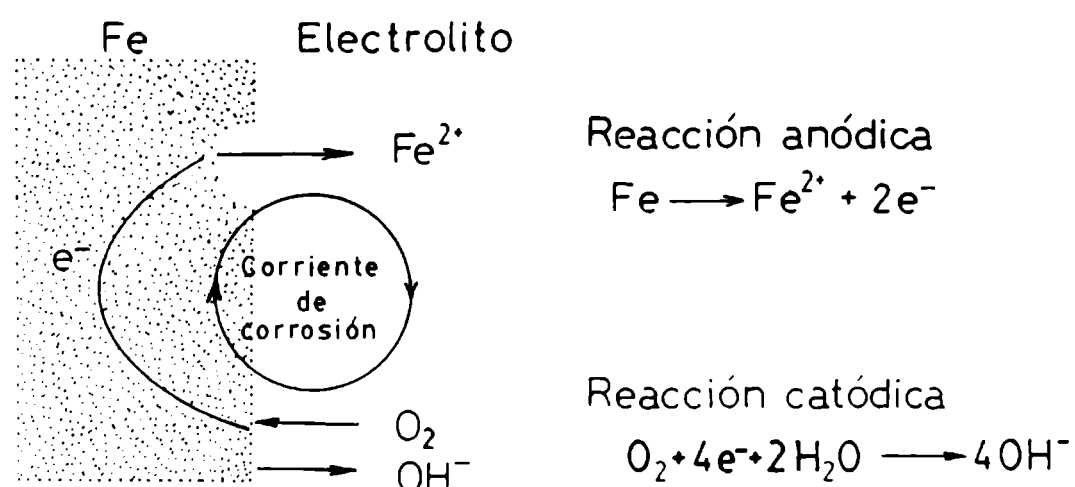


Fig.1 - Corrosión del hierro expuesto a una solución electrolítica.

La reacción de oxidación es la disolución anódica del hierro. En las zonas anódicas, los iones Fe^{2+} dejan la red metálica para formar compuestos solubles y/o insolubles mientras que un exceso de electrones se concentra en el metal.

En los sitios catódicos, cantidades electroquímicamente equivalentes de especies electroactivas son reducidas por el exceso de electrones. En soluciones acuosas neutras o ligeramente alcalinas, la reacción catódica más importante es la reducción del oxígeno para formar iones hidroxilo:



Otra reacción catódica que puede tener lugar bajo ciertas condiciones de acidez es la reducción de iones hidrógeno:



causando ambas reacciones un aumento de pH en las zonas catódicas.

Para completar el ciclo electroquímico de corrosión se necesita la conducción iónica en la fase acuosa para evitar la acumulación de carga en la vecindad de los sitios activos; esta conducción puede ser provista por iones disueltos en el electrolito. Según la teoría del potencial mixto, las áreas anódicas y catódicas pueden ser átomos similares, separados solamente por distancias interatómicas, o aún el mismo átomo en intervalos consecutivos [22]. Estas zonas también pueden estar muy separadas debido a los gradientes de concentración de oxígeno y/o de las especies iónicas en el electrolito, a la presencia de diferentes fases y a su distribución en el metal. Finalmente, las reacciones anódicas y catódicas pueden tener lugar sobre superficies metálicas diferentes conectadas eléctricamente llamadas, respectivamente, ánodo y cátodo.

Toda reacción electroquímica está caracterizada por el transporte de carga (iones y electrones) a través de la interfase metal/electrolito. La reacción sobre un electrodo puede ser descrita como aquella cuya fuerza electromotriz es el potencial de electrodo. En electrodos sobre los que se produce sólo una reacción de transferencia de carga, el potencial de electrodo en el equilibrio se expresa mediante la ecuación de Nernst que relaciona las concentraciones de las especies oxidadas y reducidas. Si, en cambio, el electrodo se aparta de esa condición de equilibrio se obtendrá un potencial mixto conocido como potencial de corrosión. Su valor se encuentra entre los potenciales reversibles del ánodo y del cátodo pero

más cerca del correspondiente a la reacción más rápida.

A medida que los iones abandonan el ánodo, la superficie del metal se carga negativamente mientras que en la solución cercana a dicha superficie se forma una delgada capa de iones solvatados cargados positivamente (cationes). Esta región se llama doble capa electroquímica; tiene un espesor de varias monocapas de agua y se forma instantáneamente cada vez que un metal entra en contacto con una solución electrolítica. Aunque existen varios y complicados modelos, la doble capa es eléctricamente asimilada a un simple capacitor de placas paralelas cuya capacidad es típica, y constante por unidad de área, para un metal específico expuesto a una solución también específica.

Protección contra la corrosión por recubrimientos orgánicos

Las propiedades anticorrosivas de recubrimientos orgánicos aplicados sobre sustratos metálicos se atribuyen a un efecto barrera, eventualmente complementado por una inhibición activa [17,23,24] como se muestra en la Fig.2:

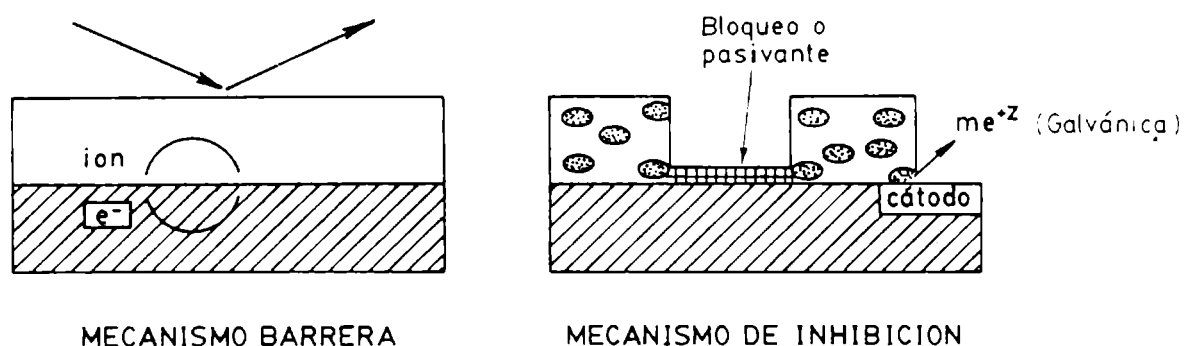


Fig.- 2

El efecto barrera de un recubrimiento reduce el movimiento de especies químicas hacia y desde la superficie metálica y, en consecuencia, también retarda el inicio de las posibles reacciones de corrosión. En formulaciones que contienen pigmentos anticorrosivos el sustrato podría, además, ser protegido por un mecanismo pasivante, de bloqueo y/o por una inhibición galvánica.

Propiedades de barrera

A $pH \geq 7$, la reacción de corrosión de un metal requiere la presencia de agua y oxígeno sobre su superficie. Idealmente, un recubrimiento provee protección cuando crea una barrera física entre el sustrato metálico y el medio acuoso corrosivo. En la práctica, sin embargo, las propiedades aislantes de esta barrera física están limitadas porque los recubrimientos orgánicos son, en cierta medida, permeables al agua y al oxígeno. Se ha establecido que, en condiciones normales, una película de pintura está saturada de agua al menos la mitad de su vida en servicio y el resto del tiempo contiene una cantidad que, en su comportamiento, es comparable a la de una atmósfera con alta humedad [25]. Asimismo se encontró que la velocidad promedio de transporte de H_2O a través de un recubrimiento de este tipo es, aproximadamente, 10 a 100 veces mayor que la de su consumo sobre una superficie que se corroe libremente [17]. También se reportó que, en la mayoría de los casos, la difusión de O_2 a través del recubrimiento es suficientemente elevada como para poder limitar la corrosión [26]; por consiguiente, está claro que las propiedades de barrera física por sí solas no explican la acción protectora de dichos recubrimientos.

La resistencia óhmica, que también es parte del mecanismo de barrera, puede agregar una protección adicional. Este fenómeno está basado en un retardo de las reacciones al inhibir el transporte de carga entre las áreas anódicas y catódicas dentro de la celda de corrosión electroquímica. En la Fig. 2 queda claro que, en principio, un aumento de la resistencia electrónica y/o iónica en el ciclo de corrosión puede reducir la velocidad de reacción. Por ej., la resistencia electrónica podría verse incrementada por la formación de una película aislante de óxido sobre el metal; en cambio, la aplicación de recubrimientos orgánicos sobre dicha superficie provoca un aumento de la resistencia al flujo iónico debido a la, en general, elevada capacidad dieléctrica exhibida por la materia orgánica utilizada en la formulación de pinturas.

En este contexto debe enfatizarse que la adhesión recubrimiento/sustrato también juega un papel importante en el transporte de cargas eléctricas. Esta es una propiedad interfacial que depende de la naturaleza química del polímero y de su grado de polimerización así como también del metal y de su tratamiento superficial. Para que una película de pintura sea adherente, firme y continua es necesario que se forme algún vínculo entre la superficie metálica y el recubrimiento.

Adhesión en recubrimientos orgánicos

La función principal de la adhesión de películas orgánicas es impedir la formación de una capa de electrolito acuoso en la interface metal/recubrimiento, limitando la expansión macroscópica de la corrosión de la superficie metálica.

Cualitativamente, se entiende por adhesión la atracción recíproca entre materiales similares o diferentes en contacto. Más específicamente, se distinguen tres tipos de adhesión: a) la debida a las fuerzas de los enlaces moleculares entre dos superficies (no medibles); b) la provocada por el trabajo termodinámico representado por la diferencia entre las energías libres superficiales de los dos materiales separados y la energía libre interfacial (datos disponibles sólo para unos pocos materiales) y c) la adhesión experimental, i.e., la fuerza necesaria para separar los dos materiales en contacto (medible).

Tensión superficial y humectabilidad

La mayoría de los átomos y moléculas presentan algún grado de atracción recíproca, la que varía con el tipo de átomo considerado. Hay, sin embargo, una característica común a todas las fuerzas intermoleculares: son efectivas sólo a distancias cortas (< 10 nm), por lo tanto, es necesario lograr un buen contacto entre los materiales que actúan como adhesivo y como base. La tensión superficial es una medida directa de las fuerzas intermoleculares y es la resultante de las fuerzas de atracción entre las moléculas del seno del material y de la región superficial, tendientes a reducir el número de moléculas en la superficie. El concepto de "humectabilidad" o "mojado" puede explicarse considerando una gota de líquido en contacto con una superficie sólida plana. La ecuación de Young:

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta$$

representa el estado de equilibrio de las fases presentes donde θ es el ángulo de contacto y γ_{ij} son las energías libres superficiales de las fases, Fig.3. La condición $\gamma_{sv} \geq \gamma_{sl} + \gamma_{lv}$ existe.

El líquido humecta completamente la superficie ($\theta = 0$) si $\gamma_{sl} \geq \gamma_{sv} + \gamma_{lv}$. La "humectabilidad" o "mojado" es nula para $\theta = 180^\circ$ y se dice que es parcial en los casos intermedios ($0^\circ < \theta < 180^\circ$).

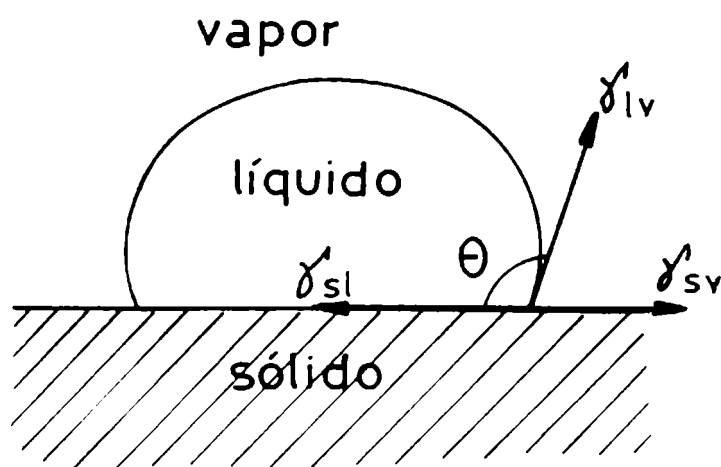


Fig.3.- Fase líquida en equilibrio con una superficie sólida.

En general se distinguen superficies de baja y de alta energía. Compuestos orgánicos tales como los polímeros pertenecen al primer grupo, con valores de $\gamma < 100 \text{ mJ m}^{-2}$, mientras que metales y cerámicos están dentro del último grupo y sus energías libres superficiales son $> 500 \text{ mJ m}^{-2}$. Respecto a superficies sólidas con baja energía, Zaisman define la tensión superficial crítica, γ_c , como la máxima tensión de un líquido que se expande espontáneamente sobre una superficie. Dicha tensión superficial crítica representa numéricamente la "humectabilidad" de una superficie; por consiguiente, para que una pintura sea capaz de "mojar" una superficie, su tensión superficial debe ser $\leq$ que el valor γ_c de la superficie.

Mecanismo de adhesión

Como se dijo, las fuerzas moleculares entre las capas superficiales del material polimérico y del sustrato influyen en el contacto interfacial y, a menudo, constituyen el principal mecanismo de adhesión. En el caso específico de un recubrimiento orgánico pueden identificarse tres tipos de adhesión [17,18]: química, polar y mecánica.

En la **adhesión química** se crea un vínculo por reacción química entre el sustrato y el recubrimiento. Tal vínculo, llamado de valencia primaria (enlaces iónicos o covalentes con energías de $40\text{-}400 \text{ kJ mol}^{-1}$), se forma porque los grupos funcionales del recubrimiento reaccionan en la interface con grupos complementarios del sustrato. Las fuerzas que actúan en esa adhesión son mucho mayores que las mecánicas pero sólo operan sobre átomos poco distanciados. Un ejemplo de enlace químico metal-película orgánica es la interacción entre las moléculas de los grupos epoxídicos y el sustrato metálico debida a una reacción de condensación con los grupos hidroxilo.

La **adhesión polar** es más común que la anterior y ocurre en la mayoría de los recubrimientos orgánicos. Los grupos polares de éstos son moléculas cargadas positiva o negativamente, que resultan atraídas por áreas de la superficie metálica con carga opuesta. Químicamente, la adhesión polar es considerada un vínculo de valencia secundaria donde el proceso tiene lugar por atracción física, o fisicoquímica, entre las moléculas de la resina y la estructura molecular de la superficie del sustrato. Las fuerzas que actúan son las de dispersión, interacciones dipolares y las de van der Waals con energías de $4\text{-}8 \text{ kJ mol}^{-1}$. Esta forma de adhesión puede ser estimulada incorporando más grupos polares en el recubrimiento polimérico y/o por la formación de una capa reactiva o polar sobre la superficie del sustrato metálico [19].

En las interacciones metal/polímero, los enlaces son generalmente secundarios o tipo puente de hidrógeno, excepto cuando se trata de resinas epoxídicas y silicatos de cinc.

La **adhesión mecánica** está directamente ligada a la rugosidad de la superficie (o perfil de anclaje). Si ésta es la adecuada ($\approx 40 \mu\text{m}$), la adhesión es mejor debido a que un aumento del área superficial de contacto metal-recubrimiento permite un mayor encastramiento de las cadenas del polímero en las irregularidades de una superficie metálica rugosa. Ejemplo de esto es el anodizado del aluminio o el fosfatizado de aceros que dan como resultado sustratos metálicos con cuya superficie, altamente porosa, es posible alcanzar un muy buen anclaje si el recubrimiento orgánico usado posee una viscosidad relativamente baja y buenas propiedades de humectación.

La **Fig. 4** presenta una superficie metálica pintada en la que los grupos polares de las moléculas del recubrimiento reaccionan con los correspondientes sitios activos del metal limpio. La representación es de una superficie arenada que exhibe pronunciados picos y valles los que aumentan el área superficial y, en consecuencia, la cantidad de sitios activos del metal. En este caso hay un aumento de la adhesión química, polar y/o mecánica.

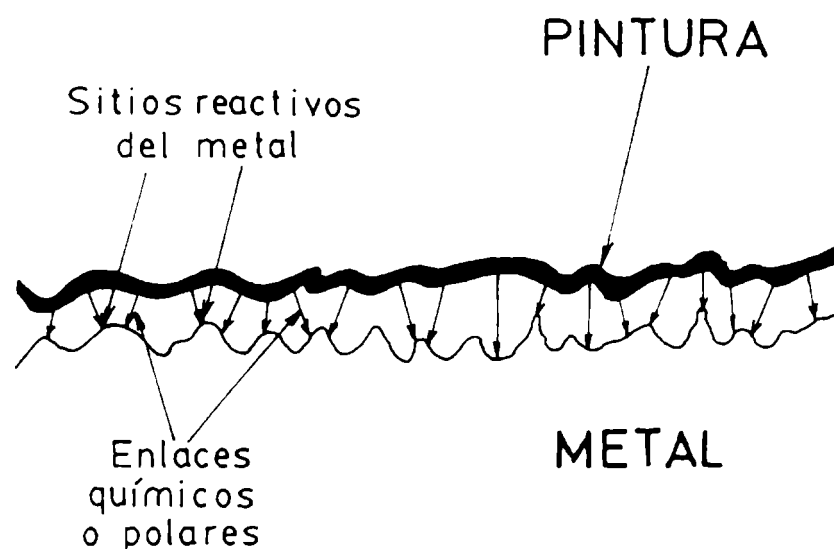


Fig.4.- Sistema de los tipos de adhesión sobre una superficie metálica pintada.

Medidas de adhesión

Según Holloway [27], los métodos para medir adhesión pueden ser agrupados en:

a) **Ensayos de inercia.** Involucran una rápida aceleración o desaceleración de un rotor recubierto con una película de pintura con el propósito de separar la película del sustrato. El método implica el uso de altas velocidades de rotación destinadas a provocar fuerzas centrífugas de gran intensidad. El rotor pintado gira a velocidad creciente hasta que la película se despega. Debido al proceso de fatiga del metal, los materiales disponibles para la construcción del rotor son muy limitados; además, para prevenir el efecto del calor provocado por la fricción con el aire es necesario trabajar en el vacío. En la práctica este método es muy poco utilizado.

b) **Ensayos de raspado.** Un buril con punta de diamante, y sometido a una carga, es presionado a lo largo de la película de pintura; luego se examina la ranura formada. En este ensayo, la magnitud de la adhesión está dada por el valor de la carga crítica, i.e., la carga por encima de la cual la ranura deja de ser

uniforme debido a que el recubrimiento se despegó del metal.

c) Ensayos de despegue. En este tipo de ensayo, un objeto es forzado a introducirse entre el recubrimiento y el sustrato o bien el recubrimiento es cortado y despegado mediante cintas adhesivas. La evaluación del grado de adhesión se hace, respectivamente, por la resistencia al despegue o la tendencia al escamado de las pequeñas islas de pintura formadas por el corte. Este método es muy usado por la rápida evaluación y facilidad de ejecución más le falta precisión cuantitativa. Y

d) Ensayos de tracción. Una fuerza de tracción creciente es aplicada entre el sustrato pintado y una pieza de apoyo adherida a la película de pintura hasta lograr su despegue. Si las fuerzas de cohesión entre los constituyentes del sistema de pintado fueran menores que las de adhesión al sustrato, el ensayo de tracción se caracterizará por el rompimiento de la cohesión y no de la adherencia pintura-sustrato. Otro tipo de falla que también puede suceder en el ensayo de tracción es la del adhesivo utilizado para pegar la pieza de apoyo al sustrato pintado o bien una rotura mixta (falla simultánea de adhesión-cohesión). La selección del adhesivo más adecuado es un factor importante para la correcta aplicación de este método.

De los cuatro métodos descriptos, el que presenta resultados menos subjetivos es el ensayo de tracción.

Factores que influyen la adhesión en la interface metal/polímero

Para entender completamente el mecanismo de adhesión debe caracterizarse la superficie del polímero, identificando el número de grupos funcionales que contiene y determinando cuales de éstos son los más reactivos. En realidad, el enlazamiento interfacial no es entre el metal y el polímero porque la superficie metálica está cubierta por una delgada capa de óxido (20-30 Å para metales como el acero o el aluminio); también debe considerarse el o los efectos de impurezas que aparecen formando parte de la capa superficial y de la segregación de compuestos metálicos.

Dos factores fundamentales para la formación de una película orgánica altamente protectora son:

- a) la cohesión entre los constituyentes del sistema y
- b) la adhesión de este último al sustrato.

Estos dos factores son antagónicos porque cuando la cohesión entre los diversos constituyentes sea máxima, la adhesión será nula. De esta manera, una pintura bien formulada es la que, sin perjudicar la cohesión molecular para que las películas sean resistentes y flexibles, permite obtener una gran adhesión. Obviamente, el lograr un recubrimiento adherente no depende sólo de la naturaleza de la pintura sino también del modo como se prepara la superficie del sustrato y de las condiciones de exposición ya que, por ejemplo, una de las causas más perjudiciales para esta interacción metal-polímero es el contacto con ambientes muy húmedos.

Humedad

Entre las propiedades que caracterizan a un recubrimiento anticorrosivo, la adhesión en presencia de agua o de vapor de agua es importante porque sus moléculas hacen que el recubrimiento se separe de la superficie metálica

(delaminación o despegue por agua). Dos mecanismos capaces de explicar esta delaminación han sido identificados en estudios de adhesión, uno mecánico y el otro químico. Puede suponerse que el agua atraviesa el polímero y forma una película cuyo espesor es de unas pocas moléculas en los puntos menos resistentes de la interface. El efecto químico produce una pérdida de adhesión al romperse los enlaces puente de hidrógeno y covalentes, mientras que el mecánico genera un aumento del área delaminada debido a las fuerzas originadas y a la naturaleza dinámica de los enlaces metal-polímero. Para reducir la delaminación por agua en superficies metálicas pintadas, el sustrato debe ser tratado para darle una adecuada rugosidad superficial y al mismo tiempo incorporar factores de adhesión para mejorar tanto la adhesión mecánica como la química. Funke [28] hizo un relevamiento de los factores que retardan la pérdida de adhesión de los recubrimientos orgánicos y recomienda un aumento del espesor de película de pintura o el uso de pigmentos barrera en vehículos hidrofóbicos. Básicamente, estos factores conducen a disminuir la permeabilidad al agua.

Tratamiento de superficies

El objetivo principal de la preparación de superficies a ser pintadas es crear las condiciones destinadas a promover la máxima adherencia recubrimiento-sustrato. Se alcanza de dos maneras complementarias: eliminando impurezas y materiales indeseables de la superficie del sustrato y aumentando el área superficial por el incremento del perfil de anclaje (rugosidad). Al aumentar el número de zonas activas en la superficie del sustrato se propicia la formación de más enlaces químicos y polares entre el recubrimiento y el sustrato. Los tipos de limpieza superficial son:

- a) Limpieza mecánica o manual, y
- b) Limpieza química.

a) **Limpieza mecánica o manual.** Este tipo de limpieza puede ser realizado por medio de herramientas que comprendan el empleo manual o mecánico de cepillos de cerda o de acero, lijas, papel o tela esmeril o herramientas de impacto, las cuales eliminan la mayor parte de los óxidos superficiales pero no trazas existentes en picaduras ni productos extraños adheridos a la superficie; es usada donde un tratamiento no abrasivo resulta impracticable o antieconómico. El arenado o el granallado son tratamientos abrasivos consistentes en el desgaste de la superficie a ser limpiada mediante un material granular (arena o partículas metálicas) que impacta a alta velocidad sobre la misma; siempre que sean viables, constituyen uno de los métodos de limpieza más eficaces pues posibilitan no sólo la eliminación del óxido u otras impurezas sino también la obtención de perfiles de rugosidad muy adecuados para el anclaje de una pintura.

b) **Limpieza química.** Comprende la limpieza con disolventes, álcalis, ácidos, vapores o emulsionantes, tensioactivos, etc. Aunque menos eficaces, los disolventes son muy usados por su fácil aplicación y por la capacidad para eliminar aceites o grasas. La limpieza con álcalis es un método eficiente, económico y menos peligroso que el anterior aunque su empleo no siempre es posible.

Pérdida de adhesión

Las moléculas de agua son capaces de interferir las interacciones moleculares y los vínculos responsables de la adhesión, acumularse en la interface formando ampollas y, eventualmente, causar la completa delaminación del recubrimiento. El **ampollamiento** ocurre por una pérdida localizada de adhesión recubrimiento-sustrato

en la que puede acumularse el agua e iniciarse la corrosión. El agua difunde a través de la fase compacta del polímero y/o de los poros o capilares del mismo. Las posibles causas de ampollamiento son:

a) **Hinchamiento.** Algunos polímeros tienen la propiedad de hincharse, ésto es aumentar su volumen cuando son expuestos a determinados medios.

b) **Retención de gases.** Aún después del secado, componentes volátiles del recubrimiento pueden quedar incorporados a la película y conducir a la formación de huecos, en y debajo de la matriz polimérica, en los que posteriormente se facilita la acumulación de agua.

c) **Procesos osmóticos.** La entrada de agua a través del recubrimiento impulsada por un gradiente de concentración.

d) **Reacciones catódicas.** Normalmente, el ampollamiento catódico no contiene agua neutra sino una solución alcalina. Esta alcalinidad es explicada en términos de una generación catódica de OH^- por la reacción de reducción del oxígeno en un medio acuoso.

Influencia de la adhesión sobre la corrosión del sustrato metálico

La revisión bibliográfica [29-36] muestra la controversia existente respecto a si la adhesión es el factor que define el grado de protección anticorrosiva de los recubrimientos orgánicos. Algunos ejemplos ilustrativos de tal contradicción se indican a continuación:

- Al comparar la pérdida de adhesión en acero y en vidrio pintados con una resina epoxídica y sumergidos en agua, James [29] observó que cuando ocurre ampollamiento en el acero también lo hay en el vidrio; sin embargo, en algunos casos el ampollamiento se produjo en este último pero fue despreciable sobre el acero. Por lo tanto, sugiere que el ampollamiento es el proceso primario y la corrosión una consecuencia.

- Gay [30], al estudiar probetas de acero recubiertas con diferentes tipos de pintura y sumergidas en agua de mar halló que, en general, la corrosión del sustrato acompaña la formación de ampollas aunque algunas veces observó corrosión a cierta distancia de las mismas; el autor verificó que sin corrosión no hay ampollamiento, apuntando que la pérdida de adhesión es una consecuencia de la corrosión.

- Walker [32], que empleó ensayos de tracción para medir la adhesión de diferentes tipos de recubrimiento antes y después de la inmersión, no pudo hallar ninguna correlación entre corrosión y adhesión pero sí que algunas veces recubrimientos con baja adhesión mostraban una gran resistencia a la corrosión.

- Funke y Haagen [26] hicieron un estudio comparativo de la absorción de agua en películas orgánicas libres o aplicadas sobre sustratos metálicos; dicho estudio mostró que si no existe falla interfacial, la absorción es menor en la película aplicada que en la libre. Además, después de un cierto tiempo en contacto continuo con agua, la curva de absorción de la película aplicada sobrepasa a la de la película libre debido a la acumulación de agua en la interface metal/pintura e involucra una disminución de la adhesión, asimismo asumen que el tiempo que le lleva a la película aplicada absorber más agua que la libre puede ser visto como una medida de su resistencia a la pérdida de adhesión. Finalmente concluyen que, en exposiciones a alta humedad, la adhesión de un recubrimiento orgánico al sustrato es una propiedad básica en la determinación de la protección contra la

corrosión porque si la adhesión no falla no habrá acumulación de agua en la interface metal/pintura.

- Jullien et al [35] compararon las propiedades electroquímicas y la adhesión metal/pintura de probetas de acero pintadas con la finalidad de analizar si la adhesión es, o no, un factor determinante en la protección anticorrosiva del metal pintado. Con tal finalidad se prepararon muestras recubiertas con diferentes (5) clases de resinas o bien con formulaciones en las cuales se variaba la composición (relación entre resinas poliuretánica y epoxídica). Los resultados indicaron que entre las diferentes clases de resinas escogidas, la más adherente era la que también presentaba las mejores propiedades electroquímicas asumidas como necesarias para inducir una buena protección anticorrosiva, es decir, altos valores de impedancia y del potencial de corrosión. En cambio, esos mismos resultados no se obtenían cuando la variable analizada era la variación estructural de una misma resina. En ese caso, la adhesión disminuía con el aumento de la impedancia; por tal motivo, los autores concluyeron que las medidas de adhesión son buenas para caracterizar las propiedades anticorrosivas de las diferentes clases de resinas pero que, dentro de una misma clase, las medidas de impedancia se muestran más selectivas que las de adhesión.

- Schwenk [36] afirmó que la pérdida de adhesión no implica invariablemente un perjuicio para la protección anticorrosiva ofrecida por un recubrimiento orgánico. Según él, en la medida que el recubrimiento permanezca intacto y la solución en la interface metal/pintura no sea agresiva para el metal, las propiedades anticorrosivas del recubrimiento no son perjudicadas por su ampollamiento o delaminación. Normalmente, la corrosión no existe en medios alcalinos, en ausencia de oxígeno o, generalizando, cuando hay limitaciones en el transporte de materia a través o debajo del recubrimiento. Por otro lado, la protección puede perderse si el recubrimiento es dañado o sufre ampollamiento ya que, en esta última instancia, la película es vulnerable a daños mecánicos. Una vez que la adhesión falla, la apertura de canales o caminos interfaciales con alta conductividad iónica permite que comience la corrosión si otras medidas precautorias (por ej. la incorporación de pigmentos electroquímicamente activos) no han sido tenidas en cuenta. Si la adhesión entre la película polimérica y la superficie metálica fuese perfecta no habría degradación de la estructura pintada por corrosión. Sin embargo, una adhesión perfecta es imposible en la práctica a causa de la considerable heterogeneidad tanto del recubrimiento como del sustrato. Además, otra posible causa de la pérdida de adhesión es la llegada del agua a la interface metal/pintura (adhesión húmeda); a menudo, esta última es la primera etapa en la degradación de un sistema pintado bien adherente. Podría considerarse como el mecanismo iniciador de una ampolla, la cual se define como el área interfacial donde se ha roto la adhesión recubrimiento/soporte y acumulado agua. En estos lugares, las reacciones de corrosión podrían comenzar fácilmente.

Inhibición activa

Una de las desventajas del uso de recubrimientos orgánicos para la prevención de la corrosión es el hecho que los mismos son relativamente sensibles a las cargas mecánicas y/o térmicas a las que, eventualmente, podrían verse sometidos. Durante su vida en servicio, una estructura pintada es susceptible de sufrir daños; a su vez, éstos podrían permitir el desarrollo de corrosión en y/o cerca del área dañada. En tal situación, las propiedades de barrera del recubrimiento no proveerán suficiente protección y deberán tomarse otras precauciones. Para prevenir un hipotético rápido deterioro del sistema pintado, en el interior de la capa de pintura más cercana al sustrato (pintura de fondo) se incorporan pigmentos electroquímicamente activos. Una vez que el sustrato metálico entra en contacto con el agua estos pigmentos proveen protección por un mecanismo de inhibición

activa. Sus diferentes tipos son: 1) pigmentos pasivantes, 2) pigmentos bloqueantes y 3) pigmentos galvánicos.

Los **pigmentos pasivantes** reconstruyen y estabilizan la película de óxido formada sobre el sustrato metálico expuesto. Algunos cromatos poco solubles en agua (cromato de cinc, cromato de estroncio, etc.) son usados como pigmentos pasivantes. En solución acuosa podrían causar una pasivación anódica de la superficie metálica (mediante especies cromo-oxígeno-agua muy estables) comparable a la ofrecida por la película protectora formada sobre aceros inoxidables.

Los **pigmentos bloqueantes** se adsorben en la superficie metálica, reduciendo el área activa de corrosión y oponiendo una barrera al transporte de especies iónicas hacia y desde el sustrato. Un ejemplo de este grupo son los pigmentos alcalinos (carbonato de plomo, sulfato de plomo, minio, óxido de cinc) capaces de formar jabones a través de su interacción con los aceites vegetales empleados en la elaboración de algunas pinturas o con resinas que incluyen aceites vegetales en su composición (alquídicas, fenólicas, etc.).

Los **pigmentos galvánicos** son partículas metálicas activas (i.e., se disuelven) respecto al sustrato. Al exponer estas partículas, por ej. de cinc, sobre una chapa de acero se corroerán mientras que sobre la superficie del metal base sólo tiene lugar, eventualmente, la reacción catódica. Algunos estudios acerca de pigmentos galvánicos parecen indicar la presencia de un mecanismo protector doble basado en un efecto galvánico inicial seguido por un efecto barrera en las últimas etapas de exposición [37-39]. El mecanismo global no es totalmente conocido.

Permeabilidad al agua

Es sabido que las películas orgánicas son permeables al agua en un grado que depende fuertemente de las propiedades intrínsecas del polímero. Los estudios de permeabilidad al agua y al oxígeno de recubrimientos orgánicos permiten obtener importante información sobre aspectos relacionados con su estructura y composición, la pérdida de adhesión y la corrosión metálica debajo de los mismos. Por lo tanto, tales estudios pueden ser usados para optimizar formulaciones, procedimientos de aplicación y curado así como también para evaluar el comportamiento del recubrimiento durante su envejecimiento en condiciones naturales o aceleradas de exposición.

En este punto se analizan las causas y fuerzas impulsoras que actúan durante la permeación de agua y de oxígeno a través del material polimérico. Como se describiera anteriormente, la corrosión se iniciará sólo si se reduce la adhesión recubrimiento-sustrato permitiendo que la acumulación de agua en la interface forme una doble capa electroquímica sobre la superficie metálica. La susceptibilidad a los problemas de adhesión húmeda es una medida de la eficiencia protectora del sistema de pintado y su teoría se discute más adelante.

Para que el metal base se corroa no sólo es necesaria la presencia de agua sino también la de oxígeno en las áreas catódicas donde estas especies son consumidas; por consiguiente, la velocidad de transporte de materia a través del recubrimiento podría ser la etapa controlante (más lenta) de las reacciones de corrosión. Además, la propagación del ataque puede tener lugar sólo después de una mayor pérdida de adhesión en los bordes de las ampollas, proceso este último ayudado por la presión del agua que se acumula. La presión osmótica del agua debajo de las ampollas, una de las mayores fuerzas que contribuyen a la delaminación, también es una función de las propiedades de barrera del recubrimiento.

Constantes que describen la permeabilidad al agua de los materiales

La permeabilidad al agua puede ser descripta mediante tres constantes [40-43]:

- solubilidad. **S** (adim)
- coeficiente de difusión. **D** (m^2s^{-1})
- coeficiente de permeabilidad. **P** (m^2s^{-1})

La **solubilidad** es una medida de la máxima cantidad de agua que puede estar presente en el recubrimiento y se define:

$$\text{Solubilidad} = \frac{V_{\text{agua absorbida}}}{V_{\text{total (recub. + agua)}}} \quad (2)$$

El **coeficiente de difusión** del agua en un recubrimiento orgánico es una medida de la movilidad de las moléculas de agua en el interior de dicho material; se define como la constante de proporcionalidad entre el flujo de materia ($\vec{J}$) y el gradiente de concentración del agua (c), en la dirección perpendicular al recubrimiento (x). Según la primera ley de Fick:

$$\vec{J} = - D_i \left(\frac{dc_i}{dx} \right) \quad (3)$$

donde:

$\vec{J} \Rightarrow$ flujo de la especie i que atraviesa la película. ($\text{mol cm}^{-2}\text{s}^{-1}$)

$D_i \Rightarrow$ coeficiente de difusión de la especie i . ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)

$c_i \Rightarrow$ concentración de la especie i en el "film". (mol cm^{-3})

Como se describirá más adelante, además del gradiente de concentración de agua se generan otras fuerzas impulsoras durante la permeación del agua a través de la materia orgánica. Por esta razón, se define un coeficiente de difusión efectivo, D_{ef} , que incluye la contribución de todos los diferentes mecanismos de transporte de agua. El hecho que la difusión en un recubrimiento no sea totalmente gobernada por la ecuación (3) es a menudo desconocido en la literatura y esto puede conducir a errores en la interpretación de los datos de permeabilidad al agua.

El valor del **coeficiente de permeabilidad** al agua de recubrimientos orgánicos es una indicación global de su permeabilidad ya que combina la solubilidad (S) con la difusión (D):

$$P = D.S \quad (4)$$

Fuerzas impulsoras de la permeación de agua

Para la permeación de agua en recubrimientos orgánicos se distinguen tres fuerzas impulsoras: gradientes de concentración, fenómenos osmóticos y fuerzas capilares.

La presencia de estas fuerzas es lo que ha conducido a la definición del coeficiente de difusión efectivo, D_{ef} , y su influencia sobre la solubilidad y el coeficiente de difusión se analiza a continuación.

a) Gradientes de concentración

Se dice que una difusión es pura, i.e. Fickiana, cuando la única fuerza impulsora es el gradiente de concentración de las especies transportadas, ecuación (3). Por su parte, la solubilidad no es afectada por la magnitud del gradiente de concentración.

b) Fenómeno osmótico

La Fig. 5 muestra un esquema simplificado de las fuerzas osmóticas que actúan sobre un sistema pintado.

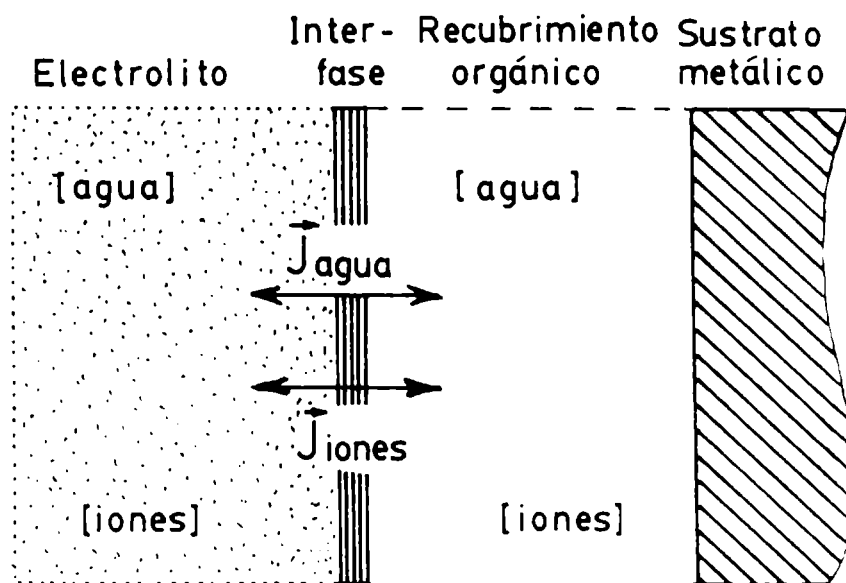


Fig.5 - Sistema simplificado de un sistema metal pintado/electrolito indicándose
→
los posibles flujos de materia, J.

En esta figura, la interface recubrimiento/electrolito es considerada como una membrana imaginaria entre dos medios continuos en los que están presentes diferentes concentraciones de oxígeno. Como, generalmente, los recubrimientos orgánicos son más permeables al agua que al oxígeno y a los iones [44-48], la membrana se considera semi-permeable o permselectiva.

La presión osmótica es el resultado de diferencias en la concentración de especies (c_i) a ambos lados de la interface; ejemplos, iones en la solución electrolítica, partículas dentro del recubrimiento (pigmentos disueltos, contaminantes, etc.) y/o debajo del mismo (residuos metálicos de un tratamiento superficial, productos de corrosión, etc.)

El fenómeno osmótico no afecta al coeficiente de difusión (D) pero sí podría hacerlo con la solubilidad del agua en el recubrimiento, dependiendo de la concentración de una especie particular a ambos lados de la interface. Si la concentración del lado del electrolito es mayor, se produce una disminución de la cantidad de agua que podría ingresar al recubrimiento; en cambio, si es mayor en el interior o debajo de la película orgánica atraerá más agua, originando presiones osmóticas dentro o debajo del recubrimiento y, como consecuencia, un aumento de la posibilidad de ampollamiento.

c) Fuerzas capilares

La atracción de agua hacia el interior de pequeños capilares existentes en la

matriz del recubrimiento también puede contribuir al transporte neto de la misma [49]. Normalmente, la velocidad de transporte en capilares es alta comparada con la difusión normal gobernada por la ley de Fick. El origen de los capilares en el recubrimiento puede ser muy diverso: a) formarse directamente después de la aplicación y el secado; b) la evaporación del disolvente durante el secado podría formar una red de capilares interconectados; c) una baja densidad local en el polímero; d) alguna incompatibilidad entre el ligante y los aditivos incorporados a la formulación; e) burbujas de aire formadas (y atrapadas) durante la aplicación y/o secado, etc. Además, estos canales o conductos podrían formarse (y crecer) debido a la condensación de las moléculas de agua que van ingresando en el recubrimiento.

Coefficiente de difusión efectivo

En presencia de diferentes mecanismos de transporte no es correcto usar el término coeficiente de difusión ya que éste está relacionado sólo con el transporte Fickiano. Por lo tanto, con el objeto de incluir todas las fuerzas impulsoras se define un **coeficiente de difusión efectivo** (D_{ef}). Dada la gran complejidad de un sistema pintado expuesto a un medio acuoso, es obvio que en la práctica resulta imposible individualizar los diferentes factores que contribuyen al valor del D_{ef} .

Permeación de agua en relación con la composición y la estructura del recubrimiento

En base a estudios bien diseñados, y ejecutados, de las constantes S y D, es posible identificar características del recubrimiento que permitan optimizar formulaciones, otorgándoles propiedades específicas para el mantenimiento de un buen comportamiento protector durante su vida en servicio (exposición a la intemperie, degradación por agentes químicos, etc.). En este parágrafo se analiza la relación entre permeabilidad al agua y la estructura y composición del recubrimiento.

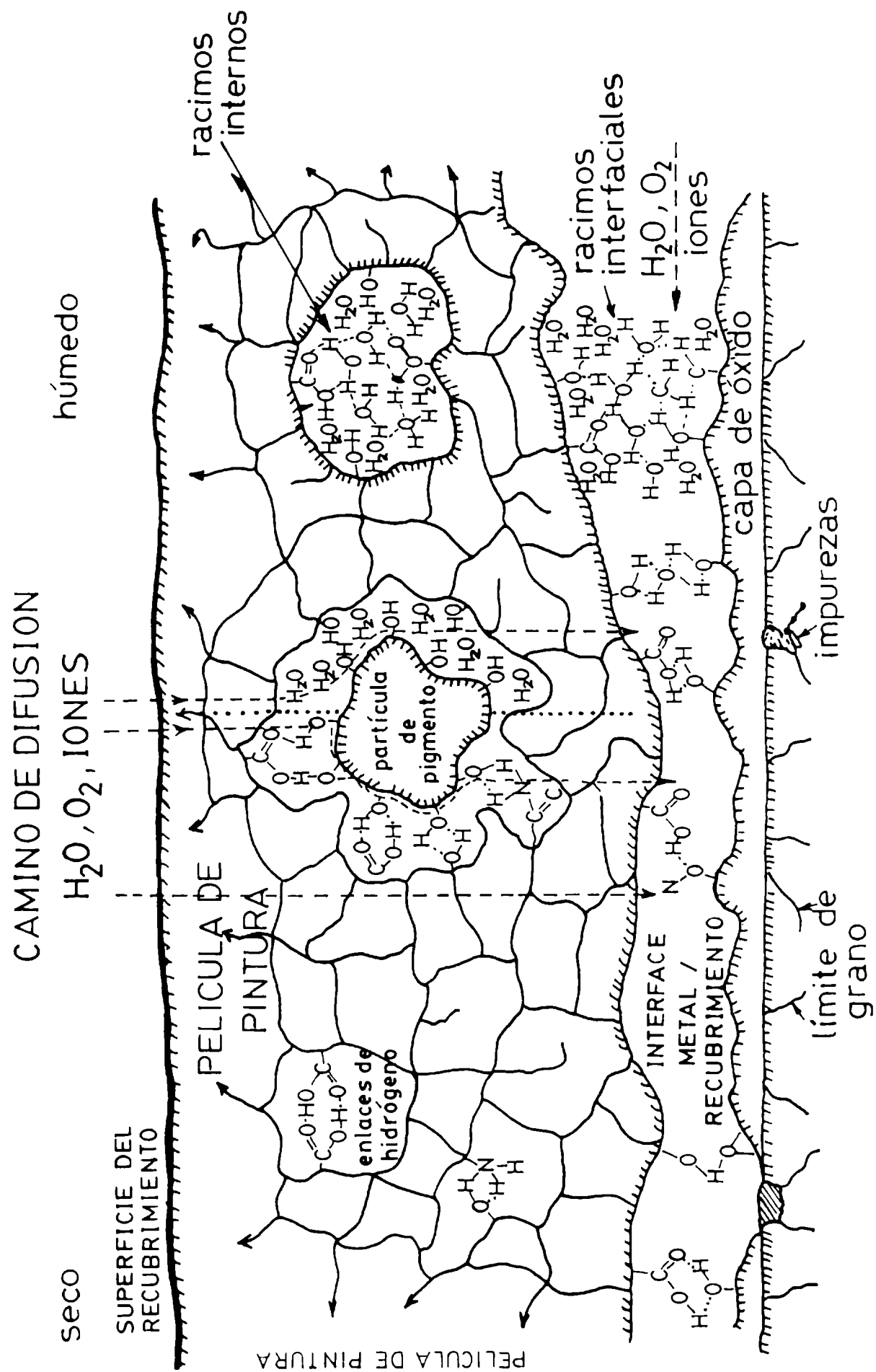
El agua puede incorporarse en sitios vacíos dentro y/o debajo del recubrimiento, **Fig. 6**, [50]:

En condiciones de muy baja humedad, las moléculas polares de agua pueden formar enlaces tipo puente de hidrógeno con grupos polares del polímero, tales como ácidos o aminas que no hayan reaccionado, o bien con grupos polares de la interface recubrimiento/sustrato. Si, en cambio, existe un exceso de agua, ésta podría acumularse por condensación en sitios vacíos factibles de existir en las interfaces pigmento/ligante y/o metal/recubrimiento así como también en la matriz polimérica.

La permeabilidad de la película orgánica está determinada por los siguientes factores [40,43]: estructura física y química del ligante, presencia de pigmentos, presencia de huecos en la película aplicada y temperatura.

a) Estructura del ligante

La información existente en la literatura indica que la permeabilidad al agua de la matriz de un ligante será baja cuando [43,51-53]: a) el esqueleto de la cadena hidrocarbonada no tenga sustituyentes hidrofílicos; b) el número de sustituyentes hidrofílicos sea pequeño; c) exista regularidad en la estructura, cristalinidad y empaquetamiento compacto; y d) no haya grupos altamente polares.



SENO DEL METAL

Fig.6.- Representación esquemática del sistema pintado: estructura del recubrimiento, capas de óxido del sustrato, caminos difusionales y formas en que el agua puede incorporarse a la película orgánica [50].

En otras palabras, se encuentra alta permeabilidad en polímeros polares y donde la movilidad de los segmentos de cadena es alta. Una medida de la permeabilidad al agua de un polímero es el volumen libre, V_l [54,55]; es decir, el volumen de recubrimiento que no está ocupado por las moléculas del polímero y resulta accesible al ingreso de las moléculas de agua. En principio V_l es definido, para un recubrimiento ideal en el cual no existen pigmentos ni sitios vacíos, como una función de la densidad molecular del recubrimiento y su valor está influenciado por las posibles oscilaciones de las moléculas del polímero, en particular de sus segmentos (cadenas laterales). Un creciente movimiento molecular permitirá que las moléculas de agua sean transportadas a través de estrechos canales, accediendo a espacios vacíos que, de otra manera, permanecerían aislados. También se espera que V_l aumente a medida que lo hace la temperatura; como se muestra en la Fig. 7, en particular por encima de la temperatura de transición vítrea (T_g), el valor de V_l aumenta muy rápido [56,57]. Esto ocurre por la mayor movilidad en el estado elástico (gomoso) ($T > T_g$), que en el estado vítreo (más rígido) del polímero ($T < T_g$).

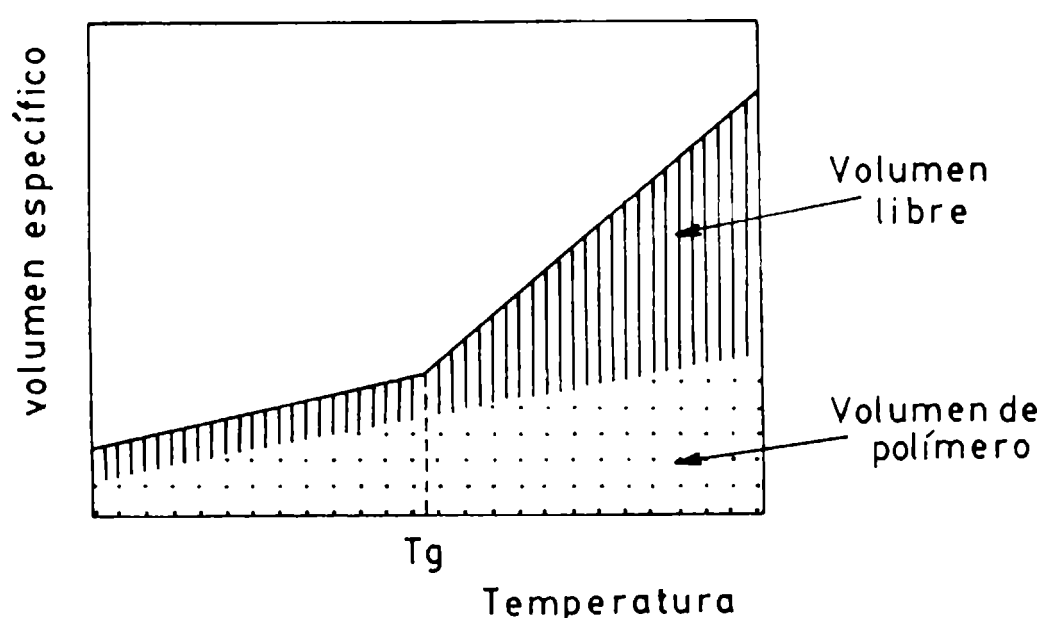


Fig.7 - Volumen específico del polímero en función de la temperatura, con indicación del volumen ocupado por el polímero y el de los espacios libres.

En general, al aumentar V_l también aumenta la solubilidad y el coeficiente de difusión en el recubrimiento. En tal sentido, el carácter hidrofílico del polímero podría originar un aumento del volumen libre; esta característica indica que la atracción de ciertos grupos polares por el agua es alta, más que la existente entre ellos mismos. A medida que el agua ingresa, el volumen libre de un recubrimiento hidrofílico puede aumentar como consecuencia del siguiente proceso [45,46]: el agua que ingresa a la película orgánica y encuentra los segmentos hidrofílicos (polares) de las cadenas del polímero queda inmediatamente enlazada; como resultado de esto, la interacción entre cadenas del polímero originalmente polares se reduce y sus moléculas adquieren mayor movilidad, aumentando la solubilidad (S) y la difusión (D); es decir, en recubrimientos hidrofílicos el agua actúa como un plastificante.

Por el contrario, en polímeros hidrofóbicos la interacción H_2O-H_2O es más fuerte que la H_2O -polímero, en consecuencia, la condensación inducida por una alta concentración de agua provocará la formación de racimos de agua inmóviles, disminuyendo la movilidad total del agua y también la difusión (D). La influencia de este proceso sobre la solubilidad depende de las características del recubrimiento. La formación de racimos de agua es estimulada por la ausencia de grupos polares y por una posible condensación capilar, representada por la

acumulación de agua en los huecos.

En la práctica, un alto V_1 (i.e., altos valores de S y D) puede ser originado por una estructura polimérica de baja densidad como resultado de: incorrecta formulación y/o mezclado de un recubrimiento multicomponente, una mala aplicación, un secado incompleto y la rotura de enlaces poliméricos por efecto de la radiación ultravioleta.

Asimismo, un ordenamiento cristalino de la estructura polimérica reduce significativamente la movilidad de las cadenas y, por lo tanto, el valor de V_1 [55].

b) Presencia de pigmentos

Los pigmentos pueden afectar la permeabilidad al agua [45,46,54,58,59]. Una disminución de la misma se obtiene:

- diseñando un sistema de pinturas adecuado para cada condición de servicio, donde los diferentes productos empleados tengan una acción específica;
- utilizando pigmentos capaces de aumentar la tortuosidad de los caminos difusionales, asociados con ligantes cuyas propiedades estén estrechamente relacionadas con el modo de acción de aquéllos;
- logrando una reducción del volumen permeable total del recubrimiento al emplear una correcta relación pigmento/ligante;
- seleccionando, y logrando, un espesor de película seca en función de las características de los productos a utilizar y de las condiciones de agresividad del medio;
- seleccionando un adecuado método de aplicación; y
- permitiendo que el tiempo de secado o curado sea el adecuado.

Por otro lado, la permeabilidad se incrementa por: acumulación de agua en la interface pigmento/ligante y por la presencia de huecos creados por el pigmento, fundamentalmente en las proximidades de la concentración crítica de pigmento en volumen (CPVC).

Como los pigmentos son normalmente impermeables al agua, el volumen permeable del recubrimiento disminuye al incrementarse la concentración de pigmento en volumen (PVC). Esto afectará principalmente a la solubilidad de la siguiente manera:

$$S_{tot} = (1 - PVC) S_{ligante} \quad (5)$$

Al mismo tiempo, las partículas de pigmento bloquean los canales de penetración del agua afectando el coeficiente de difusión. El incremento del camino difusional y, por ende la disminución de D, depende de la forma, del tamaño y de la orientación de las partículas de pigmento [46,54,58]. Los pigmentos isométricos (cubos, esferas) ejercen un efecto menor sobre D que los no isométricos tales como agujas y laminares. Estos efectos han sido encontrados por debajo del (CPVC); en/y por encima del CPVC el ligante ya no es capaz de humectar totalmente la superficie de las partículas de pigmento originando huecos. Además, se ha reportado que la interface pigmento/ligante afecta la permeabilidad [57,58]; si su enlace es totalmente resistente a la permeación de agua, la teoría dada más arriba es válida. Sin embargo, la situación cambia si hay interacciones agua-ligante o agua-pigmento. Por ej., si la afinidad entre el agua y el pigmento es fuerte habrá hidrólisis en la interface pigmento/ligante seguida de la formación de un "film" de agua alrededor de las partículas de pigmento. Al aumentar el PVC, la distancia entre partículas disminuye hasta un punto en que dichos "films" pueden coalescer formando un sistema capilar entre las partículas de pigmento. En

estos casos, para $PVC < CPVC$ la permeabilidad del recubrimiento puede aumentar, en lugar de decrecer como se esperaba en función de lo observado en la ecuación (5), al incrementarse el PVC.

c) Presencia de huecos en la película orgánica

Los espacios vacíos en una película generan una alta permeabilidad. Su existencia puede ser a consecuencia de: la evaporación del disolvente durante el secado (formación de poros o huecos), la retención de disolvente por errónea selección de materiales, la fragilización (temperatura de secado demasiado alta) y la mala distribución de aditivos en la matriz del polímero.

Además, el ingreso de agua puede crear y/o llenar poros en el interior de la matriz polimérica; si tales poros están interconectados, suministrarán caminos más rápidos para la difusión a través del recubrimiento reduciendo su capacidad protectora.

d) Temperatura

La dependencia de la solubilidad y del coeficiente de difusión con la temperatura puede describirse mediante la ecuación de Arrhenius [42,43]:

$$D = D_0 \exp (-E_d/RT) \quad (6)$$

$$S = S_0 \exp (-\Delta H/RT) \quad (7)$$

en la cual E_d es la energía de activación del proceso difusional y ΔH el calor de solución. Aumentando la temperatura, aumenta D debido a un incremento en la movilidad de las moléculas de agua y de los segmentos de cadena del polímero. Por encima de la temperatura de transición vítrea (T_g), el valor del coeficiente de difusión aumenta abruptamente porque el polímero se transforma pasando del estado vítreo al elástico. En este último caso, la movilidad de las cadenas y, por lo tanto el volumen libre, aumentan; como las moléculas de agua son grandes, comparadas con el espacio entre las cadenas del polímero, el aumento de V_l es significativo. Asimismo, por encima de T_g el valor de E_d (ecuación 6) es menor, lo cual favorece un aumento de D [56].

Como puede leerse en la ecuación (7), la dependencia de la solubilidad con la temperatura está determinada por el signo del calor de solución ΔH ; una disolución exotérmica tendrá un valor negativo de ΔH mientras que la endotérmica uno positivo. El calor de solución puede escribirse como [42]:

$$\Delta H = \Delta H_c + \Delta H_m \quad (8)$$

donde ΔH_c es el calor de condensación y ΔH_m el calor de mezclado. La condensación del vapor de agua es un proceso exotérmico donde $\Delta H_c = -10 \text{ Kcal mol}^{-1}$ y $\Delta H_m = 5 \text{ Kcal mol}^{-1}$, por lo tanto, $\Delta H < 0$ y S disminuye al aumentar la temperatura. En contraste, la vaporización del agua líquida es un proceso endotérmico, $\Delta H_c = 0$. Por lo tanto, en este caso S aumenta con la temperatura.

Permeación de agua y pérdida de adhesión (adhesión húmeda)

Cuando un objeto pintado es expuesto a un medio acuoso, las moléculas de agua que arriben a la interface metal/recubrimiento pueden interferir los enlaces formados y, eventualmente, causar una pérdida de adhesión que se conoce como "adhesión húmeda" [60-67], Fig. 8.

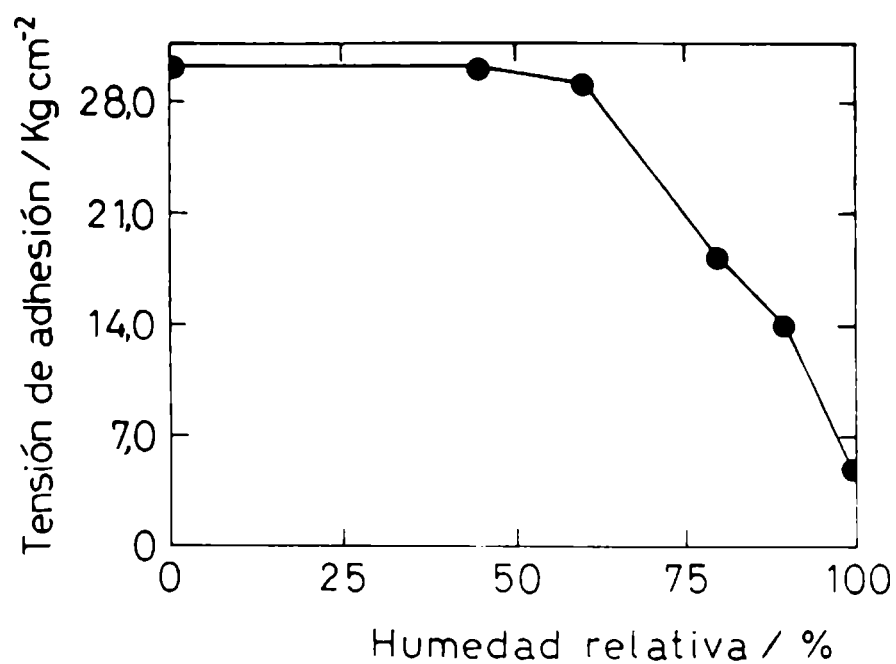


Fig.8 - Fuerza de adhesión en una interface metal/recubrimiento orgánico en función de la humedad relativa [64].

La Fig. 9 ilustra las dos hipótesis propuestas para explicar el mecanismo de pérdida de adhesión [66]: delaminación química y delaminación mecánica (hidrodinámica).

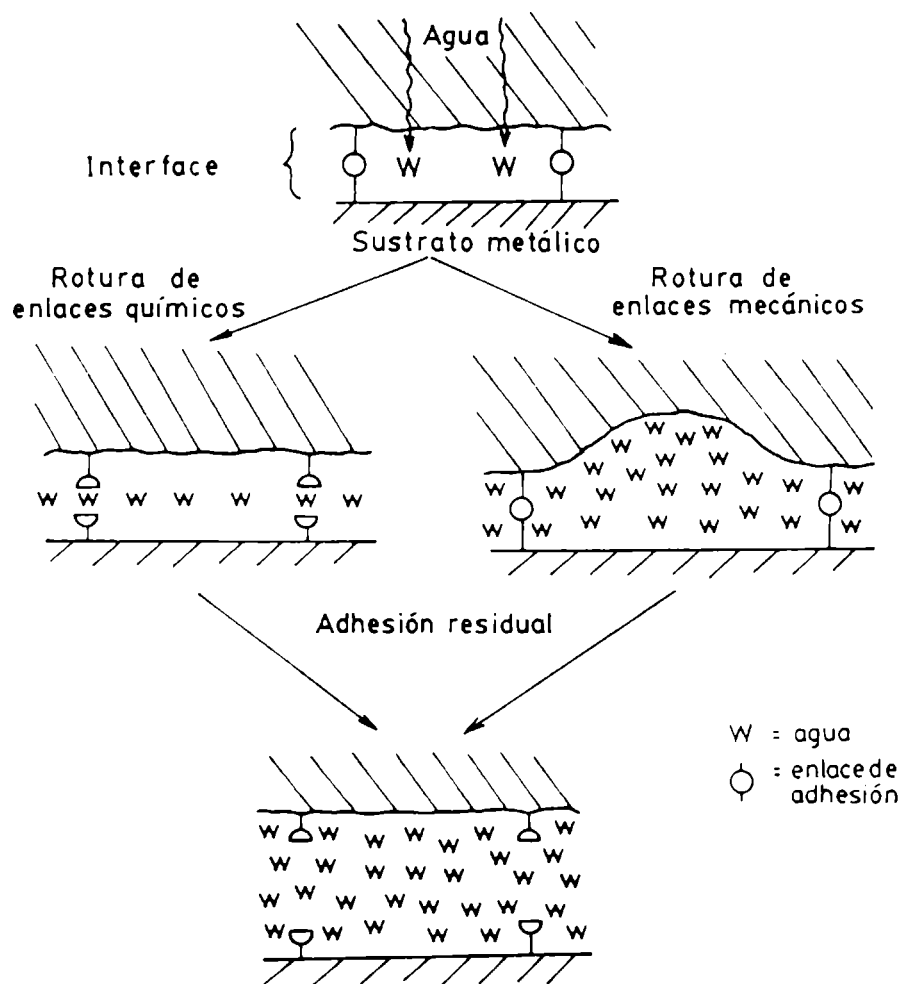


Fig.9 - Hipótesis para explicar el posible mecanismo de pérdida de adhesión por acción del agua [66].

En la hipótesis de delaminación química la rotura de los enlaces entre el polímero y el óxido del metal es química y se debe a la acción de las moléculas polares de agua. Para que se inicie la delaminación, no es necesario que existan áreas con mala adhesión.

El modelo para la delaminación química se contrapone con la teoría de la delaminación mecánica en la cual se supone que, inicialmente, el agua condensa en sitios localizados preexistentes donde la adhesión es mala. Posteriormente, el volumen de agua en la interface aumenta debido a un proceso osmótico; a medida que esto ocurre, los enlaces de adhesión son sometidos a una tensión mecánica (hidrodinámica) cada vez mayor. Una vez que esta tensión supera un valor crítico, los enlaces se rompen aumentando la superficie delaminada. La presión osmótica necesaria para que se desarrolle este mecanismo puede surgir de varias fuentes. A menudo, la baja adhesión inicial en sitios localizados es el resultado de la presencia de contaminantes (sales solubles o residuos solubles del tratamiento superficial) sobre la superficie metálica, los que al disolverse en la capa interfacial de agua condensada crean una presión osmótica considerable. En ausencia de estos contaminantes, los lugares poco adherentes podrían ser heterogeneidades de la superficie metálica tales como límites de granos, precipitados, partículas residuales de un tratamiento de arenado o granallado y/o la rugosidad superficial debida a la abrasión. En este caso, después que el agua ha condensado, la presión osmótica es causada por los productos de las reacciones de corrosión.

Frecuentemente, los problemas de adhesión húmeda se originan en un mecanismo combinado de delaminación química y mecánica. Cuando se evalúa la protección proporcionada por un recubrimiento orgánico es muy importante conocer su comportamiento frente a la adhesión húmeda. Usando tiempos de inmersión relativamente cortos (ensayos acelerados) es posible obtener una indicación del comportamiento a otros mucho más prolongados; sin embargo, las propiedades de adhesión húmeda de un recubrimiento se determinan usualmente mediante ensayos mecánicos destructivos "ex-situ". Estas técnicas proveen una idea bastante aproximada del mencionado comportamiento pero dan resultados confiables sólo después que se ha delaminado un área considerable.

Un nuevo concepto permite estudiar "in-situ" la susceptibilidad de muestras pintadas a experimentar problemas de adhesión húmeda que está basado en medidas de impedancia electroquímica que pueden ser ejecutadas "in-situ" y que no son destructivas ha sido utilizado en esta investigación.

Permeabilidad al oxígeno

Además del agua, en innumerables situaciones prácticas y/o experimentales el oxígeno es indispensable para que se efectivice el proceso de corrosión. La velocidad de la reacción de reducción del oxígeno depende del suministro de agua, oxígeno, iones, electrones y de la capacidad catódica de la superficie metálica. El estudio de los procesos difusionales a través de películas libres demostró que el transporte de agua no limita las reacciones de corrosión pero que sí puede hacerlo el de oxígeno [68,69]. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que estas conclusiones están basadas en datos obtenidos con películas libres y podrían no ser representativas de lo que ocurre con las aplicadas porque las interacciones con la superficie del metal afectan las características del recubrimiento, por ej., facilitando la migración de iones. Con pocas excepciones, se desconoce la velocidad de reacción del oxígeno sobre superficies de acero pintadas [70].

Permeación de agua y corrosión debajo de la película orgánica

La penetración de agua en los recubrimientos orgánicos está estrechamente relacionada con la velocidad y los mecanismos de las reacciones de corrosión. Estas requieren el constante suministro de especies aceptoras de electrones (H_2O , O_2) así como también de la existencia de electrolito (H_2O , iones) en la interface metal/recubrimiento. Por lo tanto, el desarrollo del proceso de corrosión indica no sólo que el agua ha sido capaz de acumularse en la interface sino también la baja probabilidad que limitaciones a su transporte influyan el fenómeno de corrosión; sin embargo, una limitación en el de oxígeno podría servir para atenuarlo. A menudo, la velocidad de dicho transporte está vinculada con el comportamiento del agua. Se ha establecido [21,55,71] que a mayor cantidad de agua disponible (i.e., mayor solubilidad), mayor es la velocidad de transporte de oxígeno debido a que las fases acuosas interconectadas en el interior de la matriz polimérica son usadas como caminos difusionales más rápidos. Sin embargo Haberer [72] concluyó que la penetración de oxígeno es independiente de la presencia de agua.

Para estudiar las posibles limitaciones introducidas por las propiedades de transporte, Dickie [17] midió las cantidades de agua y oxígeno consumidas durante la corrosión de un sustrato de acero que reaccionaba libremente; ellas resultaron ser $\approx 15 \times 10^{-5} \text{ gcm}^{-2}$. La permeabilidad promedio al oxígeno es del mismo orden o menor; por lo tanto, su transporte hasta la zona de reacción podría ser la etapa limitante (más lenta) en recubrimientos con similares valores de permeabilidad. Como además el transporte de agua a través del recubrimiento podría originar las presiones osmóticas responsables del ampollamiento y la delaminación, antes que el conocimiento de la permeabilidad es importante establecer una correlación entre los valores de S y D con la velocidad de delaminación. Una alta solubilidad, combinada con una baja velocidad de difusión implica mayor presión hidrodinámica y, en consecuencia, una degradación acelerada.

Una alta solubilidad asegura que el suministro de agua sea suficiente para la difusión hasta una corta distancia de la ampolla. Bajo ciertas condiciones (altas concentraciones de impurezas, iones, etc.) la disponibilidad de agua puede conducir a la temprana formación de presiones osmóticas en la interface recubrimiento/soporte acompañadas por el crecimiento de ampollas y delaminación. Una difusión relativamente baja no es reflejada por el valor de la presión osmótica final (ya ésta última no siempre es alcanzada debido a una rápida delaminación), a la reducción de la presión hidrodinámica causada por el transporte de agua hacia afuera de la ampolla o bien porque su valor supera la resistencia opuesta por las fuerzas intermoleculares de cohesión. Un coeficiente de difusión bajo minimiza la disminución de la presión y, por lo tanto, permite alcanzar una máxima presión hidrodinámica, es decir, una máxima fuerza delaminante.

Corrosión debajo de recubrimientos orgánicos

Se sabe que la corrosión de sustratos metálicos debajo de recubrimientos orgánicos intactos o defectuosos constituye un fenómeno muy complejo. Numerosos modelos generales fueron propuestos para describir sus mecanismos de propagación [17,20,73-75]. Los básicos, delaminación catódica [73-77] y socavamiento anódico [73-75,78,79], introducen conocimientos sobre las causas más importantes de propagación de la corrosión. En la práctica, sin embargo, es casi imposible individualizar las contribuciones específicas del recubrimiento, del sustrato, del tratamiento superficial y del medio a los mecanismos de degradación; usualmente, los fenómenos fisicoquímicos responsables están altamente interrelacionados. La situación se complica aún más porque debajo de una ampolla, en vez de un sólo

valor suelen encontrarse gradientes de pH, de concentración, de velocidad de reacción, etc.. Un conocimiento más detallado de la presencia, y también de la posibilidad de cuantificar estos gradientes, es vital para la optimización de sistemas de pintado diseñados para resolver casos específicos. Más adelante se verá que las medidas de impedancia son una herramienta adecuada para llevar adelante estos estudios.

Iniciación del ampollamiento

La formación de ampollas, y el comienzo de la corrosión debajo del recubrimiento, es el resultado de un gran número de diferentes fenómenos tales como el hinchamiento de la película orgánica protectora por absorción de agua, la presencia de huecos y/o iones en la misma, la pérdida de adhesión, etc.. En general, independientemente de las fuerzas impulsoras específicas, el proceso puede ser resumido usando el ejemplo de un **recubrimiento intacto** aplicado sobre acero. Durante la exposición del metal pintado a la acción de una solución acuosa o del vapor de agua, y en menor grado del oxígeno, dichas especies difunden a través del "film" hacia la interface metal/recubrimiento; en consecuencia, el agua podría acumularse en ésta formando una película líquida de, al menos algunas monocapas de agua de espesor (Fig. 10a). Esta acumulación puede ocurrir en lugares donde el recubrimiento posee poca adhesión al sustrato y/o debido al fenómeno de adhesión húmeda; por lo tanto, están presentes todos los componentes necesarios para el desarrollo de la corrosión: especies anódicas (el sustrato metálico), especies catódicas (agua y oxígeno) y una película acuosa para formar la doble capa eléctrica. Al comenzar la corrosión (Fig. 10b) las áreas anódicas y catódicas del sustrato estarán distribuidas al azar y, al moverse constantemente sobre la superficie del metal, darán lugar a la formación de ampollas microscópicas. Después de alcanzar esta situación, dependiente de los materiales y condiciones específicas, las ampollas pueden crecer debido a la presión ejercida por el agua y los productos de corrosión solubles acumulados debajo de ellas, combinada con alguno de los mecanismos de propagación química ya descriptos.

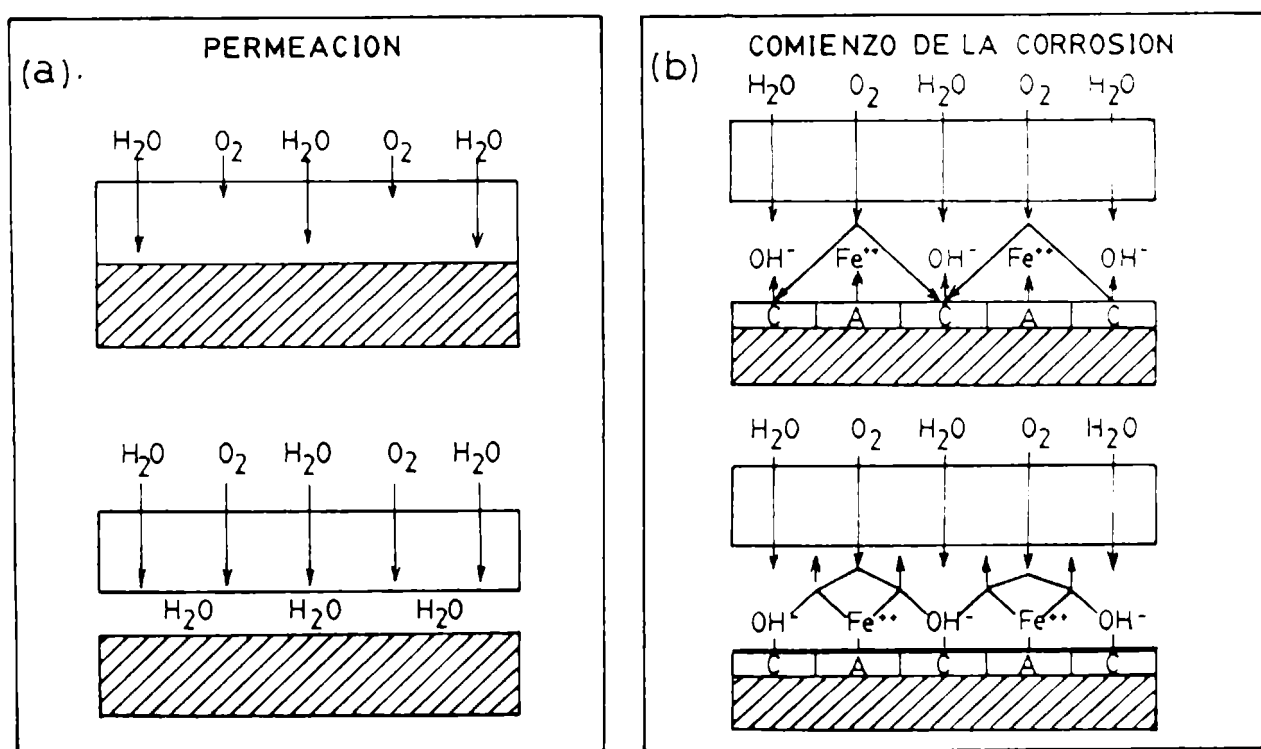


Fig.10 - Iniciación de una ampolla debajo de un recubrimiento intacto.

Permeación de agua y corrosión debajo de la película orgánica

La penetración de agua en los recubrimientos orgánicos está estrechamente relacionada con la velocidad y los mecanismos de las reacciones de corrosión. Estas requieren el constante suministro de especies aceptoras de electrones (H_2O , O_2) así como también de la existencia de electrolito (H_2O , iones) en la interface metal/recubrimiento. Por lo tanto, el desarrollo del proceso de corrosión indica no sólo que el agua ha sido capaz de acumularse en la interface sino también la baja probabilidad que limitaciones a su transporte influyan el fenómeno de corrosión; sin embargo, una limitación en el de oxígeno podría servir para atenuarlo. A menudo, la velocidad de dicho transporte está vinculada con el comportamiento del agua. Se ha establecido [21,55,71] que a mayor cantidad de agua disponible (i.e., mayor solubilidad), mayor es la velocidad de transporte de oxígeno debido a que las fases acuosas interconectadas en el interior de la matriz polimérica son usadas como caminos difusionales más rápidos. Sin embargo Haberer [72] concluyó que la penetración de oxígeno es independiente de la presencia de agua.

Para estudiar las posibles limitaciones introducidas por las propiedades de transporte, Dickie [17] midió las cantidades de agua y oxígeno consumidas durante la corrosión de un sustrato de acero que reaccionaba libremente; ellas resultaron ser $\approx 15 \times 10^{-5}$ gcm⁻². La permeabilidad promedio al oxígeno es del mismo orden o menor; por lo tanto, su transporte hasta la zona de reacción podría ser la etapa limitante (más lenta) en recubrimientos con similares valores de permeabilidad. Como además el transporte de agua a través del recubrimiento podría originar las presiones osmóticas responsables del ampollamiento y la delaminación, antes que el conocimiento de la permeabilidad es importante establecer una correlación entre los valores de S y D con la velocidad de delaminación. Una alta solubilidad, combinada con una baja velocidad de difusión implica mayor presión hidrodinámica y, en consecuencia, una degradación acelerada.

Una alta solubilidad asegura que el suministro de agua sea suficiente para la difusión hasta una corta distancia de la ampolla. Bajo ciertas condiciones (altas concentraciones de impurezas, iones, etc.) la disponibilidad de agua puede conducir a la temprana formación de presiones osmóticas en la interface recubrimiento/soporte acompañadas por el crecimiento de ampollas y delaminación. Una difusión relativamente baja no es reflejada por el valor de la presión osmótica final (ya ésta última no siempre es alcanzada debido a una rápida delaminación), a la reducción de la presión hidrodinámica causada por el transporte de agua hacia afuera de la ampolla o bien porque su valor supera la resistencia opuesta por las fuerzas intermoleculares de cohesión. Un coeficiente de difusión bajo minimiza la disminución de la presión y, por lo tanto, permite alcanzar una máxima presión hidrodinámica, es decir, una máxima fuerza delaminante.

Corrosión debajo de recubrimientos orgánicos

Se sabe que la corrosión de sustratos metálicos debajo de recubrimientos orgánicos intactos o defectuosos constituye un fenómeno muy complejo. Numerosos modelos generales fueron propuestos para describir sus mecanismos de propagación [17,20,73-75]. Los básicos, delaminación catódica [73-77] y socavamiento anódico [73-75,78,79], introducen conocimientos sobre las causas más importantes de propagación de la corrosión. En la práctica, sin embargo, es casi imposible individualizar las contribuciones específicas del recubrimiento, del sustrato, del tratamiento superficial y del medio a los mecanismos de degradación; usualmente, los fenómenos fisicoquímicos responsables están altamente interrelacionados. La situación se complica aún más porque debajo de una ampolla, en vez de un sólo

valor suelen encontrarse gradientes de pH, de concentración, de velocidad de reacción, etc.. Un conocimiento más detallado de la presencia, y también de la posibilidad de cuantificar estos gradientes, es vital para la optimización de sistemas de pintado diseñados para resolver casos específicos. Más adelante se verá que las medidas de impedancia son una herramienta adecuada para llevar adelante estos estudios.

Iniciación del ampollamiento

La formación de ampollas, y el comienzo de la corrosión debajo del recubrimiento, es el resultado de un gran número de diferentes fenómenos tales como el hinchamiento de la película orgánica protectora por absorción de agua, la presencia de huecos y/o iones en la misma, la pérdida de adhesión, etc.. En general, independientemente de las fuerzas impulsoras específicas, el proceso puede ser resumido usando el ejemplo de un **recubrimiento intacto** aplicado sobre acero. Durante la exposición del metal pintado a la acción de una solución acuosa o del vapor de agua, y en menor grado del oxígeno, dichas especies difunden a través del "film" hacia la interface metal/recubrimiento; en consecuencia, el agua podría acumularse en ésta formando una película líquida de, al menos algunas monocapas de agua de espesor (Fig. 10a). Esta acumulación puede ocurrir en lugares donde el recubrimiento posee poca adhesión al sustrato y/o debido al fenómeno de adhesión húmeda; por lo tanto, están presentes todos los componentes necesarios para el desarrollo de la corrosión: especies anódicas (el sustrato metálico), especies catódicas (agua y oxígeno) y una película acuosa para formar la doble capa eléctrica. Al comenzar la corrosión (Fig. 10b) las áreas anódicas y catódicas del sustrato estarán distribuidas al azar y, al moverse constantemente sobre la superficie del metal, darán lugar a la formación de ampollas microscópicas. Después de alcanzar esta situación, dependiente de los materiales y condiciones específicas, las ampollas pueden crecer debido a la presión ejercida por el agua y los productos de corrosión solubles acumulados debajo de ellas, combinada con alguno de los mecanismos de propagación química ya descriptos.

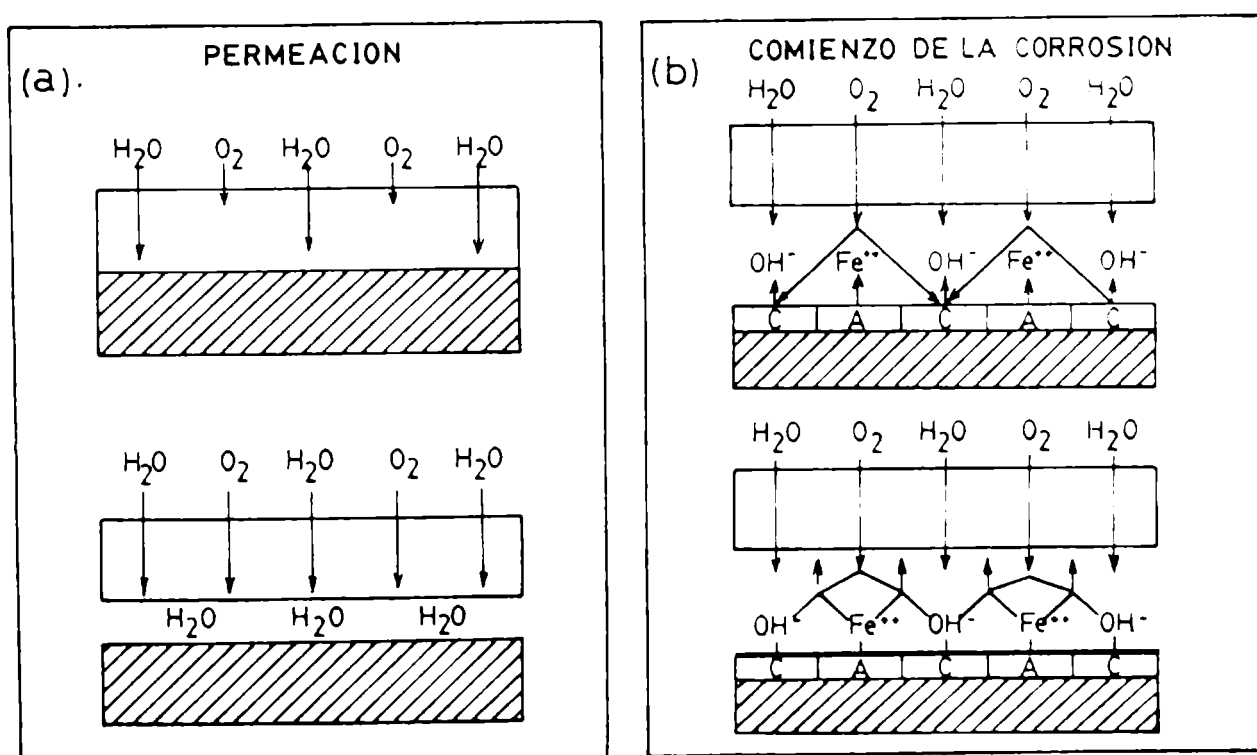


Fig.10 - Iniciación de una ampolla debajo de un recubrimiento intacto.

Delaminación catódica

Este término describe la separación entre el recubrimiento y la superficie metálica debido a que el elevado pH, producto de la reacción catódica (ecuaciones 1a y/o 1b) que tiene lugar en el borde de las ampollas, debilita y rompe los enlaces interfaciales causando el crecimiento lateral de las mismas. Según sea el sistema metal/pintura utilizado, un elevado pH interfacial puede originar disolución del metal (óxido) y/o desintegración química de la película orgánica.

Existe evidencia experimental de ambos mecanismos. La disolución del óxido del metal fue confirmada por estudios elipsométricos [80]; además, la presencia de partículas carboxiladas en la interface indicó un ataque químico del polímero [81]. En condiciones de servicio ocurre, probablemente, un efecto combinado. La propagación de una ampolla debido a delaminación catódica de un recubrimiento orgánico intacto aplicado sobre acero se muestra en la Fig. 11.

Generalmente, la corrosión debajo de recubrimientos intactos comienza en sitios donde la adhesión metal/polímero es baja. Después de iniciada esta corrosión localizada, cuyos productos son Fe^{2+} y OH^- , la reacción de éstos con el oxígeno que difunde forma complejos oxi-hidróxidos de hierro; estos compuestos pueden precipitar sobre el polímero formando una estructura semipermeable ya que permite el ingreso de agua pero el de oxígeno es casi imposible. Como resultado de esto, las áreas anódicas y catódicas se separan. Debajo del precipitado, en ausencia de oxígeno, sólo tendrá lugar la reacción anódica; por su parte, la reacción catódica es forzada a moverse hacia el borde de la ampolla, adonde el oxígeno puede llegar por difusión a través de la película orgánica, Fig. 11. En esta situación, una gran área anódica está acoplada a una pequeña área catódica como resultado de la alta resistencia iónica del recubrimiento y del limitado progreso lateral de la delaminación. Esto significa que en los bordes de la ampolla (un espacio relativamente confinado) se forman grandes cantidades del ion OH^- que conducen a valores locales muy altos de pH y a una pérdida de adhesión química que ayuda al crecimiento de la ampolla.

En el caso de un **recubrimiento defectuoso**, la corrosión debajo del mismo provoca una situación similar. Un pequeño defecto creado en la membrana deja expuesta una parte del sustrato al contacto directo con el medio agresivo; instantáneamente se inicia la corrosión formando productos impermeables o semi-permeables que bloquean el defecto, Fig. 11. A partir de este hecho, la propagación del ataque tiene lugar en la misma forma que en un "film" intacto.

La pérdida de adhesión está determinada por la concentración de OH^- y, en consecuencia, por:

a) La **velocidad de la reacción catódica** (igual a la anódica). Esta velocidad puede estar controlada por la difusión de oxígeno; una relación lineal entre la velocidad de delaminación y el contenido de oxígeno en la solución ha sido citada en la bibliografía [17].

b) La **forma de la ampolla**. Cuanto más elíptica es la forma de una ampolla, mayor será la dificultad para la difusión de OH^- desde los extremos más agudos de la elipse. En estos sitios, la concentración relativamente alta de OH^- podría estimular el crecimiento unidireccional de las ampollas.

c) La **posibilidad de difusión de los iones OH^- desde los bordes de las ampollas**. Las dificultades para el transporte de OH^- crecen a medida que disminuye el espesor del "film" líquido en los bordes de una ampolla. Además, la presencia de cationes tales como Na^+ y K^+ contribuye a disminuir la fuerza impulsora para la difusión de OH^- porque ayudan a establecer la electroneutralidad en el borde de la

ampolla sin necesidad que difundan masivamente los iones hidroxilo. Ambos fenómenos conducen a una fuerte elevación del pH en estas zonas y, en consecuencia, a mayores velocidades de delaminación.

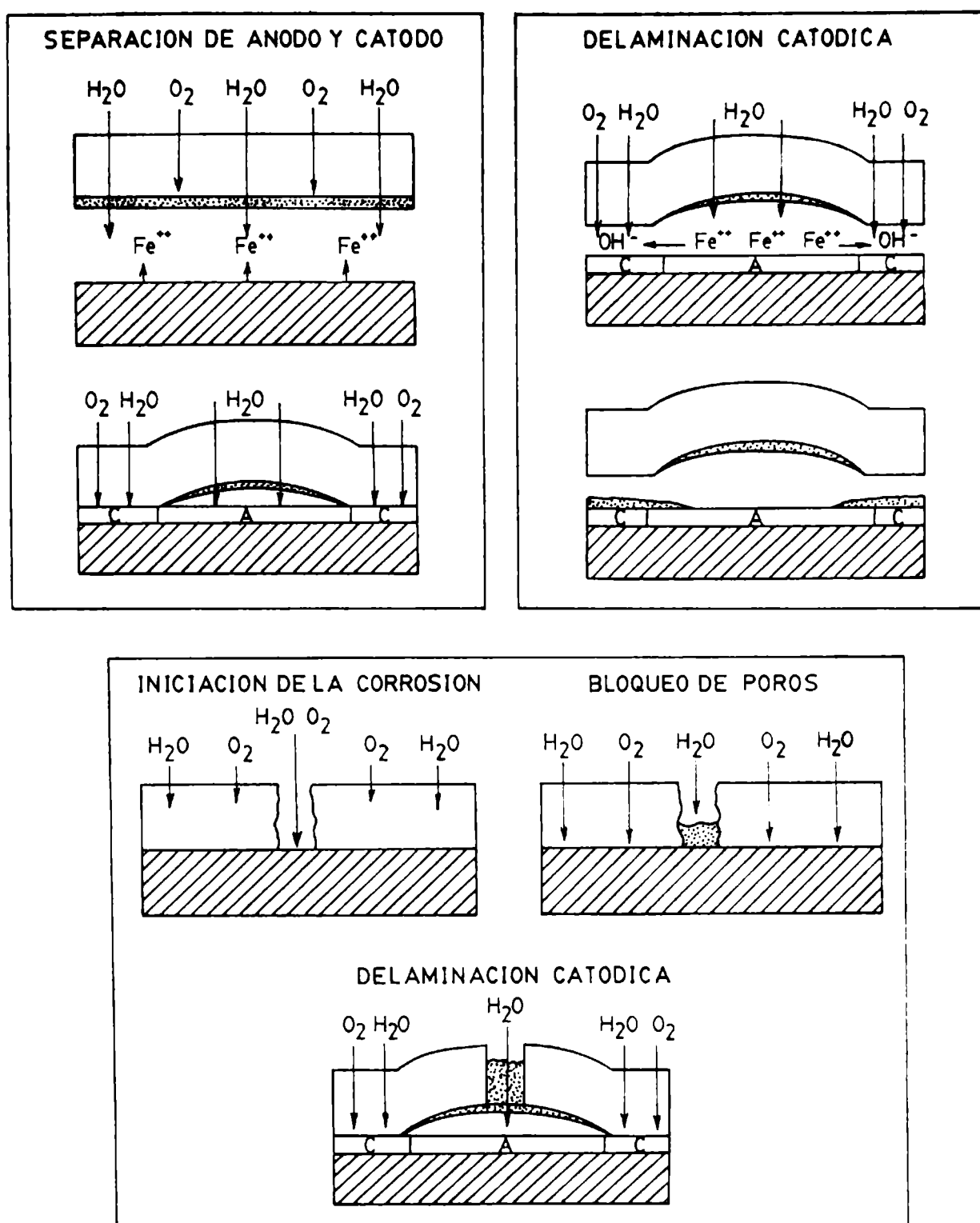


Fig.11.- Iniciación y propagación de una ampolla debido a delaminación catódica de un recubrimiento intacto o con defectos.

d) El consumo de iones OH^- por reacciones con el polímero. El consumo de iones OH^- por reacción con grupos funcionales del polímero tiene como resultado una disminución en la concentración de estos últimos afectando la adhesión.

e) Las reacciones de "buffering". A pH alto, la hidrólisis de metales como Fe, Al o Zn libera H^+ y, por lo tanto, disminuye su valor. En consecuencia, es muy posible que el modelo de delaminación catódica esté afectado por numerosos fenómenos; sin duda, ésto complica considerablemente la determinación del comportamiento de los recubrimientos orgánicos frente a la delaminación.

Socavamiento anódico

Este es un mecanismo alternativo de propagación de la corrosión debajo de un recubrimiento orgánico. En él, la pérdida de adhesión se produce por disolución del sustrato metálico o de su película de óxido. En este caso, y contrastando con la delaminación catódica, el metal es anódico en el borde de las ampollas.

El socavamiento anódico puede iniciarse en un defecto del recubrimiento pero, en la mayoría de los casos, la iniciación está asociada con áreas del metal pintado sensibles a la corrosión [78]. Estas áreas podrían ser partículas ocluidas (residuos de un tratamiento de arenado o granallado) o zonas del sustrato con una reactividad potencialmente mayor frente a la corrosión. Una vez que las especies corrosivas llegan a la superficie metálica, ésta se vuelve más activa. Inicialmente, la velocidad de corrosión puede ser muy lenta, sin embargo, los productos solubles del proceso originan una presión osmótica que estimula la creación de ampollas. Formadas éstas, crecerán debido al proceso de corrosión por rendijas desarrollado en sus bordes. En la corrosión por socavamiento, las áreas anódicas están totalmente separadas de las catódicas y, en general, estas últimas se encuentran en un gran número de pequeñas ampollas situadas alrededor del área anódica, Fig. 12.

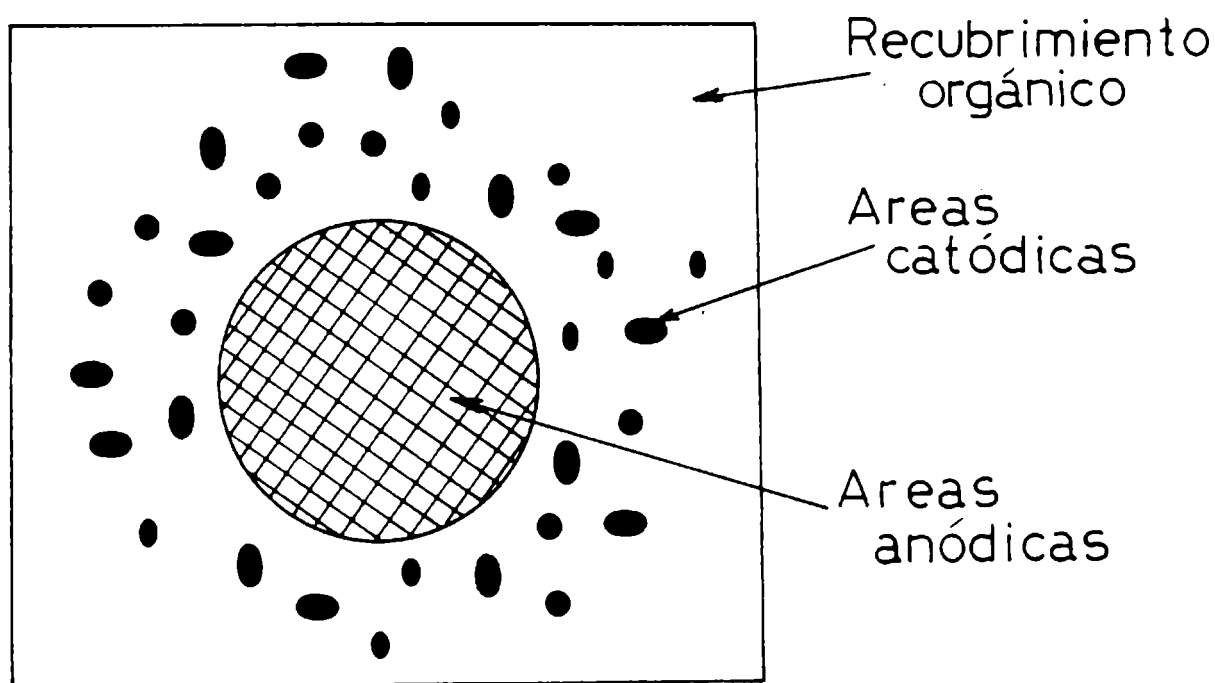


Fig.12.- Ampollas anódicas y catódicas durante el socavamiento anódico de un recubrimiento.

Dentro de las ampollas anódicas, los productos de corrosión (óxidos y/o hidróxidos del metal) pueden llegar a precipitar sin afectar el mecanismo de corrosión. Otra vez es factible una combinación de ambos procesos si, durante el socavamiento anódico, el óxido del metal o el polímero son influenciados por los iones hidroxilo formados en las ampollas catódicas.

III. MEDIDAS DE IMPEDANCIA ELECTROQUIMICA (MIE)

Las medidas de impedancia electroquímica se usan como una herramienta para caracterizar las propiedades eléctricas de un material o de un sistema material (por ej., una red eléctrica) [82]. Además, la técnica permite investigar

materiales en el más amplio sentido ya que sus propiedades eléctricas, físicas y químicas están relacionadas unas con otras. Así, las MIE han sido empleadas con éxito para estudiar materiales en los siguientes campos [13,83-101]:

- baterías y fuentes de energía (electrolitos sólidos, celdas de combustible);
- pasividad de metales (aceros inoxidables, películas anódicas de óxidos);
- electrocristalización de metales (deposición de Ni, Zn, Sn, Ag, etc.);
- corrosión (uniforme o localizada, inhibición, corrosión debajo del recubrimiento, etc.); y
- propiedades eléctricas de materiales orgánicos (comportamiento dieléctrico, absorción de agua, etc).

Si bien las MIE fueron usadas durante décadas, en años recientes se dedicaron grandes esfuerzos al análisis de datos para convertir los gráficos de impedancia en valiosa información mediante el empleo de adecuados modelos de circuitos eléctricos equivalentes [102,103], a la individualización y cuantificación de parámetros utilizando programas de ajuste por cuadrados mínimos no lineales [104,107] y muestran los gráficos con diferentes formalismos [108,109]. Mayoritariamente, la simplicidad de la medida experimental presenta un marcado contraste con la complejidad del análisis e interpretación de sus datos por lo que, antes de concretar estas etapas, se requiere una profunda investigación teórica del sistema a estudiar; los procesos físicos y químicos que determinan la impedancia del sistema deben ser cuantificados usando modelos teóricos. Luego, a partir de estos fenómenos y de su interrelación puede calcularse la impedancia [110]. Es importante tener en cuenta que los modelos físicos usados para describir los diferentes procesos son específicos de cada sistema y no deben ser extrapolados a otros.

La modelización de recubrimientos intactos y, particularmente, la de los procesos de corrosión existentes debajo de un recubrimiento defectuoso es extremadamente complicada. La complejidad de los procesos, sumada al alto nivel de interrelación entre los diferentes parámetros que los gobiernan, impide que la impedancia pueda ser calculada usando sólo consideraciones teóricas. Por lo tanto, para hacer posible la caracterización de un sistema mediante medidas de impedancia se han desarrollado otros procedimientos que ayudan a interpretar los datos.

Desarrollo teórico

El término impedancia deriva de la palabra latina "impedire" que significa retardar. Como tal, generalmente se refiere a la resistencia opuesta por un sistema a que perturbaciones externas modifiquen su condición actual.

Definición de impedancia electroquímica

En general, las experiencias son realizadas manteniendo al electrodo de trabajo (metal pintado) potenciostatizado en el potencial de corrosión o bien polarizados a un cierto potencial; es decir, se aplica una perturbación al potencial y se mide la respuesta en corriente. Si aquella proviene de una señal sinusoidal periódica:

$$E(t) = E_0 \sin(\omega t) \quad (9)$$

En un sistema lineal conducirá a una respuesta de la forma:

$$I(t) = I_0 \sin(\omega t + \theta) \quad (10)$$

donde:

$\theta \Rightarrow$ desfase entre la perturbación y la respuesta. (Grados)

$E_0 \Rightarrow$ amplitud de la perturbación. (V)

$I_0 \Rightarrow$ amplitud de la respuesta. (A)

$\omega = 2\pi f$ y f es la frecuencia (Hertz) de la perturbación.

La respuesta en corriente es puramente sinusoidal únicamente en sistemas lineales, es decir, en aquéllos en que la respuesta en corriente es de primer orden respecto del potencial aplicado. Esta condición puede causar problemas en estudios de corrosión en los que dicha respuesta es típicamente no lineal debido a efectos de pasivación o polarización; para obtener una respuesta lineal, la amplitud de la perturbación impuesta al sistema debe ser pequeña. Con el fin de simplificar los cálculos de impedancia, tanto la perturbación como la respuesta se expresan en términos de funciones complejas:

$$E(t) = E_0 \exp(j\omega t) \quad (11)$$

$$I(t) = I_0 \exp(j\omega t - \theta) \quad (12)$$

donde:

$j \Rightarrow$ número complejo $j = \sqrt{-1}$.

La impedancia es el cociente entre la perturbación y la respuesta expresada en función de la frecuencia; se define como [83,84,111]:

$$Z(\omega) = \frac{E_0}{I_0} \exp(j\theta) = |Z| \exp(j\theta) \quad (13)$$

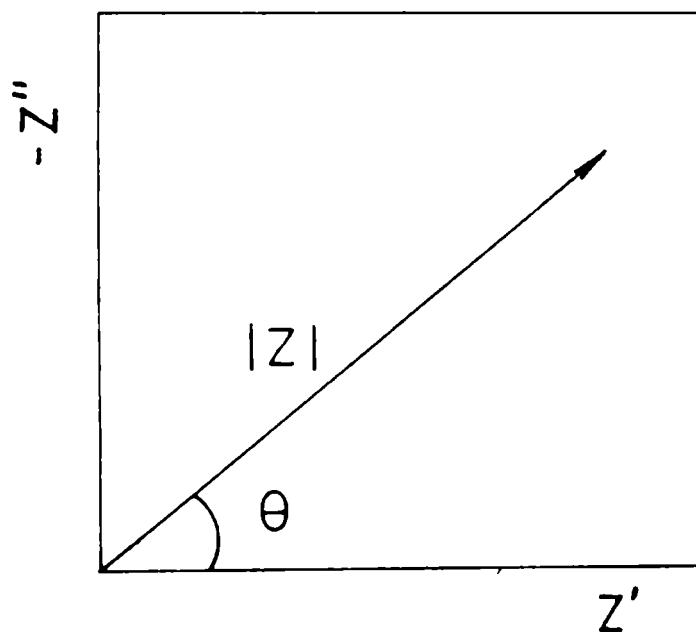


Fig.13.- Representación del vector impedancia en el plano complejo.

Como se muestra en la Fig. 13, la impedancia a una dada frecuencia puede ser representada por un vector en el plano complejo donde la parte imaginaria de la impedancia, Z'' , se representa como una función de la parte real Z' . El módulo está determinado por el cociente de las amplitudes mientras que el argumento es igual al desfase θ . Como la impedancia depende claramente de la frecuencia, su valor se mide normalmente dentro de un intervalo determinado de ellas. Generalmente, los datos de impedancia se representan en dos tipos de diagramas, uno llamado de Nyquist y el otro de Bode [112]. En el diagrama de Nyquist, de Cole-Cole o en el

plano complejo, **Fig. 14a**, los vectores impedancia medidos a diferentes frecuencias se indican en este plano sólo por sus puntos extremos. Por otra parte, en el diagrama de Bode, **Fig. 14b**, se muestra el logaritmo del módulo de impedancia, $\log |Z|$, y el argumento o ángulo de fase θ en función del logaritmo de la frecuencia ($\log f$).

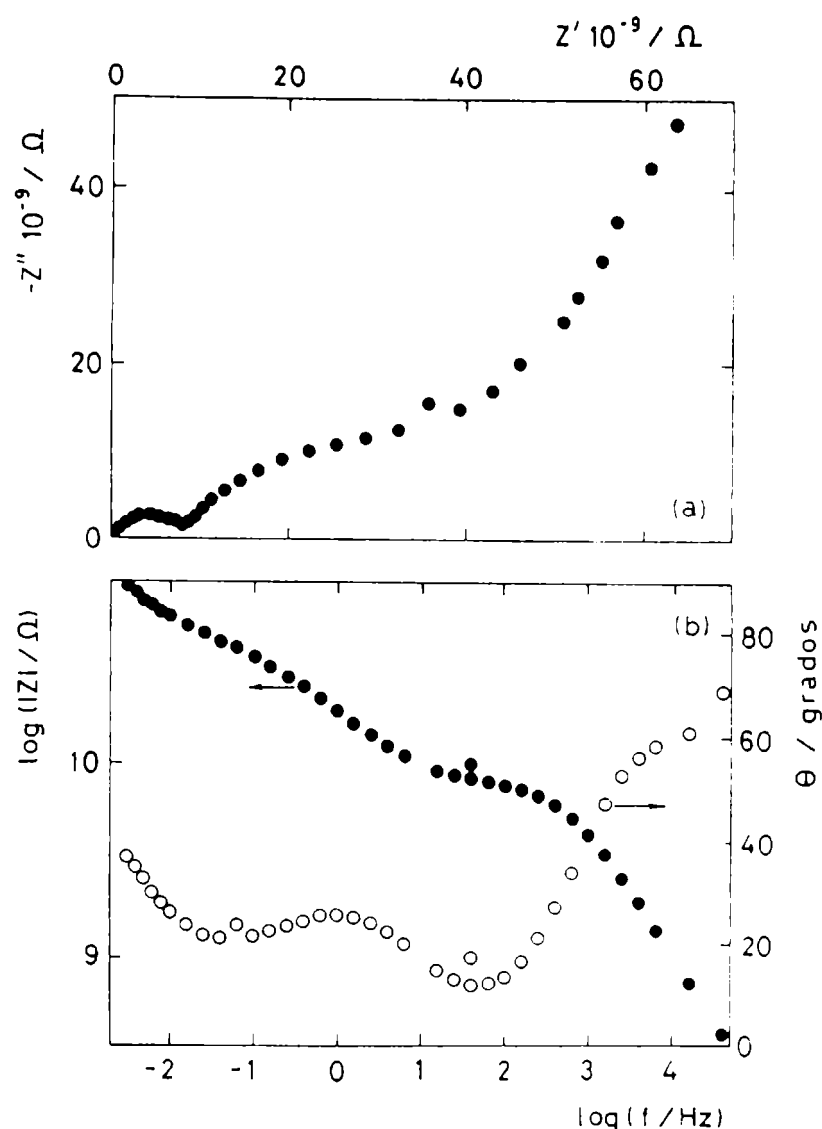


Fig.14 - Diagramas: a) Nyquist; b) Bode para un sistema metal/película orgánica/electrolito acuoso.

Expresión de la impedancia de elementos eléctricos pasivos

Según se mencionara anteriormente, las MIE son aptas para caracterizar un sistema en términos de sus propiedades eléctricas. Por lo tanto, los datos de impedancia $Z(\omega)$ pueden, en principio, ser descriptos en base a un circuito eléctrico equivalente. Tal circuito consiste en la combinación de un cierto número de elementos pasivos, cada uno de los cuales tiene una expresión específica de su impedancia. Usualmente, esta última corresponde a un resistor (R), un capacitor (C) y/o a una inductancia (L). Otros elementos encontrados en el campo de la electroquímica son: la impedancia de Warburg (Z_w), la impedancia difusional de longitud finita limitada (T) o abierta (O) y el elemento de fase constante (CPE), (Q); la expresión de sus impedancias [111-113] se muestra en la **Tabla 1**.

La deducción de las expresiones de la impedancia para los componentes o elementos pasivos R, C y L están dentro del campo de la física [114]. Las impedancias de Warburg y la difusional de longitud finita son impedancias resultantes de un proceso electroquímico controlado por difusión [83,84,111,115]. A través de su exponente n , los elementos de fase constante pueden representar cualquier componente eléctrico pasivo; por ej., para $n = 0$, Q tiene la misma

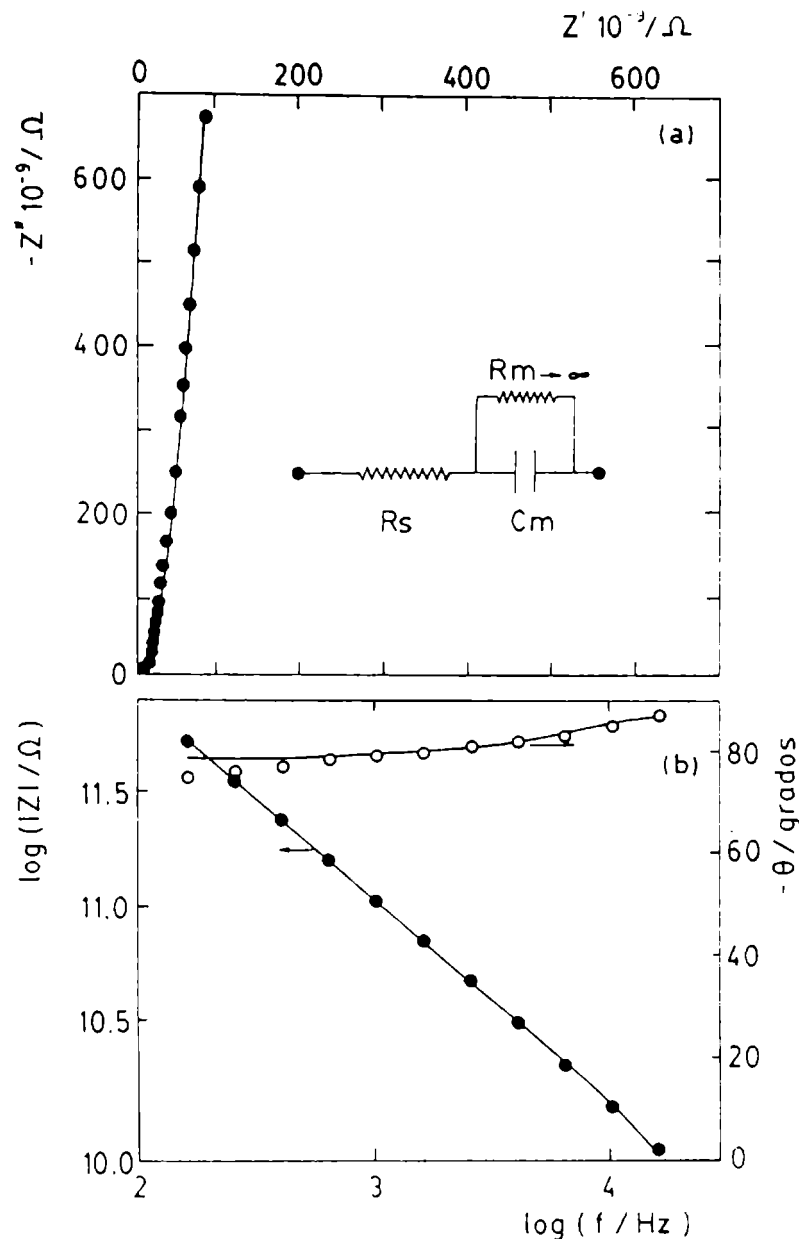


Fig.15.- Circuito equivalente de un sistema metal/recubrimiento intacto/solución acuosa y: a) su impedancia en el plano complejo (Nyquist); b) diagrama de Bode.

como la constante dieléctrica relativa de un recubrimiento orgánico es pequeña ($\epsilon_r = 4-8$ F m⁻¹) comparada con la del agua ($\epsilon_a \approx 78$ F m⁻¹ a 25°C), la penetración de una pequeña cantidad de agua inducirá un cambio relativamente grande en la capacidad del recubrimiento (C_m); la precisión con que puede determinarse esta última usando MIE implica una alta sensibilidad en el monitoreo del ingreso de agua en la película en función del tiempo. A partir del conocimiento de $C_m(t)$, las constantes S y D son calculables vía la fracción de volumen de agua absorbida, Φ . Los procedimientos y algoritmos se describen más adelante.

Comportamiento típico de $C_m(t)$

La Fig. 16 es un ejemplo característico de la evolución de $C_m(t)$ debido a la permeación de agua. En ella se muestran las cuatro etapas que pueden ser distinguidas durante la penetración de agua a un sistema película orgánica/sustrato metálico:

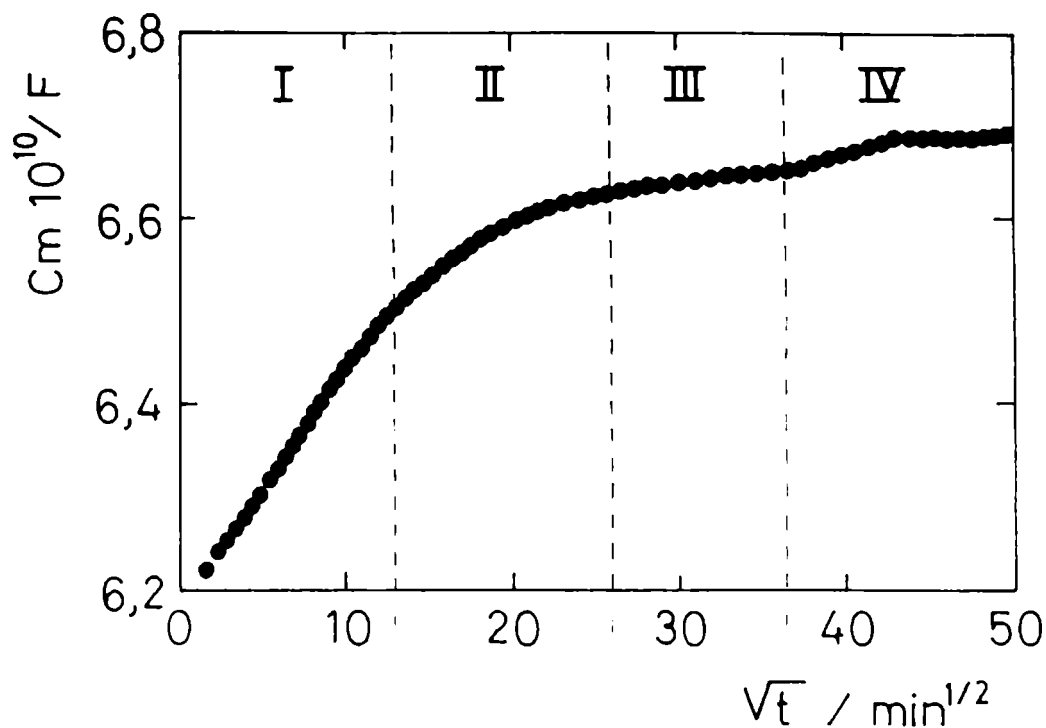


Fig.16 - Capacidad dieléctrica (C_m) vs (tiempo de inmersión) $^{1/2}$ ($\sqrt{t}$).

- I $\Rightarrow$ Difusión de agua molecular ($C_m \propto \sqrt{t}$)
- II $\Rightarrow$ Primeros efectos de saturación ($C_m \neq \sqrt{t}$)
- III $\Rightarrow$ Saturación total del recubrimiento (C_m constante en el tiempo)
- IV $\Rightarrow$ Formación de racimos de agua dentro y/o debajo del recubrimiento (C_m crece en etapas).

Durante la etapa I, es frecuente que el agua ingrese al recubrimiento sin ser afectada por el limitado espesor del mismo conservando una relación lineal entre C_m y $\sqrt{t}$, en concordancia con lo propuesto por las leyes de Fick. Su cumplimiento indica que, por ej., no existe interacción química (ej., hidrólisis) entre el polímero y el agua. A lo largo de la etapa II se observan los primeros signos de saturación debido al espesor finito del recubrimiento para la difusión libre. La velocidad de penetración del agua disminuye hasta que el recubrimiento se satura totalmente (etapa III) y no puede absorber más agua; por esta razón, el valor de C_m permanece constante con el tiempo de inmersión. Sin embargo, en algunos casos existe una nueva etapa de crecimiento, (IV), atribuible a la formación de racimos de moléculas de agua dentro y/o debajo del recubrimiento.

Constante dieléctrica del agua (ϵ_a)

Como quedó establecido en el párrafo anterior, es posible evaluar la cantidad exacta de agua absorbida sólo si se conoce el valor exacto de su constante dieléctrica, ϵ_a , la cual es función de la temperatura y de la frecuencia del campo eléctrico aplicado; en general, decrece al aumentar ambos parámetros. Debe tenerse en cuenta que los valores tabulados [123] han sido medidos para el agua pura pero pueden cambiar considerablemente si ésta está contaminada o sorbida en algún medio. Por lo tanto, es usual que el valor de ϵ_a para el agua absorbida en un material orgánico no sea conocido con exactitud.

La constante dieléctrica o permitividad de un material es una medida de la magnitud en que la distribución de su carga eléctrica puede ser distorsionada o polarizada por la aplicación de un campo eléctrico [124]. En una primera aproximación, las propiedades dieléctricas de una sustancia pueden interpretarse en términos de un momento eléctrico. La molécula de agua tiene un momento dipolar permanente pero su polarizabilidad hace que pueda ser modificado bajo la influencia de un campo eléctrico [125-127]. Los dipolos están determinados por la magnitud efectiva de las cargas (δ^+ en los átomos de hidrógeno y $2\delta^-$ en los de oxígeno), la distancia entre las cargas de signo opuesto y la libertad de movimientos de la molécula para ser orientada por el campo eléctrico. Las cargas efectivas, la distancia y la movilidad de la molécula de agua pueden ser afectadas por procesos de absorción y/o por reacciones químicas. Superado su punto de congelamiento, el agua puede ser absorbida en dos estados por un medio: a) como moléculas de agua enlazadas (ej., quimisorción) y b) como agua líquida libre, absorbida físicamente en capilares o huecos.

El agua puede enlazarse por quimisorción o por reacciones químicas con el material del medio en el cual difunde, afectando las propiedades dieléctricas de ambos; las correspondientes al agua enlazada no se conocen en detalle pero, se presume, se encuentran entre las del hielo y las del agua líquida libre. Así, en el caso de películas delgadas de agua absorbida, la medida de la ϵ del agua superficial reportó un valor de 10 F m^{-1} mientras que en capilares de materiales extremadamente húmedos no excedía de 62 F m^{-1} [124]. Esto puede atribuirse a que parte del agua absorbida ha interactuado con el medio; por tal razón, la constante dieléctrica de estas moléculas decrece considerablemente haciendo que la correspondiente a toda el agua absorbida también lo haga. Asimismo, las partículas cargadas contenidas pueden influenciar las propiedades dieléctricas del agua libre; por ej., los iones contaminantes afectan la polarizabilidad y el momento dipolar de las moléculas de agua pura [124]. Al aumentar la concentración iónica disminuye la constante dieléctrica. A menudo, para concentraciones menores que 2M se observa la siguiente relación lineal:

$$\epsilon(c) = \epsilon_a + \delta c \quad (17)$$

donde δ es el llamado decrecimiento dieléctrico y c es la concentración molar de iones. Para NaCl es $\delta = -5,5$, por lo tanto, en una solución al 3 % de NaCl ($\approx 0,5\text{M}$) la constante dieléctrica relativa sólo disminuirá de 80 a $77,25 \text{ F m}^{-1}$. Sin embargo, un eventual incremento de la concentración iónica en el electrolito almacenado debajo de una ampolla podría causar una importante disminución del valor de ϵ ; por ej., para una solución 5M de NaCl el valor medido fue $\epsilon \approx 38$.

Estas consideraciones otorgan relevancia a preguntar si es válido usar medidas de impedancia para determinar el volumen de agua contenido en una película orgánica cuando se desconoce el valor exacto de su constante dieléctrica relativa. Una posible solución sería utilizar los resultados obtenidos con otras técnicas (gravimétricas, trazadores) para calibrar las medidas eléctricas [128]. Sin embargo, debido a que estas técnicas también están sujetas a grandes errores experimentales y a que cada tipo de recubrimiento requeriría su propia calibración, la mejor solución a este cuestionamiento es, teniendo en cuenta los problemas y limitaciones de las medidas de impedancia, usarlas con métodos y procedimientos que tiendan a minimizar sus errores.

La influencia de los contaminantes puede despreciarse durante el período previo a la saturación porque la velocidad de penetración del agua excede largamente a la de los iones [129]. Los sólidos solubles presentes en el recubrimiento (sales, pigmentos anticorrosivos, aditivos, etc.) sólo afectarán las propiedades dieléctricas del agua en concentraciones extremas. El mayor problema es el desconocimiento del efecto proveniente de las interacciones polímero-agua.

Si tal interacción es muy fuerte dejarán de cumplirse las leyes de Fick y, por consiguiente, la relación lineal entre C_m y $\sqrt{t}$; por lo tanto, la observación de dicha relación implica que las interacciones polímero-agua son débiles y los cambios de ϵ_a pequeños.

Partiendo de estas reflexiones y de otras que serán analizadas más adelante es evidente que, como resultado de los errores experimentales, los valores de solubilidad, difusión y permeabilidad obtenidos de MIE no deben ser usados como constantes físicamente exactas. Sin embargo, si las medidas son realizadas y analizadas bajo idénticas condiciones los errores experimentales permanecen constantes, los valores de S, D, y P, resultantes de diferentes recubrimientos ensayados, podrían ser usados satisfactoriamente para la caracterización general de un recubrimiento, la optimización de una formulación, de procedimientos de aplicación y/o curado de un recubrimiento específico así como también para la comparación entre diferentes recubrimientos.

Propiedades de adhesión húmeda estudiadas con MIE

Una aplicación interesante de las MIE es la evaluación "in-situ" de las propiedades de adhesión húmeda de un metal pintado a partir del comportamiento de C_m en la etapa IV. Para tal fin, los ensayos de laboratorio que usan las MIE proveen una herramienta única para señalar con exactitud problemas de adhesión después de períodos relativamente cortos de exposición.

Como se describiera, el aumento escalonado de C_m (etapa IV) se atribuye a la formación de racimos de moléculas de agua en los huecos o debajo de la película polimérica. Obviamente, C_m aumenta a medida que el medio original incorpora materia con ϵ_r más altas. La Fig. 17 muestra un esquema del desarrollo de la capacidad de un recubrimiento orgánico en las etapas I a IV. El parámetro indica el valor de la constante dieléctrica en una sección particular del recubrimiento.

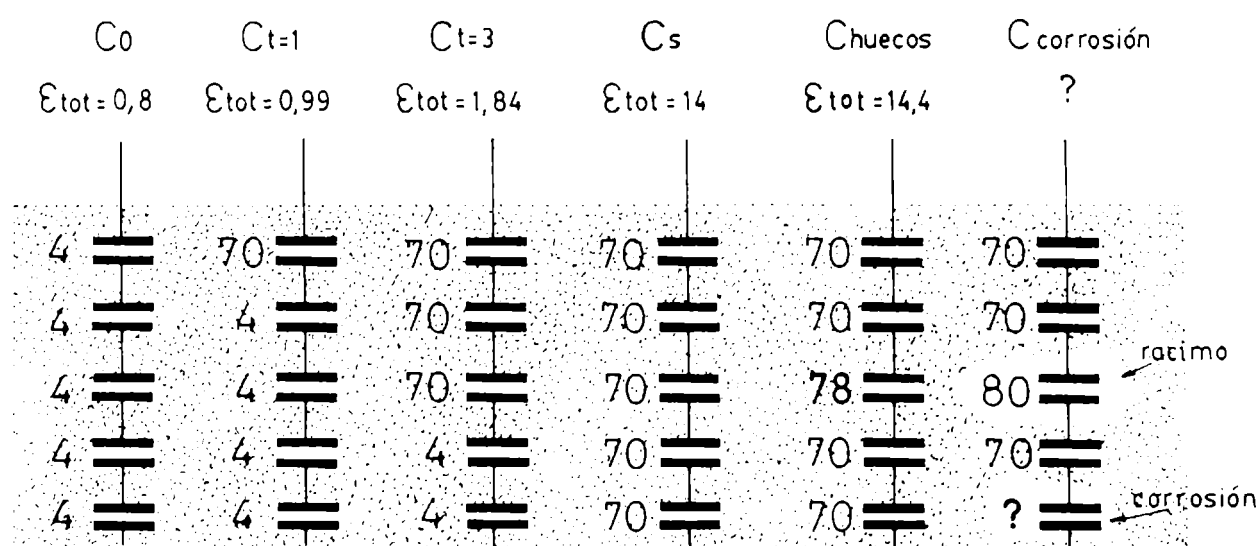


Fig.17 - Esquema de los cambios de C_m debidos a la penetración de agua y al ampolamiento.

En esta figura se observan las siguientes etapas:

- $\Rightarrow$ recubrimiento seco, C_0 ;
- $\Rightarrow$ creciente volumen de agua absorbida $C_{t=1}$, $C_{t=3}$ hasta saturación C_s ;
- $\Rightarrow$ formación de racimos de moléculas de agua en los huecos del recubrimiento saturado, C_{huecos} ;
- $\Rightarrow$ formación de racimos de moléculas de agua y corrosión debajo del recubrimiento saturado, $C_{\text{corrosión}}$.

En este ejemplo, la constante dieléctrica del recubrimiento seco tiene un valor de 4. Debido a las interacciones con el polímero, la constante dieléctrica del agua permeada (ϵ_a), en este caso 70, es menor que la del agua libre mientras que lo condensado en los huecos de la matriz polimérica se supone que es agua libre y su $\epsilon_a \approx 78-80$.

La capacidad total, C_t , de una combinación serie de capacitores está dada por la siguiente ecuación:

$$1/C_t = 1/C_1 + 1/C_2 + \dots + 1/C_n \quad (18)$$

Así, la capacidad total es siempre menor que la más pequeña de las capacidades presentes. Sin embargo, esto no significa que C_m no aumente según muestra el valor numérico de ϵ_{tot} para cada etapa, Fig.17. Cuando el agua se acumula debajo del recubrimiento la situación se complica, teóricamente, por la formación de una doble capa electroquímica. La capacidad de este condensador, C_d , es relativamente grande ($\approx 20 \cdot 10^{-6} \text{ F cm}^{-2}$) comparada con C_m (generalmente entre 10^{-9} y $10^{-12} \text{ F cm}^{-2}$). Esto significa que, teniendo en cuenta el modelo de los condensadores conectados en serie, la presencia de C_d aumentará considerablemente el valor de C_t . Este efecto teórico está de acuerdo con lo observado experimentalmente, donde se encuentra evidencia del acoplamiento entre el aumento de C_m y la pérdida de adhesión.

En resumen, puede concluirse que la incorporación de agua conduce a un aumento de C_m ; la condensación de agua dentro y debajo del recubrimiento implica un aumento escalonado de C_m . Si estas etapas coinciden con cambios en el potencial de corrosión, podrían correlacionarse con problemas de adhesión húmeda en la interface metal/pintura.

Estudio de los mecanismos de corrosión debajo de la película de pintura mediante MIE

Frecuentemente se menciona en la bibliografía el uso de medidas de impedancia electroquímica para dilucidar mecanismos de degradación, estudiando las áreas defectuosas del recubrimiento [130-132] o bien las áreas anódicas y catódicas por separado [133-136]. De esas investigaciones se obtuvo importante información sobre el desarrollo de corrosión debajo de recubrimientos intactos o defectuosos, de las limitaciones para la difusión y de los caminos o canales para la conducción iónica entre las áreas anódicas y catódicas.

Para acceder a un adecuado análisis e interpretación de los datos experimentales es vital poseer un buen conocimiento de los procesos físicos y químicos que tienen lugar en el sistema considerado. Más adelante se describen los procedimientos de análisis de datos de impedancia con diferentes grados de complejidad.

Circuito eléctrico equivalente general

Idealmente, todo fenómeno físico puede ser cuantificado usando modelos que permitan calcular una curva teórica de impedancia y compararla con los datos experimentales [83,84]. Sin embargo, los procesos de degradación de un sistema metal/pintura son demasiado complejos para describirlos mediante razonables aunque hipotéticos modelos; por lo tanto, los datos de la impedancia de tales procesos son ajustados usando circuitos eléctricos equivalentes capaces de representarlos físicamente. Con ese objetivo se ha desarrollado un circuito equivalente general siguiendo el camino de la corriente eléctrica desde el electrolito al metal (Fig. 18).

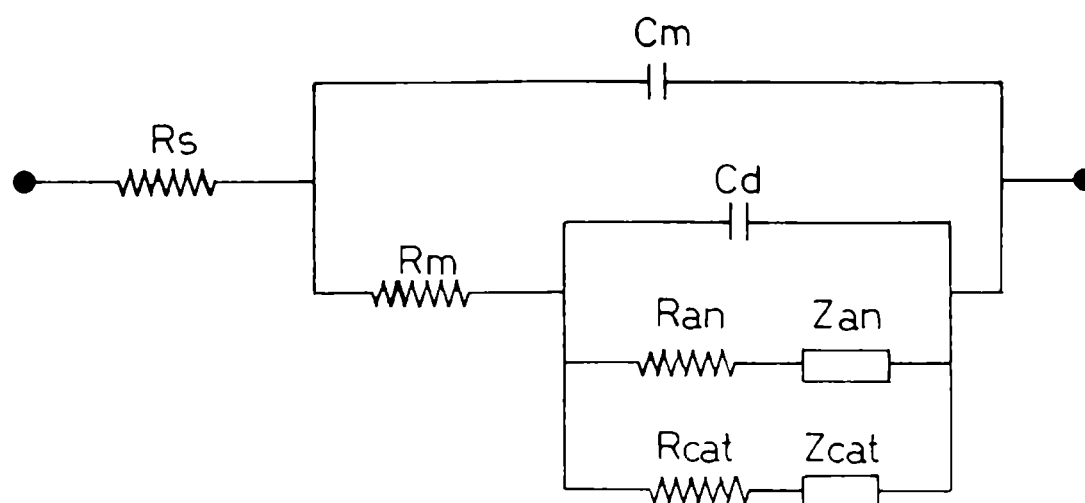


Fig.18 - Modelo de circuito equivalente para un metal pintado que se corroe.

Primero debe ser superada la resistencia del electrolito entre los electrodos de trabajo y referencia (R_s). Luego la corriente debe pasar a través de la película de pintura cuya resistencia al flujo iónico (R_m) y capacidad dieléctrica (C_m) están conectadas en paralelo. En la interface metal/pintura, la reacción de corrosión electroquímica es responsable de la última parte del circuito. En paralelo con la doble capa electroquímica, C_d , las reacciones anódicas y catódicas pueden inducir, respectivamente, resistencias R_{an} y R_{cat} debido a la velocidad finita con que ocurren estas reacciones. Además, como consecuencia de una posible limitación a la velocidad de transporte de las especies anódicas y catódicas hacia y desde las zonas de reacción, en serie con estas resistencias pueden encontrarse las impedancias correspondientes a los procesos de transporte de materia, Z_{an} y Z_{cat} respectivamente. El modelo general sólo contiene los elementos eléctricos más importantes y puede ser modificado, excluyendo o agregando dichos elementos, hasta que se ajuste a un caso específico.

Significado físico de los elementos eléctricos pasivos

Obviamente, el objetivo de los estudios de impedancia no es determinar el circuito equivalente de un sistema. Los elementos eléctricos arriba mencionados están relacionados con procesos físicos específicos, el conjunto de los cuales caracteriza el comportamiento del sistema. Del valor de los diferentes elementos, o de su evolución en el tiempo, es posible obtener la siguiente información respecto de un metal pintado:

$R_s \Rightarrow$ resistencia determinada experimentalmente a partir de la conductividad del electrolito y de la distancia entre los electrodos de trabajo y referencia. Debe permanecer constante durante el tiempo de exposición, de otro modo es una fuente de error en el ajuste;

$R_m \Rightarrow$ resistencia relacionada con el flujo iónico a través de la película de pintura. El valor de $R_m(t)$ es una indicación aproximada de la densidad y permeabilidad del polímero;

$C_m \Rightarrow$ los valores de $C_m(t)$ son usados para calcular tanto ϵ como S y D del recubrimiento, informando sobre su composición y estructura. Además, el comportamiento en la etapa IV puede indicar la aparición de problemas de adhesión húmeda;

$R_t \Rightarrow$ resistencia a la transferencia de carga; está acoplada a la velocidad de las reacciones anódicas y catódicas de corrosión;

$C_d \Rightarrow$ como la capacidad de la doble capa es una constante para un metal específico en contacto con una solución acuosa, y puede ser calculada a partir del conocimiento del área total de metal humectado debajo del recubrimiento, su valor es considerado como una medida del área delaminada mientras que $C_d(t)$ indica la velocidad de delaminación; y

$Z_w \Rightarrow$ impedancia que indica, y cuantifica, la presencia de una limitación difusional al transporte de especies desde y hacia los sitios de corrosión (Z_{an} y Z_{cat}). Los casos especiales de difusión (O y T) señalan condiciones difusionales particulares.

Otro elemento frecuentemente encontrado al estudiar la impedancia de sistemas recubiertos es el elemento de fase constante (CPE), Q . Para pequeñas desviaciones del factor n (es decir, $n \neq 1$) del CPE en el diagrama de Nyquist, este elemento puede ser considerado como un capacitor definido con respecto a un sistema de coordenadas rotado. El ángulo de rotación α está determinado por el valor del factor n como:

$$\alpha = (1 - n) \pi/2 \quad (19)$$

En la práctica, el resultado de la presencia de Q en lugar de C es la depresión del semicírculo con respecto a las coordenadas originales (**Fig. 19**).

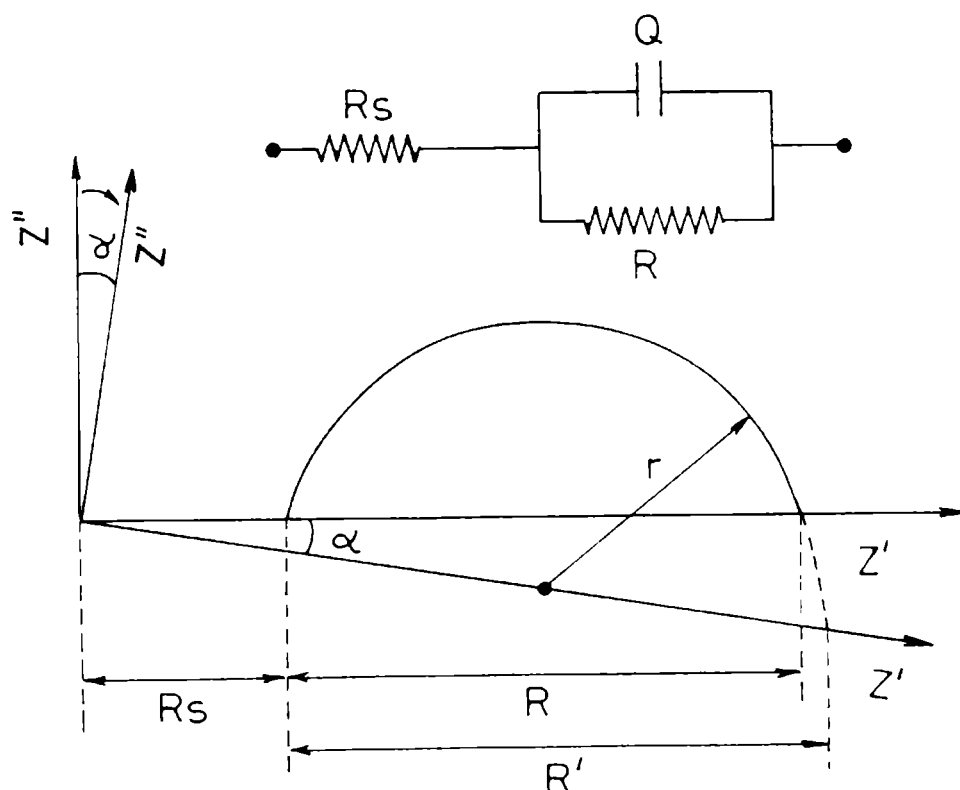


Fig.19 - Representación en el plano complejo de un circuito equivalente y su correspondiente semicírculo deprimido.

La mencionada depresión debe ser tomada en cuenta porque, de otro modo, el valor numérico de la resistencia quedaría definido incorrectamente por la intersección del semicírculo con la abscisa original.

Cuando se mide la impedancia de metales pintados, las causas más probables de la depresión del semicírculo son: el sistema no permanece en estado estacionario

mientras dura la medida y el elemento específico es el resultado de un proceso heterogéneo.

La primera posibilidad significa que una de las condiciones básicas para la validez de las medidas de impedancia, i.e., que el sistema permanezca estable durante la medida, no se cumple. En tal situación, las relaciones de Kramer-Kronig [137,138] tampoco se cumplirán invalidando, teóricamente, las medidas realizadas. Puesto que varios sistemas metal/pintura no permanecen en estado estacionario mientras se corroen, esta consideración constituye un problema frecuente. Afortunadamente, ha podido demostrarse que si bien la corrosión genera gradientes de pH, de concentraciones, etc. y, consecuentemente, gradientes de conductividad y de velocidades de reacción, las constantes de tiempo asociadas con estos fenómenos están distribuidas alrededor de un valor medio y conducen al comportamiento representado por un elemento de fase constante [116].

Condiciones experimentales para la realización de medidas de impedancia

Diseño de celda

El diseño de la celda debe cumplir los siguientes requisitos que se indican a continuación:

a) Estar de acuerdo con las reglas electroquímicas básicas: 1) la construcción del contraelectrodo debe ser tal que se obtenga un campo eléctrico homogéneo entre los electrodos de trabajo y referencia; 2) la punta de este último debe ser ubicada entre los electrodos auxiliar y de trabajo para permitir medidas estables sin perturbar dicho campo; 3) el electrodo de referencia debe estar a una distancia mínima de 2 cm de la superficie recubierta para evitar que se mida accidentalmente un potencial local (por ej., si al comenzar el ensayo se mide el potencial de un área localizada muy activa del sustrato podría suceder que, durante el mismo, el potencióstato polarice el sistema hasta un valor de potencial capaz de alterarlo o bien de modificar los procesos interfaciales); 4) la impedancia del electrodo de referencia, que se sabe puede interferir las medidas a alta frecuencia, debe ser derivada usando el llamado electrodo de referencia dual [139].

b) Minimizar la distorsión del recubrimiento durante la construcción de la celda: para evitar la posibilidad que las abrazaderas dañen al recubrimiento orgánico, creando caminos de difusión rápida donde presionan la muestra, se sugiere usar algún adhesivo epoxídico altamente inerte.

c) Optimizar la definición del área expuesta: usando tubos de acrílico transparente se obtienen áreas expuestas perfectamente circulares; el adhesivo, además de lograr máxima adhesión entre el sustrato y los tubos debe también reducir al mínimo el transporte de agua a través y debajo del mismo.

d) Colocar horizontalmente el sustrato pintado: colocado verticalmente, un electrodo con el recubrimiento defectuoso puede conducir a un proceso de corrosión asimétrica debajo del "film" orgánico debido, probablemente, a la acción de la gravedad; también se encontró que la gravedad estimula la velocidad de delaminación en la dirección de la misma y por esta razón, la simetría de la zona delaminada se pierde, introduciendo una variable desconocida en el fenómeno de corrosión y agregando una nueva complicación al análisis de los datos de impedancia.

e) Emplazamiento de los electrodos auxiliar y de referencia: los dos electrodos deben ser alojados rígidamente en la tapa de la celda para permitir una

fácil y reproducible ubicación.

f) Posibilitar la visualización "in-situ" del área expuesta: la inspección visual "in-situ" es muy importante para poder correlacionar el estado del electrodo con los resultados de las medidas de impedancia.

g) Posibilitar el desarrollo de ensayos con electrolitos aireados o deaireados: el burbujeo de gas en el electrolito es un factor muy importante al estudiar la corrosión de metales pintados porque posibilita controlar la concentración de oxígeno disuelto.

h) Posibilitar el control de la temperatura del electrolito: la temperatura del electrolito es un parámetro que debe ser bien controlado, especialmente durante las medidas de permeabilidad al agua. Esto se logra fácilmente utilizando un termostato o bien celdas encamisadas y forzando un flujo de agua a temperatura constante.

i) Fácil construcción y bajo costo: la celda debe ser de fácil construcción y bajo costo; dichos factores son particularmente importantes cuando se examina un gran número de muestras con el objeto, por ej., de realizar un análisis estadístico de las propiedades de los recubrimientos.

Condiciones para la realización de los ensayos de permeabilidad al agua

Para la obtención de datos confiables de permeabilidad al agua es necesario minimizar la duración de las medidas de impedancia, y con ello el error cometido al calcular el valor de C_m , debido a los cambios experimentados por el sistema a lo largo del ensayo. No obstante, a mayor número de datos adquiridos antes de alcanzar la saturación menor será el error estadístico cometido, mejorando la determinación de S y D en el diagrama de C_m vs $\sqrt{t}$.

En general, la frecuencia elegida es elevada porque así se minimiza el tiempo de medida y la dependencia de la impedancia con la frecuencia, además, la exactitud alcanzada es alta. La máxima frecuencia usada está restringida por el equipamiento ya que, por encima de un cierto valor de la misma, los potencióstatos son incapaces de seguir la señal e introducen grandes errores en los valores de impedancia medidos. Otra potencial fuente de error podría ser el convertidor I/E, presente en cualquier equipo para medir impedancia, cuya función es permitir que la corriente sea procesada como una señal de tensión. Esto se hace midiendo la caída de potencial en un resistor conocido, por el que circula el flujo de corriente. Por supuesto, para obtener una buena conversión el resistor debería ser lineal, i.e., cumplir con la ley de Ohm independientemente de la magnitud de la corriente.

Condiciones para los ensayos de corrosión

Para que los datos de ensayos de corrosión debajo del recubrimiento sean confiables el equipamiento de impedancia debe ser capaz de realizar medidas cuya duración sea breve comparada con la de todo el intervalo de frecuencias y tener un potencióstato con alta impedancia de entrada.

Asimismo, debe existir una razonable concordancia entre los resultados de MIE y aquéllos obtenidos con otros métodos.

Mientras se desarrolla el proceso de corrosión debajo del recubrimiento el

sistema permanece en estado cuasi-estacionario, por lo tanto, la duración de una medida debería ser tan corta como fuese posible para eliminar, o al menos reducir, los errores provenientes de algún cambio en el sistema ensayado. Sin embargo, como la impedancia debe ser medida en un amplio intervalo de frecuencias (por ej., $1\text{mHz} \leq f \leq 100\text{KHz}$), no es sencillo reducir el tiempo necesario para un barrido completo. Ha sido enfatizado que resulta vital medir a bajas frecuencias ya que sólo esto último permite un correcto ajuste de los datos. A medida que disminuye la frecuencia, el tiempo de medida a un dado valor de la misma aumenta considerablemente cuando se usa la señal sinusoidal del analizador de respuesta de frecuencia. Por consiguiente, y dependiendo fundamentalmente de la estabilidad del sistema estudiado, el tiempo total consumido por las medidas de impedancia a frecuencias menores de 0,1 Hz podría ser inaceptablemente largo.

A menudo, la impedancia de entrada del potencióstato es un factor muy importante para ser tenido en cuenta en los estudios de corrosión debajo de un recubrimiento. En muchos sistemas empleados en la práctica se encuentra que, a bajas frecuencias, su impedancia es cercana o aún mayor que la impedancia de entrada del instrumento de medida. Esto invalida los datos a menos que se recurra al empleo de un conjunto de resistencias externas capaces de compensar dicho exceso [143].

IV. ANALISIS DE DATOS DE PERMEABILIDAD AL AGUA Y AL OXIGENO

Como se indicó en II (pag. 184), las medidas de impedancia permiten evaluar los coeficientes de difusión (D), solubilidad (S) y permeabilidad (P) al agua de recubrimientos orgánicos, aportando valiosa información sobre ciertas propiedades del mismo que sería muy difícil o imposible de obtener por otros métodos. Así, es posible conseguir datos sobre la estructura del material formador de película, las condiciones óptimas de curado, la formulación más adecuada para un medio específico, la influencia de defectos y/o de una mala adhesión, de la distribución de pigmentos, de interacciones agua-membrana, de reacciones de hidrólisis, etc. Además, el conocimiento de la permeabilidad de un recubrimiento protector es importante cuando se estudian los mecanismos de corrosión y delaminación que tienen lugar debajo del recubrimiento [119,144-153]. Se describen en este punto diferentes métodos de cálculo de los coeficientes de solubilidad (S) y difusión (D) a partir de medidas eléctricas (capacidad dieléctrica) o gravimétricas [154-161].

En la ecuación (2), pag. 195, la solubilidad del agua se definió como:

$$S = \frac{V_{\text{agua absorbida}}}{V_{\text{total (recub + agua)}}$$

la cual es igual a la máxima fracción en volumen de agua que puede permear el recubrimiento, Φ_s . Como se verá más adelante, esta cantidad se calcula fácilmente a partir de datos de C_m .

La difusión de una especie en un medio puede describirse matemáticamente por las leyes de Fick [40,158]. La primera de ellas (ecuación 3) ilustra la relación entre el flujo de materia ($\vec{J}$) y el gradiente de concentración en la dirección perpendicular a la superficie (x). Sin embargo, durante la permeación de agua en un recubrimiento orgánico el gradiente de concentración no es lineal. El agua que permea desde la solución externa en dirección al sustrato no sólo es transportada a través de la película sino que también llena los espacios vacíos existentes en su interior. Como resultado de esto, en un volumen cúbico infinitesimal del

recubrimiento de dimensiones dx , dy y dz difundirá más agua a través del plano x que del plano $x+dx$; el origen de coordenadas está ubicado en la interface electrolito/pintura. Así, la permeación de agua conduce a una acumulación de la misma en el recubrimiento que puede ser descripta por la segunda ley de Fick. Esta es una ecuación diferencial parcial que, para un flujo tridimensional, resulta:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} (-D_x \frac{\partial c}{\partial x}) + \frac{\partial}{\partial y} (-D_y \frac{\partial c}{\partial y}) + \frac{\partial}{\partial z} (-D_z \frac{\partial c}{\partial z}) \quad (20)$$

cuya resolución permite cuantificar el transporte de agua a través del recubrimiento. Para calcular el coeficiente de difusión es necesario conocer el gradiente de concentración. En el método gravimétrico se mide una masa que está directamente relacionada con el mencionado gradiente; sin embargo, durante las medidas eléctricas lo que se determina es un gradiente de capacidad por lo que se requiere un procedimiento especial para transformarlo en una expresión equivalente a un gradiente de masa. Dicho procedimiento comprende las siguientes etapas:

- determinar valores de $C_m(t)$ en base a medidas de impedancia en función del tiempo de inmersión;
- determinar la capacidad de la película seca (C_o) y saturada (C_s) usando valores de $C_m(t)$; y
- determinar la fracción en volumen de agua permeada (Φ_t) mediante una relación tal como la ecuación de Brasher [159]:

$$\Phi_t = \frac{\log(C_m(t)/C_o)}{\log(\epsilon_a)} \quad (21)$$

- calcular S a partir de la ecuación (21) para $C_m(t) = C_s$
- simplificar Φ_t de $V_t/(V_{recub}+V_t)$, donde V_t es el volumen de agua absorbida, en:

$$\Phi_t = \frac{V_t}{(V_{recub} + V_t)} \quad (22)$$

y calcular V_t/V_s ($\equiv$ al gradiente de masa M_t/M_s) combinando las ecuaciones (21) y (22):

$$\frac{V_t}{V_s} = \frac{\log(C_m(t)/C_o)}{\log(C_s/C_o)} \quad (23)$$

- calcular D después de resolver la ecuación diferencial (20).

Los procedimientos para obtener $C_m(t)$ y valores confiables de C_o y C_s así como también el cálculo de Φ , S y D usando datos de impedancia se describen a continuación.

Determinación de $C_m(t)$, C_o y C_s

Determinación de $C_m(t)$ utilizando datos de impedancia

La capacidad dieléctrica de una película intacta de pintura puede obtenerse usando los algoritmos adecuados para ajustar los datos experimentales de

impedancia con un circuito equivalente simple. En este sentido, para una secuencia de medidas de impedancia en función del tiempo de inmersión, el software desarrollado por diferentes autores [156,160,161] es satisfactorio. La precisión con que puede calcularse $C_m(t)$ está determinada por ciertos factores, de los cuales los más importantes son el circuito equivalente y el número de datos empleados para el ajuste.

Circuito equivalente

A tiempos cortos de exposición a un medio acuoso, la impedancia de un recubrimiento orgánico intacto puede, al menos teóricamente, ser ajustada mediante el circuito mostrado en la Fig. 15a ya que la impedancia es casi idealmente capacitiva. En el diagrama $\log |Z|$ vs $\log f$, Fig. 15b, se observa una línea recta con pendiente -1 mientras que en el diagrama θ vs $\log f$ existe una desviación menor respecto del comportamiento capacitivo ideal pues el valor de θ se mantiene entre 80° y 90° . En estas condiciones, la presencia de las resistencias R_s y R_m no es fácilmente detectable; a menudo, si este tipo de datos experimentales se analiza mediante el circuito de la Fig. 15a, los considerables errores relativos en los valores calculados invalidan la confiabilidad del ajuste. En tal sentido, mientras el error relativo de $C_m(t)$ es siempre muy pequeño (0,1-0,2 %), la gran diferencia que existe entre las magnitudes de R_s y R_m es el origen de los problemas. Por lo tanto, estos últimos pueden resolverse ajustando un circuito con R_s y $C_m(t)$ conectados en serie o bien considerando sólo a R_m y C_m conectados en paralelo. Los valores así obtenidos para ambas resistencias son más confiables mientras que el de $C_m(t)$ permanece invariable.

Para algunos recubrimientos es posible alcanzar mejores ajustes al reemplazar el capacitor por un elemento de fase constante (Q), aunque es usual que el valor de su factor n se aproxime a 1. Por consiguiente, los datos de ensayos de permeabilidad al agua son, en general, ajustados usando capacidades ya que el error relativo cometido es despreciable a la frecuencia (≥ 20 kHz) empleada para medir la evolución de la impedancia al comienzo de la inmersión en un electrolito acuoso.

Determinación de C_o y C_s a partir de datos de $C_m(t)$

Previo a poder calcular con mínimo error los valores de S y D es necesario determinar, con la máxima precisión posible, dos cantidades características, las capacidades del recubrimiento seco (C_o) y saturado (C_s), usando el diagrama de $C_m(t)$ vs $\sqrt{t}$; en éste, el valor de C_o se obtiene extrapolando $C_m(t)$ a $t = 0$ mientras que el correspondiente a C_s es, directamente, el de $C_m(t)$ en la meseta de la curva, Fig. 20.

Cálculo de Φ y de S

La fracción volumétrica de agua permeada podría calcularse usando ecuaciones tales como [158]:

- a) la relación de Brasher: ecuación (21)
- b) la relación de Böttcher:

$$\Phi_t = \frac{(C_m(t) - C_o) (2C_m(t) - C_{agua})}{3C_m(t) (C_{agua} - C_o)} \quad (24)$$

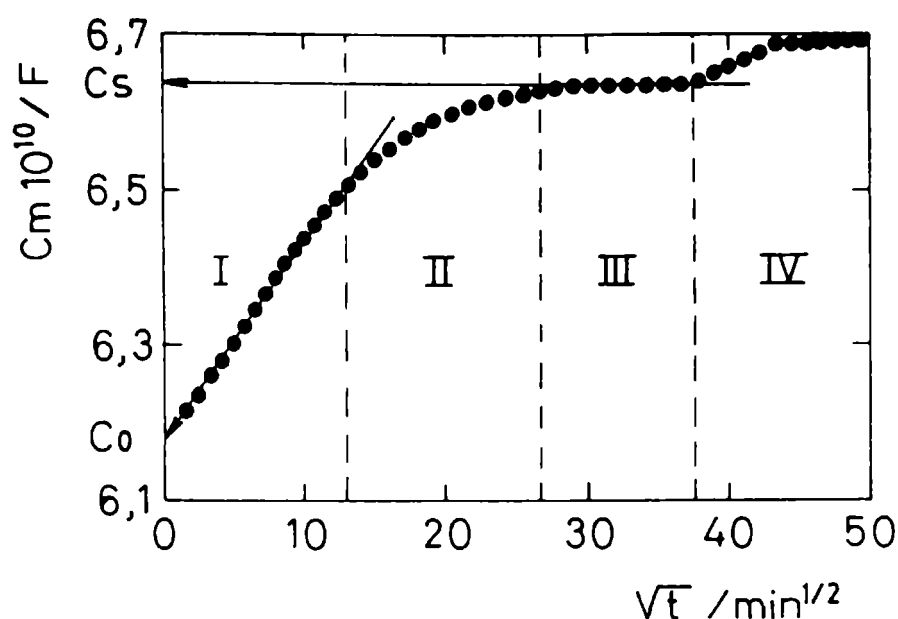


Fig.20 Determinación de las capacidades C_0 y C_s .

c) la relación de Bruggeman:

$$\Phi_t = 1 - \frac{C_{\text{agua}} - C_m(t)}{C_{\text{agua}} - C_0} \left(\frac{C_0}{C_m(t)} \right) \quad (25)$$

donde C_{agua} es la capacidad de un capacitor de las dimensiones del recubrimiento lleno de agua:

$$C_{\text{agua}} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_a A}{1} \quad (26)$$

La relación de Brasher ecuación (21) fue derivada de la ecuación empírica de Lichtenecker [162]. En cambio, las relaciones propuestas por Böttcher y Bruggeman están basadas en la teoría de la permitividad de las sustancias heterogéneas y sus reglas incluyen las siguientes condiciones [[119,159,162-166]:

- a) la fase dispersa es nodular y todos los nódulos son de igual tamaño;
- b) la fase dispersa es inerte;
- c) la fase dispersa no produce el hinchamiento de la matriz;
- d) la fase dispersa está homogéneamente distribuida en la matriz;
- e) las constantes dieléctricas de la fase dispersa y de la matriz son independientes de las dimensiones del campo eléctrico; y
- f) la fracción volumétrica de materia que ingresa es relativamente pequeña.

La validez de estas suposiciones, aplicadas a la permeación de agua en recubrimientos orgánicos, se analizará en párrafos posteriores. Al comparar los resultados obtenidos al usar las tres ecuaciones mencionadas con el mismo conjunto de datos se encontraron diferentes valores de Φ_s ; típicamente, el orden resultó: $\Phi_{\text{Brasher}} < \Phi_{\text{Böttcher}} < \Phi_{\text{Bruggeman}}$ [152].

El valor de la solubilidad (S) del agua se calcula a partir de Φ_t , después de determinar C_0 y C_s , y es igual a la máxima fracción en volumen de agua en el recubrimiento (Φ_s) multiplicada por 100 %.

Cálculo de D

Como en la presente tesis se estudian películas soportadas por un sustrato metálico, las leyes de Fick deben ser resueltas usando condiciones iniciales y de borde que representen el comportamiento de dicho sistema. En base a diferentes suposiciones y simplificaciones analizadas más adelante, la segunda ley de Fick (ecuación 20) puede escribirse como:

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = -D \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2} \quad (27)$$

Para resolver esta ecuación se utilizan las siguientes condiciones iniciales y de contorno:

$$t = 0 \quad c(x,0) = 0 \quad (28a)$$

indicando que a $t = 0$, la concentración de agua libre en el interior de la película es igual a cero;

$$x = 1 \quad \frac{\partial c(1,t)}{\partial x} = 0 \quad (28b)$$

significando que no existe gradiente de concentración en la interface metal/recubrimiento, es decir, que el agua no ingresa al sustrato metálico; y

$$x = 0 \quad c(0,t) = c_s \quad (28c)$$

implica que, en todo momento, la concentración de agua en la interface recubrimiento/electrolito es igual al valor de saturación.

Partiendo de estas condiciones y resolviendo la ecuación (27) se obtienen las siguientes expresiones de D [40,158]:

- Solución analítica 1, usando la técnica de variables separadas:

$$\frac{c(1,t)}{c_s} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left[-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D t}{l^2}\right] \quad (29)$$

- Solución analítica 2, usando la técnica de transformadas de Laplace:

$$\frac{c(1,t)}{c_s} = 2 \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \left\{ \frac{1}{\sqrt{\pi}} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \operatorname{ierfc} \left[\frac{n l}{\sqrt{Dt}} \right] \right\} \quad (30)$$

donde:

$$\operatorname{ierfc} x = \int_x^{\infty} \operatorname{erfc} \xi \, d\xi = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-x^2} - x \operatorname{erfc} x$$

En base a estas soluciones para calcular el coeficiente de difusión del agua en un recubrimiento orgánico depositado sobre un sustrato metálico se derivaron métodos tales como:

- ajuste por cuadrados mínimos no lineales basado en las ecuaciones (29) ó (30); D_{NLLS}
- método de la vida media basado en la ecuación (29); $D_{0,5}$
- método que usa el comienzo de la pendiente basado en la ecuación (30); D_p
- solución de la ecuación de Carpenter para la ecuación (29); D_c

Revisión de los métodos de cálculo

Ajuste por cuadrados mínimos no lineales

Este método puede ser usado para ajustar los datos medidos usando las ecuaciones (29) o (30). En la práctica, esto se hace mediante el software adecuado que, sin embargo, tiene la limitación de no poder usar un número infinito de términos en la sumatoria. Para establecer el número mínimo de éstos que dé como resultado un error aceptable, se necesita estudiar la convergencia de la serie. Los cálculos han demostrado que limitando la ecuación (29) a dos términos el error es menor que 1 % si se cumple que $l < 125 \mu\text{m}$; $t > 10$ minutos y $D > 10^{-14} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$. La ecuación (29) adaptada para la fracción en volumen se reduce a:

$$\frac{\Phi_t}{\Phi_s} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \exp\left[-\frac{\pi^2 D t}{l^2}\right] - \frac{8}{9\pi^2} \exp\left[-\frac{9\pi^2 D t}{l^2}\right] \quad (31)$$

y como resultado del corte de la ecuación después de un reducido número de términos, los intervalos de tiempo en los cuales las soluciones específicas pueden ser usadas son limitados [40,158]. La solución de la serie reducida, obtenida mediante la técnica de separación de variables (ecuación 29) converge a tiempos de exposición intermedios y largos. En contraste, la solución de Laplace converge sólo a tiempos cortos. Las principales fuentes de error encontradas al usar el método de cuadrados mínimos no lineales son las que se indica a continuación.

a) **El intervalo de tiempo de las medidas utilizadas para el ajuste.** Obviamente es importante que el ajuste se haga dentro del intervalo de tiempo para el cual las ecuaciones de ajuste demostraron dar resultados muy exactos. Los efectos experimentales tienen diferente influencia a distintos intervalos; el error relativo cometido en el registro del tiempo de exposición es mayor cuanto menor sea ese tiempo. Además, a tiempos cortos, toda clase de efectos iniciales de sorción (ad- y ab-) en la interface recubrimiento/electrolito podrían causar la desviación del comportamiento global de la permeación en etapas posteriores. Debido a los errores a tiempos cortos, la solución de Laplace para el ajuste posee una exactitud relativamente menor. Por otro lado, el ajuste a tiempos más largos podría ser afectado negativamente por el hecho que a mayor nivel de saturación mayor sería la contribución de los efectos anormales al comportamiento de la permeación. En tal sentido, el hinchamiento de la película orgánica o la acumulación de agua en su interior perturban el proceso difusional descrito por la ley de Fick y reducen la exactitud del ajuste de la ecuación (31).

b) **En todas las ecuaciones, un importante parámetro es el error con que se determina C_0 y C_s .** Como se mencionara, la correcta determinación de C_s requiere especial atención. Por lo tanto, la comparación entre los valores de $C_m(t)$ medidos y los calculados por el método del ajuste constituirían una buena indicación de la validez de éste.

c) **Otras fuentes de error** pueden encontrarse en la exactitud con que se mide el espesor del recubrimiento, particularmente en el área expuesta. Esto es especialmente importante ya que en la mayoría de las ecuaciones el espesor aparece

elevado al cuadrado ($\mathbb{E}$).

Método de la vida media

Este método [40,158] calcula D al tiempo en que la fracción volumétrica relativa Φ_t/Φ_s es igual a 0,5. La serie que resuelve la ecuación (29) al tiempo de vida media $t_{0,5}$ se escribe:

$$\frac{t_{0,5}}{l^2} = - \frac{1}{\pi^2 D_{0,5}} \ln \left\{ \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \left[\frac{\pi^2}{16} \right]^{(2n+1)^2} \right\} \quad (32)$$

que limitada a dos términos conduce a:

$$\frac{t_{0,5}}{l^2} = - \frac{1}{\pi^2 D_{0,5}} \ln \left\{ \frac{\pi^2}{16} - \frac{1}{9} \left[\frac{\pi^2}{16} \right]^9 \right\} \quad (33)$$

o lo que es lo mismo:

$$D_{0,5} = \frac{(0,04919) l^2}{t_{0,5}} \quad (34)$$

Por lo tanto, el coeficiente de difusión se determina a un dado tiempo de exposición. El error en el cálculo de $D_{0,5}$ disminuye al aumentar la precisión con que se determina el valor de $t_{0,5}$. Para maximizar esto último es necesario incrementar el número de datos alrededor del punto en el cual $\Phi_t/\Phi_s = 0,5$. Asimismo, de la ecuación (34) se deduce que es importante hacer una correcta medida de l .

Método del inicio de la pendiente

Este método [40,158] se basa en que, a tiempos cortos, la ecuación (30) puede ser reducida a la siguiente relación lineal entre la concentración relativa (fracción en volumen) y la raíz cuadrada del tiempo:

$$\frac{C_t}{C_0} = \left[\frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{D_p}{\mathbb{E}}} \right] \sqrt{t} \quad (35)$$

El comienzo de la pendiente puede derivarse de los datos de $C_m(t)$ usando, por ej., el ajuste por mínimos cuadrados no lineales después de lo cual D_p podría calcularse mediante la ecuación (35). Los datos empleados en el ajuste deben pertenecer al intervalo de tiempo en el que la dependencia de $C_m(t)$ con $\sqrt{t}$ es lineal. Los errores pueden surgir del ajuste a tiempos muy cortos y del empleo de un pequeño número de puntos.

Método de Carpenter

La solución de Carpenter a la segunda ley de Fick [155] condujo a una ecuación que define la cantidad de agua absorbida en función del tiempo:

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{8D(Q_{\infty} - Q_0)}{l^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 D}{l^2}t\right) \quad (36)$$

donde:

- $t \Rightarrow$ tiempo que transcurre desde la inmersión del metal pintado. (s)
- $Q \Rightarrow$ cantidad de agua absorbida por la película orgánica al tiempo t . (g)
- $Q_{\infty} \Rightarrow$ cantidad de agua absorbida por la membrana a tiempo infinito. (g)
- $Q_0 \Rightarrow$ cantidad de agua absorbida por la membrana a tiempo cero. (g)
- $l \Rightarrow$ espesor de la membrana. (cm)
- $D \Rightarrow$ coeficiente de difusión. (cm^2s^{-1})

Esta ecuación es válida a tiempos suficientemente largos como para permitir despreciar los términos mayores de la serie, ecuación (29).

La cantidad de agua absorbida se calcula por medio de la expresión:

$$Q = \rho V_{\text{recub}} \Phi_t \quad (37)$$

donde:

- $\rho \Rightarrow$ densidad del agua. (g m^{-3})
- $V_{\text{recub}} \Rightarrow$ volumen total del recubrimiento orgánico, es decir, volumen de sólidos (V_{sol}) más volumen de huecos (V_{huecos}). (cm^3)
- $\Phi_t \Rightarrow$ fracción en volumen de agua en la membrana.

Para calcular Φ_t se supone que V_{recub} permanece constante a lo largo del ensayo. Esta hipótesis se sustenta en que el agua permeada se acumula en los poros o huecos desplazando, paulatinamente, el aire inicialmente contenido en los mismos. Una vez que el agua ha llenado los huecos comienza el hinchamiento de la película orgánica. Sin embargo, esto ocurre a un tiempo suficientemente largo como para ser considerado infinito. Esta suposición es de gran importancia por cuanto resulta muy difícil medir la evolución de V_{recub} a lo largo del tiempo. Por consiguiente, se define:

$$\Phi_t = \frac{V_{\text{agua en el recubrimiento}}}{V_{\text{total del recubrimiento}}} \quad (2)$$

De la expresión empleada por Holzman [122] para calcular la cantidad de agua absorbida:

$$Q = \rho V_{\text{recub}} \frac{\Phi_t}{1 - \Phi_t}$$

y se infiere que Φ_t debe ser:

$$\Phi_t = \frac{V_{\text{agua}}}{V_{\text{agua}} + V_{\text{recub}}} \quad (2a)$$

En este caso, el volumen total está dado por la suma del volumen del recubrimiento (V_{recub}) y del volumen de agua absorbida (V_{agua}). Como la cantidad de esta última aumenta, también lo hará la suma, lo cual haría inconsistente la suposición que V_{total} no varía a lo largo del ensayo. Sin embargo, V_{recub} no es solamente el volumen ocupado por los sólidos del polímero sino que también incluye

el volumen correspondiente a los huecos existentes en su interior. Por este motivo, se toma como válido el hecho que el agua penetre primeramente en los huecos y/o poros de la matriz de la cubierta para dar lugar, posteriormente, a una permeación acompañada por el hinchamiento de la membrana (aumento de V_{recub}) o la acumulación de agua en la interface metal/película [164,165].

Es interesante puntualizar que a bajos valores de Φ_t no hay una diferencia significativa entre los valores calculados con las ecuaciones (2) ó (2a), sin embargo, la práctica demostró que la ecuación (2) es la más adecuada.

Como la densidad (ρ) y el volumen del recubrimiento no cambian durante el ensayo, reemplazando la ecuación (37) en la (36) resulta:

$$\rho V_{\text{recub}} \frac{d\Phi}{dt} = \frac{\rho V_{\text{recub}} 8 D (Q_{\infty} - Q_0)}{l^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 D}{l^2} t\right) \quad (38)$$

Conocida Φ_s , la fracción volumétrica a tiempo cero puede calcularse con cierta aproximación haciendo:

$$\Phi_0 = \Phi_s \text{ HR}_0 \quad (39)$$

donde HR_0 es la humedad relativa ambiente antes de la inmersión de la muestra en el electrolito. Como el método recomienda llevar a condiciones experimentales tales que $\text{HR}_0 = 0$, resulta:

$$\Phi_0 = 0 \quad (40)$$

Además:

$$\Phi_s = \frac{V_{\text{agua a } t=\infty}}{V_{\text{recub}}} = S \quad (41)$$

La fracción volumétrica a tiempo t se calcula mediante la ecuación de Böttcher [166]:

$$\Phi_t = \frac{(\epsilon_r - \epsilon_{ro}) (2\epsilon_r - \epsilon_a)}{3\epsilon_r(\epsilon_a - \epsilon_{ro})} \quad (42)$$

donde:

- $\epsilon_{ro} \Rightarrow$ permitividad de la membrana a tiempo cero
- $\epsilon_r \Rightarrow$ permitividad de la membrana a tiempo t
- $\epsilon_a \Rightarrow$ permitividad del agua

Por otro lado, la constante dieléctrica relativa puede calcularse a partir de la capacidad [85]:

$$\epsilon_r = \frac{C_m(t) l}{0,06954 d^2} \quad (43)$$

donde:

- $d \Rightarrow$ diámetro de la muestra. (cm)
- $C_m(t) \Rightarrow$ capacidad dieléctrica. (picofaradios = 10^{-12} F)

A lo largo del ensayo, tanto el espesor l como el diámetro d son constantes. Entonces, reemplazando la ecuación (43) en (42):

$$\Phi_t = \frac{[C_m(t) - C_o] [2C_m(t) - C_{agua}]}{3 C_m(t) [C_{agua} - C_o]} \quad (44)$$

El valor de la capacidad a tiempo cero (C_o) se calcula extrapolando la curva $C_m(t)$ vs tiempo, a $t = 0$, Fig.20.

La capacidad del agua se calcula por la ecuación (43) ya que, conociendo la constante dieléctrica del agua ($\epsilon_a = 78,2$), resulta:

$$C_{agua} = \frac{\epsilon_a d^2 e}{16 l} = 4,8875 \frac{d^2}{l} \quad (45)$$

Reemplazando las ecuaciones (40) y (41) en (38) y tomando logaritmos:

$$\ln \frac{d\Phi}{dt} = \ln \left\{ \frac{8 D S}{l^2} \right\} - \frac{\pi^2 D}{l^2} t = m + n t \quad (46)$$

Esta es la ecuación que se utiliza para el ajuste de datos y de la que se extrae el valor de los parámetros m y n para calcular los coeficientes de difusión (D) y de solubilidad (S).

El coeficiente de permeabilidad se define como el producto de la difusividad por la solubilidad.

$$P = D S \text{ (cm}^2\text{s}^{-1}\text{)} \quad (47)$$

Usando la primera ley de Fick y suponiendo un gradiente de concentración máximo (i.e., $\Phi_o \cong 0$ en el momento de llenarse la celda con electrolito) se puede expresar la permeabilidad en unidades de flujo másico:

$$\vec{P} = \frac{D(\text{cm}^2\text{s}^{-1}) S(\text{adim.}) \rho(\text{gcm}^{-3})}{l(\text{cm})} \frac{3600 \times 24(\text{s d}^{-1})}{10^{-4}(\text{m}^2\text{cm}^{-2})} \quad (48)$$

Por lo tanto:

$$\vec{P} = 8,64 \cdot 10^8 \frac{D S \rho}{l} \text{ (g6m}^{-2}\text{d}^{-1}\text{)} \quad (49)$$

Validez de las suposiciones teóricas

La resolución de las leyes de Fick encierra una serie de suposiciones y simplificaciones que no siempre son válidas cuando se estudia la permeabilidad al agua de recubrimientos orgánicos [119,158-163]. No obstante, en algunos casos se intenta estimar la magnitud del error cometido:

- para que el proceso de transporte de materia tenga lugar existe una sola fuerza impulsora que es el gradiente de concentración de una especie dispersa en otra;
- la estructura del recubrimiento es suficientemente homogénea como para permitir un frente de difusión paralelo a las interfaces; la difusión ocurre sólo en la dirección perpendicular al sustrato y en planos paralelos a las interfaces, la concentración de agua es constante y está homogéneamente distribuida; es decir,

D es independiente de la posición;

- el espesor del recubrimiento es constante y no existe hinchamiento;
- el agua es inerte para la estructura del recubrimiento, i.e., las fases permanecen separadas y la constante dieléctrica del agua (ϵ_a) es independiente de sus alrededores;
- al comienzo del ensayo el recubrimiento no contiene agua libre;
- los efectos de borde son despreciables; y
- la fracción en volumen permeada es relativamente pequeña.

a) Fuerza impulsora

La ecuación de difusión usada considera la presencia de un único gradiente de concentración, el correspondiente a la diferencia de concentración de agua a ambos lados de la interface electrolito/recubrimiento; otras fuerzas impulsoras, tales como las diferencias de concentración iónica (determinantes del proceso de ósmosis) y las presiones capilares son despreciadas. Esto podría conducir a errores considerables en el cálculo de D, cuyo valor difiere de un sistema a otro. El estudio de la fuerza impulsora extra, inducida por la presencia de iones en el electrolito establece que, dentro del error experimental, la concentración iónica no afecta al coeficiente de difusión. Generalmente las fuerzas impulsoras extras afectan el proceso difusional sólo después que el agua ha ingresado al recubrimiento. Así, a medida que el tiempo de inmersión crece se encontrará que el coeficiente de difusión, o más bien el coeficiente de difusión efectivo (D_{ef}), cambia. En estos casos, el valor calculado no representa el verdadero coeficiente de difusión para el proceso físico de transporte, sin embargo, el sentido de esos cambios podría aportar información adicional sobre las propiedades del recubrimiento.

b) Homogeneidad del recubrimiento orgánico

Es obvio que un recubrimiento idealmente homogéneo no existe. Las heterogeneidades pueden ser causadas por diferencias en la densidad de entrecruzamiento, insuficiente dispersión de los pigmentos y/o por la presencia de huecos y/o poros; tales heterogeneidades harán que el frente de difusión se distorsione, originando dispersión en el transporte de materia en las direcciones (z) e (y). En tal situación, las soluciones propuestas para las leyes de Fick conducirán a un resultado incorrecto.

c) El agua se distribuye homogéneamente

Se supone que el agua debe estar homogéneamente distribuida en el recubrimiento. Sin embargo, se sabe que aún en condiciones de saturación dicha distribución es muchas veces heterogénea, es decir, al azar entre las cadenas, los huecos y/o debajo de la película orgánica formando racimos, alrededor del pigmento u otras partículas, en las ampollas del recubrimiento, etc. [151]. Además, antes de la saturación, el agua que permea generará un perfil de concentración en el interior del recubrimiento cuya forma es descripta por las leyes de Fick (Fig. 21).

d) No existe hinchamiento de la película orgánica

La constante dieléctrica relativa del recubrimiento, ϵ_r , se calcula a partir

del valor de $C_m(t)$ y suponiendo que en la ecuación (43) el espesor l se mantiene constante. No obstante, se sabe que el ingreso de agua en la materia orgánica puede llegar a generar tensiones en la matriz polimérica y, en consecuencia, causar el hinchamiento de la membrana; si éste ocurriese, el aumento del espesor provocaría un sobredimensionamiento del valor de ϵ_r .

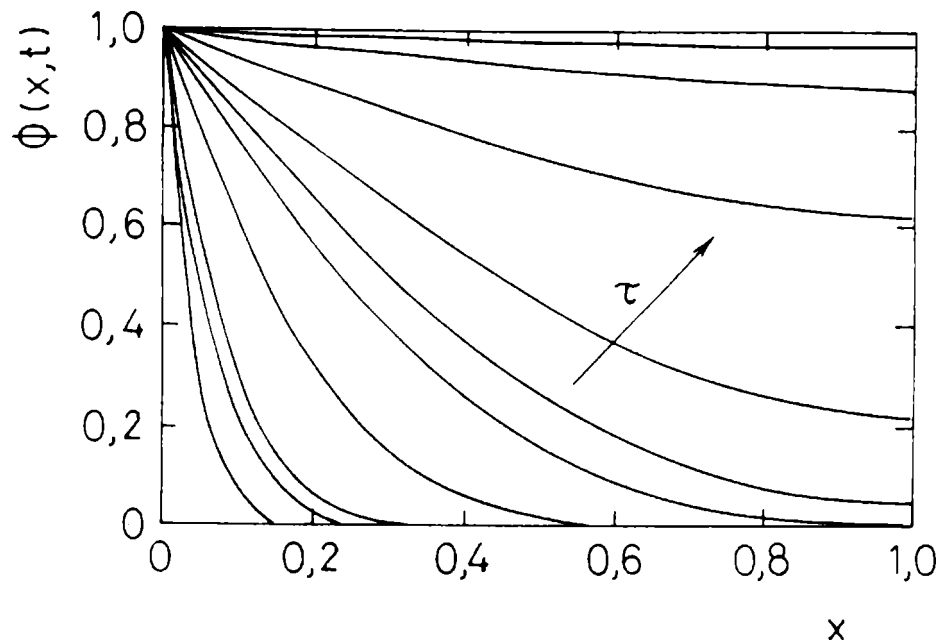


Fig.21 - Representación esquemática de la fracción volumétrica de agua permeada a tiempos de inmersión crecientes.

e) El agua es inerte

No siempre el agua es inerte con respecto a todos los componentes del recubrimiento; es decir, puede ser interactiva con algunos de ellos en diferentes formas causando ablandamiento, fisuras en el recubrimiento debido al hinchamiento y/o a reaccionar con grupos específicos del polímero [167,168]. Como se mencionara, la interacción entre el agua y quienes la rodean cambiará sus propiedades dieléctricas; normalmente, tanto su movilidad como el momento dipolar y la constante dieléctrica relativa disminuyen a raíz de dicha interacción. Consecuentemente, el valor calculado de Φ_i será siempre menor que el real y conducirá a errores en la evaluación de D que dependerán del sistema estudiado y son difícilmente ponderables. Por supuesto, los errores debidos a estos efectos eléctricos deben ser clarificados realizando ensayos gravimétricos donde tales influencias no son medidas. Thomas [157] comparó los resultados de medidas eléctricas y gravimétricas encontrando que, en general, la correlación es muy buena para recubrimientos formados sólo por el ligante ya que la presencia de otros componentes polares (pigmentos, disolventes, diluyentes, etc.) puede hacer que dicha correlación disminuya.

f) El recubrimiento debe estar seco

Para cumplir la condición de contorno $c(x,0) = 0$, ecuación (28a) o $\Phi_0 = 0$, ecuación (40), toda el agua debe ser eliminada del recubrimiento antes de comenzar el ensayo de inmersión. Esto se logra colocando la muestra durante un cierto tiempo en un horno, desecador, etc., a temperatura controlada. Por supuesto, el agua ligada químicamente quedará retenida en el recubrimiento; sin embargo, un bajo valor de ϵ_r hace sólo una pequeña, y además constante, contribución al valor de C_0 .

g) Efectos de borde

Crank [158] analizó la influencia de los efectos de borde en el estudio de muestras planas y reportó no haber encontrado efectos de borde si $l/r \leq 0,1$, donde l es el espesor del recubrimiento y r el radio del área circular expuesta.

h) La fracción en volumen de agua permeada es siempre pequeña

Al derivarse la ecuación de Böttcher se hace una simplificación al despreciar la fracción volumétrica de agua permeada en comparación con el volumen total del recubrimiento. Para pequeños porcentajes ($< 5\%$) de agua absorbida esta suposición introduce sólo un error menor.

Evaluación crítica de los valores de S y D

El análisis realizado indica que se debe ser cuidadoso al usar medidas de capacidad para el cálculo de los coeficientes de difusión, solubilidad y permeabilidad al agua de recubrimientos orgánicos. Debe tenerse en cuenta que las condiciones experimentales para las cuales el cálculo de dichas constantes es válido son muy restrictivas. Por lo tanto, al realizar las medidas de capacidad es aconsejable enmarcarse en esas condiciones operativas hasta donde sea posible o, de lo contrario, mantenerlas constantes para permitir una comparación confiable de los valores de S y D. Para lograr este propósito es deseable que el recubrimiento estudiado tenga: óptima homogeneidad para facilitar una buena aproximación a la distribución homogénea del agua y asegurar difusión unidireccional; relativamente baja solubilidad ($\leq 5\%$) para reducir la probabilidad de hinchamiento y permitir simplificaciones matemáticas; una interacción con el agua tan baja como sea posible para mantener ϵ_a y ϵ_{recub} constantes; y un espesor de película uniforme (dependencia con l^2 en la mayoría de los cálculos).

Además, deben optimizarse las siguientes condiciones experimentales: elección correcta de las dimensiones de la celda para evitar las perturbaciones provenientes de los efectos de borde; las medidas de impedancia deben realizarse a la frecuencia en que las propiedades del sistema recubierto sean independientes de la misma; la temperatura y composición del electrolito deben ser mantenidas constantes; el pretratamiento destinado a eliminar agua debe ser ejecutado inmediatamente antes de la medida, durante el tiempo y a la temperatura que aseguren que toda el agua libre sea eliminada sin afectar las propiedades del recubrimiento; y la medida del espesor del recubrimiento debe ser tan exacta como sea posible.

Si se tiene cuidado en la adquisición y análisis de los datos experimentales, aún en el caso en que no se cumplan todas las condiciones impuestas para la resolución de las leyes de Fick tanto los resultados de las medidas de capacidad como la confrontación de la tendencia de los valores de S y D pueden aportar valiosa información sobre el comportamiento de diferentes sistemas metal/recubrimiento frente a una misma situación experimental.

Medidas de permeabilidad al oxígeno con corriente continua

Recientemente ha comenzado en el CIDEPINT el desarrollo de una técnica electroquímica destinada a determinar la permeabilidad al oxígeno de recubrimientos orgánicos depositados sobre sustratos metálicos y luego expuestos a soluciones acuosas. Dicho desarrollo, acompañado con algunos ejemplos de aplicación, son incluidos en esta revisión por constituir una parte importante en la tarea de caracterizar sistemas metal/recubrimiento orgánico/electrolito acuoso.

Considerando que la velocidad de difusión del O_2 está controlada sólo por la resistencia en la película, el proceso de transferencia de materia puede representarse mediante la primera ley de Fick (ecuación 3):

$$\vec{J} = - D_i \left(\frac{dc_i}{dx} \right)$$

Generalmente, la concentración en la membrana ($\bar{c}_i$) es diferente a la concentración en el seno de la solución (c^s) y la relación entre ambas está dada por el coeficiente de partición (k):

$$k = \frac{\bar{c}_i}{c^s} \quad (50)$$

Dado que el gradiente de concentración es usualmente calculado tomando como referencia la concentración en el seno de la solución, la primera ley de Fick se expresa en términos del coeficiente de permeabilidad $P(\text{cm}^2\text{s}^{-1})$, definido como el producto del coeficiente de difusión de la especie en el "film" y el coeficiente de partición en la interface película/electrolito [169]:

$$P = k D \quad (51)$$

La ecuación (51) muestra que el coeficiente de permeabilidad depende de dos factores: una propiedad de transporte (el coeficiente de difusión) y una propiedad de equilibrio (el coeficiente de partición).

Siendo que en estado estacionario el valor de la corriente límite corresponde a una concentración nula de oxígeno disuelto sobre la superficie metálica, el gradiente máximo de concentración en un "film" orgánico de espesor l está dado por:

$$\frac{d[O_2]}{dx} = - \frac{k c^s}{l} \quad (52)$$

La primera ley de Fick se expresa entonces de la siguiente manera:

$$\vec{J} = - D_{O_2} \frac{d[O_2]}{dx} = \frac{P c^s}{l} \quad (53)$$

Considerando que la reacción de reducción de oxígeno se desarrolla según la ecuación:



el flujo total de materia, expresado en términos de la corriente de estado estacionario I_∞ resulta:

$$\vec{J} = \frac{j_\infty}{z F} = \frac{I_\infty}{4 F A} \quad (55)$$

y reemplazando en la ecuación (53):

$$I_{\infty} = \frac{4 F P A c^{\circ}}{1} \quad (56)$$

donde:

$4F \Rightarrow$ número de Faradays necesarios para la reducción de 1 mol de O_2 . (coul mol⁻¹)

$A \Rightarrow$ área del electrodo. (cm²)

y c° (mol cm⁻³), l (cm) e I_{∞} (A) conservan su significado.

En presencia de agua y oxígeno, la corrosión del Fe ocurre según la siguiente ecuación:



Estequiométricamente, por cada mg de O_2 se disuelven 2,32 mg de Fe; por lo tanto la cantidad de Fe disuelto por unidad de área en el tiempo de inmersión se establece por:

$$F \text{ (mgFe cm}^{-2}\text{)} = \frac{\vec{J}(\text{mgO}_2 \text{ cm}^{-2}\text{d}^{-1}) t(\text{h}) 2,32(\text{mgFe mgO}_2^{-1})}{24(\text{h d}^{-1})} \quad (58)$$

V. ANALISIS DE DATOS DE IMPEDANCIA EN ENSAYOS DE CORROSION DEBAJO DEL RECUBRIMIENTO

Después de efectuar las medidas de impedancia, el correcto análisis e interpretación de los datos conlleva diferentes grados de complejidad. El más sencillo es la inspección visual de los diagramas de impedancia, lo cual conduce a adquirir el primer conocimiento acerca del comportamiento de un sistema específico. Una información más detallada sobre los mecanismos y la cinética de los procesos de corrosión se consigue mediante elaborados procedimientos de análisis. Las diferentes etapas de la evolución del comportamiento de un sistema pintado en función del tiempo de inmersión: a) permeación del agua; b) comienzo de la corrosión; y c) corrosión cuasi-estacionaria (Fig. 22).

Análisis simplificado de los datos de impedancia. Posibilidades y condiciones

El análisis simplificado de la impedancia de un sistema incluye sólo la inspección visual de la evolución de los correspondientes diagramas en función del tiempo. En ellos, pueden identificarse etapas de degradación o bien, durante una etapa o período específico, interpretar cambios menores en las curvas que indiquen pequeñas modificaciones en el sistema asociadas con un aumento o disminución de la resistencia iónica y/o de la velocidad de corrosión. Sin embargo, la validez de este análisis está limitada al caso de sistemas conocidos en profundidad mediante éste y/u otros ensayos adicionales (inspección visual, medidas del potencial de corrosión), de lo contrario, se corre el riesgo de extraer conclusiones erróneas [170]. Asimismo, es arriesgado intentar interpretar los datos en términos mecanísticos pues ello podría conducir a los gruesos errores frecuentemente encontrados en la literatura.

El diagrama de Nyquist, Fig. 23, muestra la forma de las curvas de impedancia a diferentes tiempos de inmersión. Claramente, las tres primeras corresponden a la etapa de permeación del agua mientras que las dos últimas indican la existencia de corrosión.

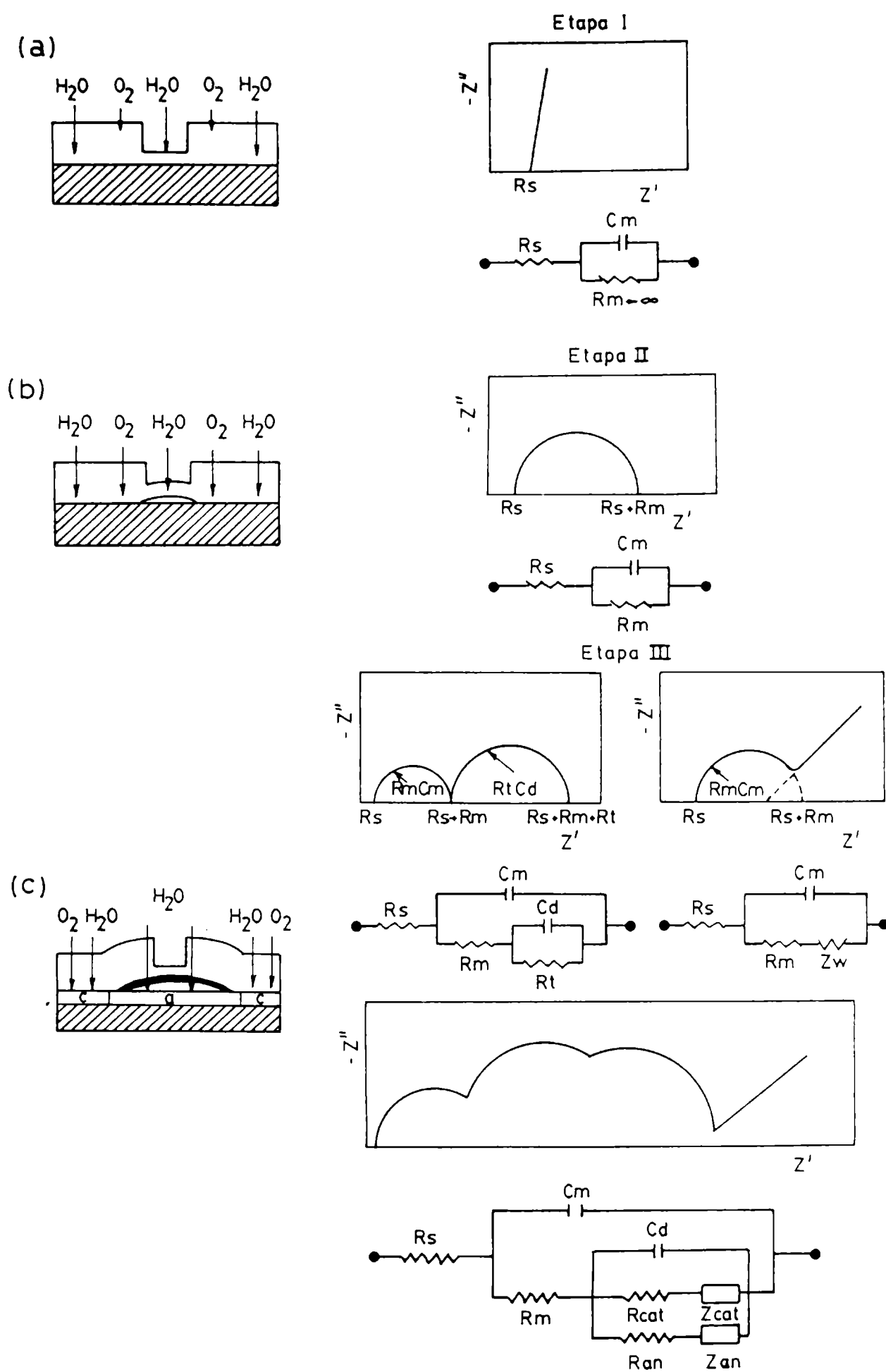


Fig.22 - Respuesta de impedancia, circuito equivalente y etapas del comportamiento de un sistema pintado en función del tiempo de inmersión. Etapas I y II, permeación de agua; Etapa III, procesos difusionales con o sin corrosión.

Durante la etapa de permeación de agua (0-3 horas de inmersión) se observa sólo una parte de la semicircunferencia. Al aumentar el tiempo de exposición, el radio de ésta disminuye y, en consecuencia, también lo hace el valor de la resistencia iónica (R_m), indicando una mayor conductividad de la película polimérica. Tal disminución de R_m puede interpretarse como una caída del efecto barrera aportado por el recubrimiento. El segundo indicador importante es el tiempo al cabo del cual aparece una segunda semicircunferencia pues implica que el sustrato se está corroyendo debajo del recubrimiento. Cuanto más corto sea ese tiempo, menores son las propiedades protectoras de la membrana. Cambios en el tamaño de la semicircunferencia son asociados con cambios en los procesos de corrosión. Así, de las curvas correspondientes a 24 y 48 horas de inmersión se infiere la siguiente información: al aumentar el tiempo, la semicircunferencia obtenida a altas frecuencias disminuye y como está asociada con R_m y C_m tal evolución significa que, a tiempos crecientes, el efecto barrera disminuye continuamente. En contraste, la segunda semicircunferencia, relacionada con R_i y C_a aumenta, lo cual señala que la velocidad de corrosión decrece. Esto último podría ser el resultado de un bloqueo de los sitios activos por la formación de productos de corrosión y/o el agotamiento de los reactivos debajo del recubrimiento. El empobrecimiento creciente de reactivos es puesto de manifiesto por el hecho que, a tiempos de inmersión más largos, comienza a definirse una "cola" difusional (línea recta a 45° con respecto a la abscisa) en la zona de bajas frecuencias.

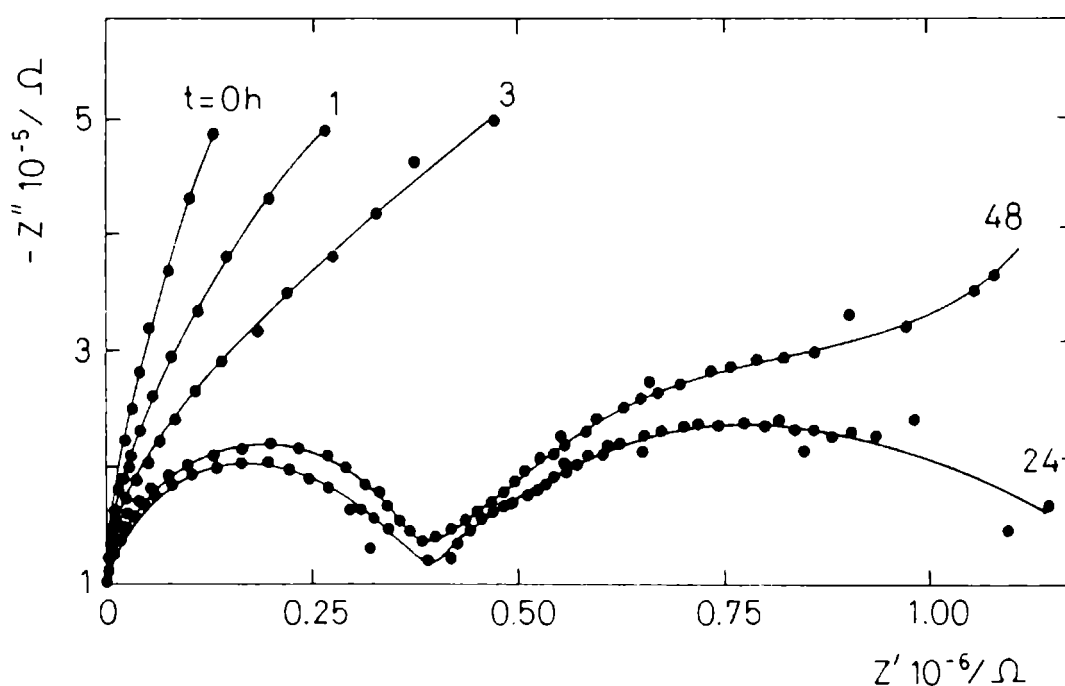


Fig.23 - Diagramas de Nyquist para un sistema acero/pintura alquídica/agua de mar artificial en función del tiempo de inmersión.

En el ejemplo descrito debe tenerse en cuenta que el comienzo de la corrosión a tiempos de inmersión tan cortos es indicativo de una pobre capacidad protectora de la pintura ensayada. En cambio, cuando se utilizan recubrimientos protectores más eficientes, se necesitan lapsos mucho más prolongados para obtener una información similar. Al comparar los ensayos de exposición naturales o acelerados se advierte que las medidas de impedancia permiten la detección precoz de los procesos de corrosión, es decir, bastante antes que cualquier señal de ataque al sustrato metálico pueda ser visualizada. Por consiguiente, mediante un análisis simplificado de los datos experimentales, es posible estudiar satisfactoriamente una serie de características propias de cada sistema particular [14,171].

Análisis pormenorizado de los datos de impedancia

Puesto que el comportamiento de un metal pintado en contacto con un medio acuoso es demasiado complejo como para realizar un análisis superficial de los datos, es menester llevar a cabo una interpretación basada en modelos teóricos; a partir del considerado para estudiar la corrosión debajo del recubrimiento, se derivó el circuito equivalente mostrado en la Fig.18. Este circuito es la base teórica del procedimiento de ajuste iterativo usado para determinar el circuito equivalente más probable correspondiente a los datos de impedancia medidos [113,161].

El procedimiento de análisis de datos incluye los siguientes pasos: determinación del número de constantes de tiempo; determinación de la función de transferencia óptima; y verificación del circuito eléctrico más probable a través de la variación de las condiciones experimentales y/o del uso de otras técnicas.

Determinación del número de constantes de tiempo

Este procedimiento puede dividirse en las siguientes etapas:

- a) eliminación de los datos que posean un gran error relativo y ejecución de una primera interpretación de los diagramas de impedancia mediante su inspección visual;
- b) comprobación de las constantes de tiempo a través de un ajuste parcial por separado;
- c) inspección de los diagramas (experimental y simulado) superpuestos para verificar la bondad del ajuste a lo largo del conjunto completo de datos; y
- d) de ser necesario, seleccionar un número diferente de constantes de tiempo y repetir el procedimiento a partir de la etapa b).

En la primera etapa, los datos experimentales son representados en diagramas de Nyquist y de Bode para identificar y eliminar datos medidos con gran error y, además, estimar el número de constantes de tiempo presentes. Después de esto, y para determinar con mayor precisión el número de tales constantes, se utilizan ajustes parciales de circuitos RC o RQ para cada semicircunferencia y/o línea recta que pueda ser distinguida en el plano complejo de impedancias. Este paso es particularmente importante porque frecuentemente existe superposición o solapamiento entre constantes de tiempo que complica la representación y, en consecuencia, la interpretación de las impedancias medidas.

El proceso de ajuste debe iniciarse por las semicircunferencias y líneas rectas más pronunciadas. Con ese fin, el tratamiento parcial de los datos experimentales por cuadrados mínimos no lineales se ejecuta en el intervalo de frecuencias en el que la influencia de otra constante de tiempo es despreciable. Si el proceso es muy complicado, puede simplificarse sustrayendo los circuitos RC o RQ susceptibles de ser ajustados con mayor exactitud; en tales casos, debe tenerse presente que el error aumentará con cada sustracción. Al finalizar esta etapa, los componentes eléctricos determinados en ella son combinados en el circuito equivalente que, en principio, simula mejor la interface estudiada, se efectúa el ajuste sobre la totalidad del intervalo de frecuencias y ambos resultados (teórico y experimental) se comparan graficándolos en diagramas de Bode y/o de Nyquist; asimismo, si en la correspondiente representación del ángulo de fase (θ) vs $\log f$ el ajuste parece ser razonable, es decir que el número de constantes de tiempo encontradas es el correcto, es posible obtener una indicación final en el llamado diagrama de errores. En éste, se exhibe el error relativo de las partes real ($\Delta Z'$) e imaginaria ($\Delta Z''$) en función del logaritmo de la frecuencia

donde:

$$\Delta Z' = \frac{Z'_{\text{medido}} - Z'_{\text{ajustado}}}{|Z'_{\text{medido}}|} \quad (59)$$

siendo similar el correspondiente a $\Delta Z''$. Si la amplitud del error en Z' y/o Z'' es grande ($> 5\%$) o la periodicidad pronunciada implica que el número de constantes de tiempo consideradas es incorrecto. En ese caso, debe reiniciarse el proceso de ajuste tantas veces como sea necesario hasta que el resultado global sea satisfactorio.

Determinación del circuito equivalente más probable

En la primera etapa del análisis se determina un circuito equivalente que sea capaz de describir con precisión las impedancias medidas y que esté constituido por componentes que guardan relación con los procesos fisicoquímicos ocurridos. Modificando la combinación entre los componentes del circuito (i.e. su función de transferencia) también lo hace el valor de los mismos y el número de constantes de tiempo razón por la cual el circuito podría llegar a concordar con el modelo teórico sin que cambie la impedancia. Por lo tanto, el objetivo de la segunda etapa es encontrar la función de transferencia que ajuste todos los datos experimentales, esté de acuerdo con el modelo teórico y, además, el valor de cada uno de los componentes (corregido por el área superficial adecuada) sea razonable; el resultado de este análisis es el llamado circuito equivalente más probable.

Verificación del análisis de impedancia

Después de determinar el circuito equivalente más probable, éste debe ser verificado mediante, por ej.: la variación de las condiciones experimentales; la comparación de sus resultados con datos obtenidos por otras técnicas; y reducción del número de variables del sistema estudiado.

La variación de las condiciones experimentales podría inducir cambios en el valor de uno o de varios elementos específicos. Por lo tanto, el análisis de medidas de impedancia bajo diversas, pero bien controladas, condiciones apoyaría la elección de un circuito como el más probable para un sistema específico. Esto último también puede ser convalidado correlacionando la interpretación física de sus componentes con los resultados de otras técnicas. Por ejemplo, las observaciones visuales del área corroída o delaminada durante el ensayo podrían ser correlacionadas con los valores de los componentes y sus cambios así como también con los correspondientes al potencial de corrosión medido simultáneamente.

En numerosas ocasiones, el empleo de los elementos de fase constante juega un papel fundamental porque sus características permiten una muy exacta y rápida determinación de la convergencia. A partir de rutinas de análisis de datos que usan directamente componentes estándar (capacitores, impedancia de Warburg), no sería sencillo obtener el circuito más probable ya que el error del mejor ajuste aún sería demasiado alto como para permitir una comparación exacta entre los componentes de un gran número de circuitos escasamente diferentes. Nuevamente se enfatiza que el circuito más probable no es "el" circuito equivalente; sin embargo, es el que ofrece evidencia más satisfactoria por su correlación con las observaciones visuales y cambios en el potencial de corrosión.

VI. OTRAS TECNICAS

Medidas del potencial de corrosión (E_{corr})

Con el propósito de comparar los resultados emergentes del análisis e interpretación de los datos de impedancia es común que, simultáneamente con estos ensayos, también se mida el potencial de corrosión de cada muestra. El origen físico de este potencial en un sistema recubierto intacto es más bien complicado. Teóricamente, ningún potencial estable podría ser medido cuando se usan recubrimientos orgánicos altamente resistivos ya que, de existir alguna actividad electroquímica en la interface metal/polímero, la lectura de la diferencia de potencial entre los electrodos de trabajo (metal pintado) y referencia estaría fuertemente afectada por la caída óhmica debida al recubrimiento. Sin embargo, en la práctica se miden potenciales relativamente positivos aún con recubrimientos intactos altamente resistivos aunque, presumiblemente, éstos podrían ser un "artifact" atribuible a la electrónica del instrumento utilizado para medirlo.

Normalmente, la conductividad de la película de pintura aumenta rápidamente en función del tiempo de inmersión o más bien de la fracción en volumen de agua permeada en el recubrimiento; por lo tanto, el potencial del sistema recubierto debería ser medible después de una exposición no muy prolongada. Dicho potencial, generalmente denominado potencial de corrosión (E_{corr}), es un compromiso entre los procesos anódicos y catódicos que ocurren en una interface electroquímica y su monitoreo en función del tiempo puede proveer información sobre los mismos.

Burns y Haring [172], introductores del método de medida del potencial de electrodo en metales pintados y sumergidos en agua de mar, relacionaron las curvas de E_{corr} vs tiempo con la corrosión de la superficie metálica. Según estos autores, un aumento del potencial es indicativo de una reducción de la actividad del metal. Por otro lado, en el trabajo considerado como el más criterioso respecto al empleo de la técnica de medida del potencial de electrodo en función del tiempo para evaluar pinturas, Wormwell y Brasher [173] hicieron un paralelo entre la pérdida de peso de un metal y la variación del potencial con el objeto de verificar hasta qué punto esas medidas sirven para la clasificación y previsión de la vida útil de las pinturas. Los resultados mostraron tres regiones distintas (Fig. 24): la primera (I), en que el E_{corr} se desplaza hacia valores más negativos es interpretada como la consecuencia de una rápida permeación de la película de pintura por el agua, el oxígeno y los iones disueltos en el electrolito que ocasiona un leve ataque del metal; el posterior aumento de potencial (región II), se atribuye al taponamiento de los poros y/o defectos del recubrimiento por los productos de corrosión; la siguiente caída del E_{corr} (región III), caracteriza un aumento de la velocidad de corrosión. Poco después, Mayne [174] sugirió que el aumento del potencial en la región II podría ser debido también a la acción inhibidora de ciertos constituyentes de la pintura.

A través de estas medidas, Wormwell y Brasher constataron que la evolución del potencial con el tiempo mantenía una buena correlación con el ataque sufrido por las muestras ensayadas; el inicio de la corrosión coincide con el pico máximo de potencial y el tiempo que le lleva al sistema llegar a ese pico representa la vida útil de la pintura. Asimismo verificaron que: a) las medidas iniciales ($t=0$) no son representativas para una clasificación de las pinturas; b) una limitación importante en el uso de las medidas potencial/tiempo con pinturas anticorrosivas altamente protectoras es que el valor del máximo potencial, que define el tiempo de vida útil de una pintura, resulta de difícil determinación a causa de sus grandes fluctuaciones.

Usando como revestimiento un barniz transparente para observar mejor la

degradación del metal, Kendig y Leidheiser [88] obtuvieron curvas similares a las de Wormwell et al. [173] y reportaron que el aumento de potencial está directamente relacionado con un aumento de la delaminación de la película de pintura alrededor de pequeños puntos de corrosión, esto es, el aumento de potencial es una consecuencia del aumento de la relación área anódica/área catódica debajo del "film" orgánico y no de la formación de una película protectora como sugirieron Wormwell y Brasher.

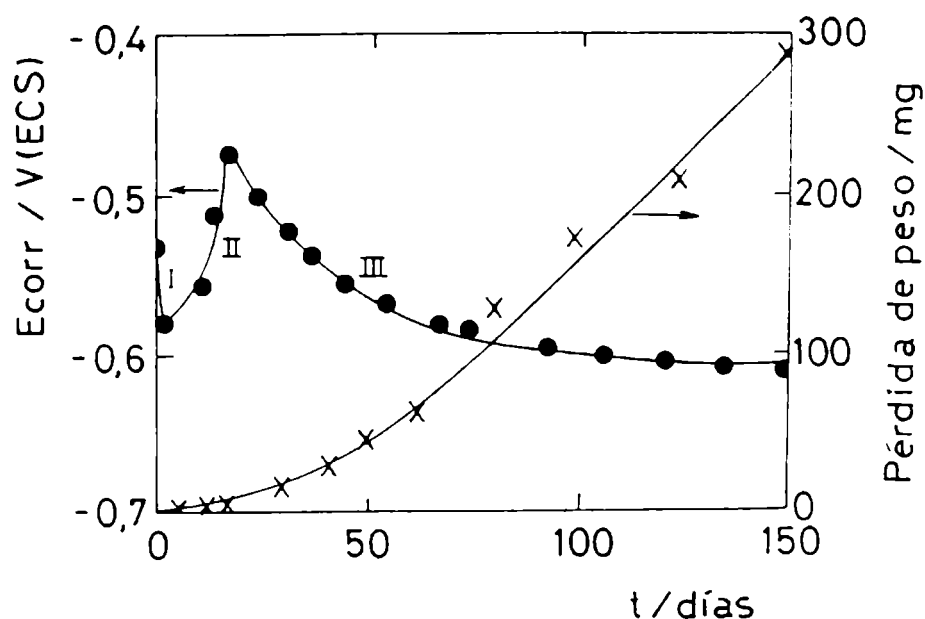


Fig.24 - Relación entre las curvas de pérdida de peso y del E_{corr} con el tiempo de inmersión en metales pintados [173].

Faidi et al [175] sostuvieron que, en función de las heterogeneidades inherentes tanto a la superficie metálica como a la película de pintura ambos procesos pueden coexistir porque la actividad electroquímica y la permeación de agua, oxígeno e iones no son uniformes en toda el área pintada. Este hecho posibilita la generación de áreas anódicas pasivas además de las áreas catódicas y anódicas activas. Si la pasividad se mantiene o la corrosión se propaga dependerá de un balance entre estas tres áreas. El peor caso es aquel en el que se produce una gran condensación de agua debajo del recubrimiento orgánico, capaz de conectar en forma directa las áreas anódicas y catódicas y/o de transformar en anódicamente activas áreas anteriormente pasivas. En tal situación, una vez que las áreas anódicas aumenten en relación a las catódicas se observará un desplazamiento del potencial hacia valores menos nobles. Por el contrario, la mejor condición es la existencia de pequeñas áreas de agua condensada con actividad anódica interconectadas electroquímicamente con zonas pasivas adyacentes; si la adherencia metal/pintura es buena, y se mantiene tras la humectación, dicha interconexión polariza los sitios anódicos hacia potenciales más nobles tornándolos también pasivos. En base a este razonamiento, los autores infirieron que el papel de la adherencia es restringir las posibles vías de comunicación entre soluciones en contacto con las áreas anódicas y catódicas, constituyendo uno de los factores determinantes del grado de protección anticorrosiva conferido por un revestimiento.

A pesar que las fluctuaciones en el tiempo pueden limitar la información suministrada por las curvas E_{corr} vs tiempo, las medidas de este potencial en metales pintados pueden, generalmente, ser usadas como un valioso método

complementario de otras técnicas ya que son simples y requieren un equipamiento de bajo costo.

Ensayos no electroquímicos. Inspección visual mediante métodos normalizados

Están incluidos aquí los llamados ensayos naturales o de campo y los acelerados clásicos. Los primeros son más confiables a la hora de seleccionar un recubrimiento; la observación del poder protector se hace de modo empírico por inspección visual aunque es difícil de llevar a cabo en algunos casos e imposible en otros. Sin embargo, toda oportunidad para la inspección visual debería ser utilizada; en tal sentido, usar una cámara fotográfica, tomar notas, mensurar cualquier aspecto que sea relevante, hacer un croquis y buscar en la muestra la existencia de picado, particularmente si se observan cantidades poco significativas de productos de corrosión, son esenciales pues hacen a un buen control de la corrosión. Por ej., es usual que las picaduras se escondan debajo de costras o escamas aparentemente inofensivas. El gran problema de estos ensayos es que el largo tiempo de exposición necesario los torna, en muchos casos, inviables como único criterio de evaluación aunque de valor desde el punto de vista estadístico. Debido a la limitación indicada, surgió la necesidad de usar ensayos de laboratorio capaces de efectuar tal evaluación en un tiempo más corto. Se desarrollaron entonces los llamados ensayos acelerados de corrosión en los que, algunas veces, los resultados no siempre son concordantes con los hallados en la práctica porque la aceleración del proceso puede modificar el mecanismo de deterioro del recubrimiento haciendo que el tipo de falla observado en el ensayo sea diferente al ocurrido en servicio.

La idea básica al utilizar estos ensayos es aumentar la incidencia de factores responsables de su degradación, tales como temperatura, humedad, concentración de iones agresivos, etc., con el propósito de reducir el tiempo de falla del material. Con fines comparativos, los ensayos electroquímicos suelen ser complementados con la inspección visual periódica de las probetas estudiadas y la evaluación de sus resultados mediante el empleo de normas tales como: adhesión seca, (ASTM D-4541/85); grado de ampollamiento de la película de pintura, (ASTM D-714/87); grado de herrumbre de la superficie pintada, (ASTM D-610/68); resistencia a la corrosión en cámara de niebla salina, (ASTM D-4541/85); y resistencia al deterioro por efectos climáticos; ciclos de calentamiento/enfriamiento con temperatura y humedad controlada, (DIN 50017).

CONSIDERACIONES FINALES

Los procedimientos usados para el análisis electroquímico permiten obtener los circuitos equivalente más probables. La conexión y el valor de los diferentes componentes de estos circuitos son tales que ellos podrían ser relacionados con los procesos físicos ocurridos en los sistemas acero pintado/electrolito acuoso. Así, los modelos de circuitos equivalentes muestran que la respuesta de alta frecuencia puede ser atribuida a las propiedades eléctricas del recubrimiento orgánico. El efecto de los procesos de corrosión desarrollados en la interfase metal/película de pintura y/o el transporte de materia a través del polímero aparecen en los diagramas de impedancia a las frecuencias más bajas.

Aunque en algunos casos los efectos de diferentes procesos se solapan, las medidas de impedancia aportan valiosa información acerca de las propiedades protectoras de las pinturas así como también de la velocidad de corrosión del sustrato metálico.

Correlacionando las fluctuaciones de los valores de los componentes del circuito equivalente, determinados por vía electroquímica, y del potencial de corrosión con inspecciones visuales normalizadas simultáneamente, es posible obtener una detallada información de la cinética de los diferentes procesos de degradación.

Para el análisis de ensayos de impedancia durante los estudios de permeación al agua existen métodos a partir de los cuales puede obtenerse información sobre los siguientes aspectos: estructura del recubrimiento (homogeneidad, densidad, hidrofiliidad, poros, etc.); formulación del recubrimiento (relación pigmento-ligante, ligante-catalizador, etc.); condiciones de curado del recubrimiento y dependencia de la permeación de agua con la temperatura.

Por otra parte, los ensayos de permeabilidad al agua a tiempos de inmersión más largos permiten obtener información respecto a las propiedades de adhesión húmeda de metales pintados. Con esta técnica aplicada en ensayos de laboratorio que requieren cortos tiempos para su ejecución se obtiene información sobre las propiedades de adhesión, efectividad del tratamiento superficial, predicción de la vida útil del sistema, etc. En comparación con los ensayos convencionales de adhesión, esta técnica es usada in-situ, i.e., durante la exposición y resulta mucho más sensible. La acumulación de una pequeña cantidad de agua en la interfase se detecta rápidamente, mucho antes que disminuyan las fuerzas de adhesión.

Importante información respecto a los mecanismos y procesos responsables de la corrosión y el deterioro de metales pintados se obtiene de los datos de impedancia. Para posibilitar análisis detallados, los ensayos deben ser realizados bajo condiciones de laboratorio perfectamente definidas y controlables. Toda la información acumulada puede ser usada para optimizar científicamente las propiedades protectoras contra la corrosión de metales pintados, inhibiendo específicamente los procesos de corrosión más críticos. A partir de estas medidas se obtiene información relacionada con: a) permeabilidad, propiedades de adhesión húmeda ($C_m(t)$); b) áreas delaminadas y velocidad de delaminación (C_d); c) velocidad de reacción, tipo de reacción determinante de la velocidad de corrosión (R_i) y d) influencia de las limitaciones al transporte de materia sobre los procesos de corrosión (Z_w).

En esta etapa, las medidas de impedancia proveen una única y poderosa herramienta para estudiar, optimizar y caracterizar el comportamiento de metales pintados usados en la práctica y también predecir su vida útil.

Finalmente, se concluye que para alcanzar el beneficio total de los modelos y procedimientos desarrollados se necesita continuar investigando, en particular con modelos para los cuales la composición y la estructura del recubrimiento polimérico son bien conocidos, son aplicados homogéneamente y han probado su utilidad para conseguir un creciente conocimiento de las propiedades protectoras fundamentales de recubrimientos orgánicos.

BIBLIOGRAFIA

- [1] ASTM B117/73 y B287/74, BSI 5466, ISO 3769, DIN 50 014.
- [2] Ellinger, M.I. - **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, **62**, 136 (1979).
- [3] Grosman, G.W. - **J. Coat. Technol.**, **49**, 45 (1977).
- [4] Standish, J.V. y Leidheiser, H.Jr. - **Corrosion Control by Organic Coatings**, Leidheiser, H.Jr. (ed), NACE, 38 (1980).
- [5] Raman, A., Nasrazadani, S. y Sharma, L. - **Metallography**, **22**, 79 (1989).
- [6] Funke, W. - **Farbe und Lack**, **84**, 389 (1978).

- [7] Blekkenhorst, F., Soepenbergh, E.N., Roelofsen, M. y Schoen, J.P. - **Proc. Corrosion'88**, St. Louis, Missouri, pp. 354 (1988).
- [8] Lenderink, H.J.W. - **Techniques and Methods to Study the Polymer Structure of Epoxy Coatings**, Delft University of Technology; STM-MK, (1990).
- [9] Skerry, B.S., Alavi, A. y Lindgren, K.I. - **J. Coat. Technol.**, **60**, 97 (1988).
- [10] Leidheiser, H.Jr. - **Prog. Org. Coatings**, **7**, 79 (1979).
- [11] Walter, G.W. - **Corros. Sci.**, **26**(1), 28 (1986).
- [12] Pebere, N., Picaud, Th., Duprat, M. y Dabosi, F. - **Corros. Sci.**, **29**(9), 1073 (1989).
- [13] Mansfeld, F., Kendig, M.W. y Tsai, S. - **Corrosion (NACE)**, **38**, 478, 570 (1982).
- [14] Scantlebury, J.D., Ho, K.N. y Eden, D.A. - **ASTM STP 727**, Mansfeld, F. and Bertocci (eds.), 187 (1981).
- [15] Tomashov, N.D., Mikhailovskii, Yu. N. y Leonov, V.V. - **Corrosion**, **20**, 125t (1964).
- [16] **Proc. Symp. on Electrochemical Impedance Spectroscopy, Bombanes (F)**, (1989), Gabrielli, (ed.), Spec. issue *Electrochim. Acta*, Pergamon Press (1990).
- [17] Dickie, R.A. - **ACS Symp. series 285**, 773 (1985).
- [18] Munger, C.G. - **Corrosion Prevention by Organic Coatings**, NACE (ed.), 2nd edition, (1986).
- [19] **Surface Coatings 1**, Wilson, A.D., Nicholson, J.W. y Prosser, H.J. (eds.), Elsevier Applied Science, London, (1988).
- [20] **Surface Coatings 2**, Wilson, A.D., Nicholson, J.W. y Prosser, H.J. eds., Elsevier Applied Science, London, (1988).
- [21] Evans, U.R. - **The Corrosion and Oxidation of Metals**, St. Martins Press Inc., NY, (1960).
- [22] Hoar, T.P. - **Modern Aspects of Electrochemistry**, vol.2, Bockris, J.O.M. ed., Butterworths Scientific Publications, 262 (1959).
- [23] Leidheiser, H.Jr. - **J. Coat. Technol.**, **53**, 29 (1981).
- [24] Hare, C.H. - **Anticorrosive Barrier and Inhibitive Primers**, Unit 27 Fed. Ser. Coat. Technol., Fed. Soc. Technol., Philadelphia, EE.UU., (1978).
- [25] Mayne, J.E.O. - **Corrosion 2nd edition**, Shreir, L. (ed.), Newnes-Butterworths, London, vol.2, **15**, 24 (1976).
- [26] Funke, W. y Haagen, H. - **Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.**, **17**, 50 (1978).
- [27] Holloway, M.W. y Walker, P.A. - **Measurement of the Adhesion of Surface Coatings**, Octubre, 812 (1964).
- [28] Funke, W. - **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, **68**(9), 229 (1985).
- [29] James, D.M. - **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, **43**, 391 (1960).
- [30] Gay, P.J. - **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, **32**, 488 (1949).
- [31] Garber, I., y Zuer, S. - **Korrozz Zashch Neftegazov Prom-Sti**, **10**, 16 (1977).
- [32] Walker, P. - **Off. Digest**, **37**, 1561 (1965).
- [33] Mikhailovskii, N., Zubor, P.I., Zavrzhina, V.I., Naumova, S.F., Sokolova, E.M. y Serafimovich, V.B. - **Procc. 3rd Intern. Congress on Metallic Corrosion**, Moscow, 241 (1966).
- [34] Gowers, K.R. y Scantlebury, J.D. - **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, **70**(3), 64 (1987).
- [35] Jullien, H., Funke, W. y Zorll, U. - **Procc. 15th FATIPEC Congress**, vol. 3, 255 (1980).
- [36] Schwenk, W. - **Corrosion Control by Organic Coatings (Pap. Conf)**, 103 (1981).
- [37] Armas, R.A., Gervasi, C. A., Di Sarli, A.R., Real, S.G. y Vilche, J.R. - **Corrosion (NACE)**, **48**(5), 379 (1992).
- [38] Real, S.G., Elías, A.C., Vilche, J.R., Gervasi, C.A. y Di Sarli, A.R. - **Electrochim. Acta**, **38**(14), 2029 (1993).
- [39] Ferraz, O., Cavalcanti, E., Gervasi, C.A., Di Sarli, A.R., Bucharsky, E., Real, S.G. y Vilche, J.R. - **Corros. Sci.**, aceptado para su publicación Feb/1994.
- [40] **Diffusion in Polymers**, Crank y Park eds., Academic Press, London, (1968).
- [41] Challa, G. - **Plastica**, **5**, 264 (1969); **6**, 250 (1969).

- [42] Perera, D.Y. y Selier, P. - **Prog. Org. Coatings**, 1, 57 (1973).
- [43] Huldén, M. y Hansen, C.M. - **Prog. Org. Coatings**, 13, 171 (1985).
- [44] Svoboda, M. y Mleziva, J. - **Prog. Org. Coatings**, 2, 207 (1973/74).
- [45] Maitland, C.C., y Mayne, J.E.O. - **Of. Digest**, 34, 972 (1962).
- [46] Mc Sweeney, E.E. - **Of. Digest**, 37, 626 (1965).
- [47] Serafimovich, V.V., y Mikhailovskii, Yu N. - **Zaschita Metallov**, 2, 737 (1966).
- [48] Guruviah, S. - **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, 53, 669 (1970).
- [49] Boxall, J., von Fraunhofer, J.A. y Werren, S.C. - **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, 55, 24 (1972).
- [50] Funke, W. - **Proc. Vol. Electrochem. Soc., Symp. on Advances in Corrosion Protection by Organic Coatings**, Scantlebury, J. and Kendig, M., (eds.), Cambridge, UK, (1989).
- [51] Morgan, P.W. - **Ind. Eng. Chem.**, 45, 2296 (1953).
- [52] Simril, V.L. y Hershberger, A. - **Modern Plastics**, 27, 95 (1950).
- [53] Simril, V.L. y Hershberger, A. - **Modern Plastics**, 10, 975 (1950).
- [54] Michels, A.S. - **Off. Dig.**, 37, 638 (1965).
- [55] Lowry, E.J. y Broome, T.T. - **J. Paint Technol.**, 38, 227 (1966).
- [56] Kumins, C.A. - **J. Coat. Technol.**, 52, 39 (1966).
- [57] Young, R.J. - **Introduction to Polymers**, Chapman and Hall, London (1987).
- [58] Funke, W. - **J. Coat. Technol.**, 55, 31 (1983).
- [59] Kresse, P. - **Farbe und Lack**, 76, 1009 (1970); 76, 1209 (1970); 80, 317 (1974).
- [60] Brunt, N.A. - **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, 47, 31 (1964).
- [61] Bierner, L. - **Farbe u. Lack**, 66, 93 (1960).
- [62] Bullet, T.R. y Rudram, A.T.S. - **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, 44, 787 (1961).
- [63] Prosser, J.L. y Bullet, T.R. - **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, 45, 836 (1962).
- [64] Walker, P. - **J. Paint Technol.**, 37 (1967).
- [65] Walker, P. - **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, 65, 415 (1982); *Ibid.*, 66, 188 (1983).
- [66] Leidheiser, H.Jr. y Funke, W. - **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, 70, 121 (1987).
- [67] Leidheiser, H.Jr. - **Polymeric Matters for Corrosion Control**, Dickie and Floyd (eds.), ACS Symp. series (1986).
- [68] Haagen, H. y Funke, W. - **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, 58, 359 (1975).
- [69] Corti, H., Fernández Prini, R. y Gómez, D. - **Prog. Org. Coatings**, 10, 5 (1982).
- [70] Husa, E.M. y Bardal, E. - **The Use of Electrochemical Techniques to Evaluate the Performance of Epoxy Paints**, UK National Corrosion Conference (1982).
- [71] Belluchi, F. - **J. Mat. Sci.**, 25, 1097 (1990).
- [72] Haberer, C. - **Electrochim. Acta**, 6, 755 (1981).
- [73] Funke, W. - **Prog. Org. Coatings**, 9, 29 (1981).
- [74] Leidheiser, H.Jr. - **Corrosion (NACE)**, 38, 374 (1982).
- [75] Leidheiser, H.Jr. - **Polymeric Materials for Corrosion Control**, Dickie and Floyd eds., ACS Symp. series, 124 (1986).
- [76] Leidheiser, H.Jr., Wang, W. y Igetof, L. - **Prog. Org. Coatings**, 11, 19 (1983).
- [77] Thornton, J.S., Cartier, J.F. y Thomas, R.W. - **Polymeric Materials for Corrosion Control**, Dickie and Floyd (eds.), ACS Symp. series, 169 (1986).
- [78] Koehler, E.L. - **Localized Corrosion**, Staehle, Brown, Kruger and Agarwal eds., NACE, 117 (1974).
- [79] Hogg, G.M. - **Localized Corrosion**, Staehle, Brown, Kruger and Agarwal eds., NACE, 134 (1974).
- [80] Ritter, J.J. y Kruger, J. - **Corrosion Control by Organic Coatings**, Leidheiser, H.Jr. ed., NACE, 78 (1981).
- [81] Hammond, J.S., Holubka, J.W. y Dickie, R.A. - **J. Coat. Technol.**, 51, 45 (1979).
- [82] Bode, H.W. - **Network Analysis and Feedback Amplifier Design**, D. Van Nostrand, NY, (1945).

- [83] **Impedance Spectroscopy**, MacDonald, J.R. (ed.), Wiley, J. and Son Inc., NY, (1987).
- [84] Gabrielli, C. - **Identification of Electrochemical Processes by Frequency Response Analysis**, Monograph designed by Solartron Instrumentation Group, Morris Bros. Ltd., (1980).
- [85] Bauerle, J.E. - **J. Phys. Chem. Solids**, **30**, 2657 (1969).
- [86] Leidheiser, H.Jr. - **Corrosion Control by Organic Coatings**, Science Press, Princeton, p. 143 (1979).
- [87] Menges, G. y Schneider, W. - **Kunststofftechnik**, **12**, 265, 316, 343 (1973).
- [88] Kendig, M.W. y Leidheiser, H.Jr. - **J. Electrochem. Soc.**, **123**, 982 (1976).
- [89] Beaunier, L., Epelboin, I., Lestrade, J.C. y Takenouti, H. - **Surf. Technol.**, **4**, 237 (1976).
- [90] Epelboin, I., Keddam, M. y Takenouti, H. - **Proc. Electrochem. Soc. Fall Meeting**, Boston, Massachusetts, p. 168 y 169 (1973).
- [91] Szauer, T. - **Prog. Org. Coatings**, **10**, 157 (1982).
- [92] Reinhardt, G., Scheller, D. y Hahan, K. - **Plaste u. Kautschuk**, **22**, 56 (1975).
- [93] Scantlebury, J.D. y Sussex, G.A.M. - **Corrosion Control by Organic Coatings**, (ed.) Leidheiser, H.Jr., NACE, 51 (1981).
- [94] Potente, H. y Braches, E. - **Adhesion**, **11**, 34 (1979).
- [95] Piens, M. y Verbist, M. - **Proc. Conf. on Corrosion Control by Organic Coatings**, Lehig, (1980).
- [96] Mansfeld, F. y Kendig, M.W. - **34th Meeting Int. Soc. Electrochem.**, Erlangen, West Germany, pp. 605 (1983).
- [97] Stoll, F. - **Dtsch. Farben-Z**, **29**, 245 (1975).
- [98] Orlov, N.F., y Rozenblyum, M.Ya. - **Tr. TNS II Mor. Flota**, Issue 175, 26 (1973).
- [99] Touhsaent, R.E. y Leidheiser, H.Jr. - **Corrosion**, **28**, 435 (1972).
- [100] Rozenfel'd, I.L., Bur'yanenko, V.N. y Vorobjova, N.N. - **Gepsy Artastechnologia**, **19**, 555 (1979).
- [101] Rozenfel'd, I.L., Bur'yanenko, V.N. y Vorobjova, N.N. - **Votr. Konf. Oberflaechenschute Org. Ueberzuege**, Budapest, 35 OMKDK, (1979).
- [102] Armstrong, R.D., Dickinson, T. y Willis, P.M. - **J. Electroanal. Chem.**, **53**, 389 (1974).
- [103] Macdonald, I.R. y Garber, J.A. - **J. Electrochem. Soc.**, **124**, 1022 (1977).
- [104] Rozenfel'd, I.L., Bur'yanenko, V.N. y Zhigalova, K.A. - **Lakokras, Mater. Ikh Primen**, Part 3, 62 (1966).
- [105] Reinhard, G. y Hahn, K. - **Plaste u. Kautsch**, **26**, 580 (1979).
- [106] Boukamp, B.A. - **Solid State Ionics**, **20**, 31 (1986).
- [107] Spinolo, G., Chiodelli, G., Magistris, A. y Tamburini, V.A. - **J. Electrochem. Soc.**, **135**, 1419 (1988).
- [108] Hodge, I.M., Ingram, M.D. y West, A.R. - **J. Electroanal. Chem.**, **74**, 125 (1976).
- [109] Chiodelli, G. y Villa, M. - **Solid State Ionics**, **28-30**, 1607 (1988).
- [110] MacDonald, D.D. - **Electrochim. Acta**, **35**, 1509 (1990).
- [111] Sluyters-Rehbach, M. y Sluyters, J.H. - **Electroanal Chem.**, **4**, 1, Bard, A.J. (ed.), Marcel Dekker Inc., NY, (1970).
- [112] Walter, G.W. - **Corros. Sci.**, **26**, 681 (1986).
- [113] Boukamp, B.A. - **Manual AC-Immittance Data Analysis System "Equivalent Circuit"**, Twente University of Technology, Netherlands, (1989).
- [114] **Fundamental University Physics**, vol.2, Fields and Waves, Alonso, M. and Finn, E.J. (eds.), 2nd edition, Addison-Wesley Company Inc., Reading, Massachusetts, (1983).
- [115] Warburg, E. - **Ann. Phys. Chem.**, **67**, 493 (1899).
- [116] MacDonald, J.R. - **J. Chem. Phys.**, **36**, 345 (1962).
- [117] Rammelt, U. y Reinhard, G. - **Corros. Sci.**, **27**, 373 (1987).
- [118] Scheider, W. - **J. Phys. Chem.**, **79**, 127 (1975).
- [119] Brasher, D.M. y Kingsbury, A.H. - **J. Appl. Chem.**, **4**, 62 (1954).

- [120] Gimenez, P., Petit, D. y Badia, M. - **Materials Science Forum**, Duprat, M. (ed.), vol.8, 315 (1986).
- [121] Gentles, J.K. - **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, **46**, 850 (1963).
- [122] Holtzman, K.A. - **J. Paint Technol.**, **43**, 47 (1971).
- [123] **Handbook of Chemistry and Physics**, 62nd edition, Weast, R.C. ed., CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, EE.UU., (1981).
- [124] Hasted, J.B. - **Aqueous Dielectrics**, Chapman and Hall, London, (1973).
- [125] Hamon, B.V. - **Austral. J. Phys.**, **6**, 304 (1953).
- [126] van Beek, L.K.H. - **Prog. Dielectrics**, **7**, 69 (1967).
- [127] Eisenberg, D. y Kauzmann, W. - **The Structure and Properties of Water**, Oxford University Press (1969).
- [128] **Proc. 3rd Int. Conf. on Diffusion in Polymers**, York, UK, Feb. 1991, PRI London, (1991).
- [129] Svoboda, M. y Mleziva, J. - **Prog. Org. Coatings**, **2**, 207 (1973/74).
- [130] Asari, M., Tsuru, T. y Haruyama, S. - **Corros. Eng.**, **36**, 129 (1987).
- [131] Scantlebury, J.D., Guiseppi-Elie, D.A., Eden, D.A. y Callow, L.M. - **Corrosion, NACE**, **39**, 108 (1983).
- [132] Callow, L.M. y Scantlebury, J.D. - **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, **64**, 119 y 140 (1981); *Ibid.*, **65**, 11 (1982); *Ibid.*, **66**, 93 (1983); *Ibid.*, **67**, 193 (1984).
- [133] Mansfeld, F., Jeanjaquet, S.L. y Kendig, M.W. - **Corros. Sci.**, **26**, 735 (1986).
- [134] Hepburn, B.J., Gowers, K.R. y Scantlebury, J.D. - **Br. Corros. J.**, **21**, 105 (1986).
- [135] Gowers, K.R., Hepburn, B.J., Sussex, G.A.M. y Scantlebury, J.D. - **Materials Science Forum**, Duprat ed., vol.8, 289 (1986).
- [136] Feliú, S., Morcillo, M. y Bastidas, J.M. - **Pitture e Vernici**, **7**, 17 (1984).
- [137] Kramers, H.A. - **Phys. Z.**, **30**, 512 (1929).
- [138] Urquidi-MacDonald, M., Real, S. y MacDonald, D.D. - **Electrochim. Acta**, **35**, 1559 (1990).
- [139] Herman, C.C., Perrault, G.G. y Pilla, A.A. - **Anal. Chem.**, **40**, 1173 (1968).
- [140] Creason, S.C., Hayes, J.W. y Smith, D.E. - **J. Electroanal. Chem.**, **47**, 9, (1972).
- [141] **Manual Ortholoc-SC 9595/9505E**, Brookdeal Electronics Ltd., UK, (1978).
- [142] Gabrielli, C., Huet, F., Keddam, M. y Lizee, J.F. - **J. Electroanal. Chem.**, **138**, 201 (1982).
- [143] Chiodelli, G. y Lupotto, P. - **J. Electrochem. Soc.**, **138**(9), 2703 (1991).
- [144] Reinhard, G. y Hahn, K. - **Plaste und Kautschuk**, **25**, 548 (1978).
- [145] Geenen, F.M., van Westing, E.P.M. y de Wit, J.H.W. - **Proc. 9th Eur. Cong. Corros.**, Utrecht The Netherlands, pp. 88 (1989).
- [146] Bidstrup, W., Bidstrup, S. y Senturia, S. - **Proc. SPE 45th Technical Conf.**, Los Angeles, EE.UU., ANTEC'88, 960 (1988).
- [147] Enns, J.B. y Gillham, J.K. - **J. Appl. Polym. Sci.**, **28**, 2831 (1983).
- [148] Bidstrup, S.A., Sheppard, N.F. y Senturia, S.D. - **Proc. SPE 45th Technical Conf.**, Los Angeles, EE.UU., ANTEC'88, 987 (1988).
- [149] Day, R.D. - **Polym. Eng. Sci.**, **26**, 362 (1986).
- [150] Downey, S.J. y Devereux, O.F. - **Corrosion (NACE)**, **45**, 675 (1989).
- [151] Gentles, J.K. - **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, **46**, 850 (1963).
- [152] Lindquist, S.A. - **Corrosion (NACE)**, **41**, 69 (1985).
- [153] Standish, J.V. y Leidheiser, H.Jr. - **Corrosion Control by Organic Coatings**, Leidheiser, H.Jr. (ed.), NACE, 38 (1981).
- [154] Rosen, E.M. y Silverman, D.C. - **Corrosion (NACE)**, **46**, 945 (1990).
- [155] Carpenter, A.S. y Twiss, D.F. - **Trans. Far. Soc.**, **43**, 529 (1947).
- [156] Schwiderke, E.E. y Di Sarli, A.R. - **Prog. Org. Coatings**, **14**, 297 (1986).
- [157] Thomas, J.G.N. - **Tecnical Report, Paint Research Assoc. TR/2/89** (1989).
- [158] Crank, J. - **The Mathematics of Diffusion**, Clarendon Press Oxford (1975).
- [159] Brasher, V.D.M. y Nurse, T.J. - **J. Appl. Chem.**, **9**, 96 (1959).
- [160] Boukamp, B.A. - **Proc. 9th Eur. Congr. Corros.**, Utrecht, The Netherlands, pp. 252 (1989).

- [161] Schwiderke, E.E. y Di Sarli, A.R. - **Bulletin of Electrochemistry**, 3(2), 107 (1987).
- [162] Lichtenecker, K. - **Physikalische Zeitschrift**, 27, 115 (1926).
- [163] Bruggeman, D.A.G. - **Annalen der Physik** 5. Folge. **ban** 24, 636 (1935).
- [164] Funke, W. - **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, 46, 10 (1963).
- [165] Ritter, J.J. y Kruger, J. - **Surface Sci.**, 96, 364 (1980).
- [166] Looyenga, H. - **Physica**, 31, 401 (1965).
- [167] Apicella, A. y Nicolair, L. - **Makromol. Chem. Makromol. Symp.**, 7, 97 (1987).
- [168] Challa, G. - **Plastica**, 22, 204 (1969).
- [169] Treagear, R.T. - **J. Invest. Dermato**, 4, 16 (1966).
- [170] Fisher, W. - Lecture presented at **Advances in Corrosion Protection by Organic Coatings**, Cambridge United Kingdom, (1990).
- [171] Fisher, W. - **Proc. Intercorr. Conf.**, Berlin, Alemania, 41 (1991).
- [172] Burns, R.M. y Haring, H.E. - **Trans. of the Electrochem. Soc.**, 69, 169 (1936).
- [173] Wormwell, F. y Brasher, D.M. - **J. Iron Steel Institute**, 162, 129 (1949).
- [174] Mayne, J.E.O. - **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, 40, 183 (1957).
- [175] Faidi, S., Costa, I., Hepburn, B. y Scantlebury, J. - **Proc. Symposium on Advances in Corrosion Protection by Organic Coatings**, April, 212 (1989).

LISTADO DE SIMBOLOS

A	Area. (m^2)
B	Parámetro independiente de la frecuencia en la admitancia de O y T. ($1/\sqrt{s}$)
BFDI	Impedancia difusional en un sistema de longitud finita. (Ω)
c	Concentración. ($mol\ l^{-1}$)
C	Capacidad dieléctrica. (F)
C _o	Capacidad de la película orgánica seca. (F)
C _d	Capacidad de la doble capa electroquímica. (F)
C _m	Capacidad de la película orgánica humectada. (F)
C _s	Capacidad de la película orgánica saturada con agua. (F)
C _{m(t)}	Capacidad de la película orgánica humectada al tiempo t. (F)
C _{agua}	Capacidad de un condensador lleno de agua. (F)
d	Diámetro. (m)
ΔH	Calor de solución. ($J\ mol^{-1}$)
ΔH_c	Calor de condensación. ($J\ mol^{-1}$)
ΔH_m	Calor de mezclado. ($J\ mol^{-1}$)
D	Coefficiente de difusión del agua. (m^2s^{-1})
D _{0.5}	D calculado con el método de vida media (m^2s^{-1}) y en el punto en que $\Phi/\Phi_s = 0,5$ (m^2s^{-1}).
D _B	D calculado con el método del comienzo de la pendiente. (m^2s^{-1})
D _{ef}	Coefficiente de difusión efectivo. (m^2s^{-1})
D _{NLLS}	D calculado con el método de ajuste por NLLS. (m^2s^{-1})
D _T	D calculado con el método del tiempo adimensional. (m^2s^{-1})

E	Potencial. (V)
E_{corr}	Potencial de corrosión. (V/Electrodo de Calomel Saturado)
E_a	Energía de activación del proceso difusional. (J mol ⁻¹)
E_o	Amplitud del cambio de potencial. (V)
f	Frecuencia. (Hz)
I	Corriente. (A)
I_o	Amplitud del cambio de corriente. (A)
$\vec{j}$	Flujo. (Kg m ⁻² s ⁻¹)
j	Número complejo. (j ² = -1)
e	Espesor de la película orgánica seca. (μm)
L	Inductancia. (H)
M	Masa. (Kg)
M_t	Masa al tiempo de exposición t. (Kg)
M_s	Masa del recubrimiento saturado. (Kg)
n	Factor del CPE.
O	Impedancia difusional en un sistema abierto que impone, en una condición de contorno, el valor de concentración de la especie que difunde.
R	Constante de los gases. (= 8.3144 J mol ⁻¹ K ⁻¹)
R	Resistencia. (Ω)
R_a	Resistencia de la reacción anódica. (Ω)
R_c	Resistencia de la reacción catódica. (Ω)
R_m	Resistencia iónica en la película orgánica. (Ω)
R_s	Resistencia de la solución entre los electrodos de trabajo y referencia. (Ω)
RH	Humedad relativa. (%)
R_t	Resistencia a la transferencia de carga. (Ω)
S	Solubilidad del agua en la membrana orgánica. (adim)
t	Tiempo de inmersión. (s)
t_{0.5}	Tiempo al cual Φ/Φ _s = 0,5. (s)
T	Temperatura. (°C)
T	Impedancia difusional en un sistema con longitud finita de borde (Ω).
T_g	Temperatura de transición vítrea. (°C)
V	Volumen. (cm ³)
V_m	Volumen de la membrana orgánica. (cm ³)
V_i	Volumen libre dentro de la matriz polimérica. (cm ³)
V_s	Volumen del recubrimiento saturado. (cm ³)
V_t	Volumen al tiempo de exposición t. (cm ³)
Z_w	Impedancia de Warburg. (Ω)
x	Dirección en el recubrimiento perpendicular a la superficie del sustrato.

Y	Admitancia. (S)
Y_o	Parte de la admitancia independiente de la frecuencia. (S)
Z	Impedancia. (Ω)
 Z 	Módulo de impedancia. (Ω)
Z'	Parte real de la impedancia. (Ω)
Z''	Parte imaginaria de la impedancia. (Ω)
α	Angulo de rotación respecto al sistema de coordenadas debido al CPE. (grados)
δ	Decrecimiento dieléctrico.
δ_n	Espesor de la película difusional de Nernst. (cm)
$\Delta Z'$	Error relativo en Z'.
$\Delta Z''$	Error relativo en Z".
ϵ_o	Constante dieléctrica o permitividad en el vacío. ($8,854 \times 10^{-12}$ F.m⁻¹)
ϵ_a	Constante dieléctrica del agua. (F m⁻¹)
ϵ_r	Constante dieléctrica relativa. (F m⁻¹)
ϵ_{ro}	Constante dieléctrica relativa del recubrimiento seco. (F m⁻¹)
θ	Angulo de fase de la respuesta con respecto a la perturbación. (grados)
ρ	Masa específica. (g cm⁻³)
σ	Coeficiente de Warburg. ($\Omega/\sqrt{s}$)
τ	Constante de tiempo (RC). (s)
Φ	Fracción de volumen de agua permeada.
Φ_o	Fracción de volumen de agua permeada a t=0.
Φ_s	Fracción de volumen de agua permeada en el recubrimiento saturado.
Φ_t	Fracción de volumen de agua permeada al tiempo de inmersión t.
Φ/Φ_s	Fracción relativa de volumen de agua permeada.
ω	Frecuencia angular ($\omega = 2\pi f$). (Hz)
+	Proporcional a

LOS ORGANISMOS INCRUSTANTES DEL PUERTO DE MAR DEL PLATA (ARGENTINA). *Polydora ligni* ; ASPECTOS BIOLOGICOS Y ECOLOGICOS

FOULING ORGANISMS OF MAR DEL PLATA HARBOUR (ARGENTINA).
Polydora ligni; BIOLOGICAL AND ECOLOGICAL ASPECTS

R. Bastida^{1,2,3}, M. Trivi de Mandri² y E. Ieno^{1,2,3}

SUMMARY

*The aim of this paper is to contribute to the knowledge of the biology and ecology of **Polydora ligni** developed on artificial non toxic panels placed on an experimental raft at the port of Mar del Plata, Argentina.*

***Polydora ligni** is a typical member of the Mar del Plata fouling communities that causes serious damages on submerged structures appearing in high density.*

In order to study the trophic spectrum of this polychaete, plankton samples were obtained and examined microscopically. Information about feeding type and the production of burrows is also available, suggesting that palps are essential for the life history of this species.

The ecological sequence of development of the fouling communities is also showed.

*Finally, some information based on the revision of the morphology is presented which supports the opinion that **Polydora ciliata** and **Polydora ligni** are separated species.*

Results of these researches are not only important from an ecological point of view, but also constitute useful information for an effective evaluation of antifouling systems behaviour.

Keywords: *Polydora ligni, macrofouling biology, ecology, Mar del Plata harbour.*

¹ CONICET

² Facultad de Ciencias Exactas, UNMdP

³ Fundación Mundo Marino

INTRODUCCION

Las incrustaciones biológicas o 'biofouling' constituyen generalmente comunidades bentónicas con una diversidad específica elevada. Ello suele ser consecuencia de la asociación entre componentes específicos de origen local y componentes de origen exótico (Bastida y Brankevich, 1985).

Los componentes locales se originan, en su mayoría, en comunidades bentónicas de fondos duros de áreas naturales aledañas y están caracterizados por rasgos de endemismo zonal o regional (Bastida, 1971a). Los componentes de origen exótico son de distribución cosmopolita y encuentran en las áreas portuarias de distintas partes del mundo, condiciones ambientales propicias para su asentamiento y desarrollo. La dispersión geográfica de estos últimos organismos suele estar favorecida por el tráfico naviero internacional (Roux y Bastida 1989;1990.). En la actualidad, los organismos de distribución cosmopolita constituyen la mayoría de las especies de los inventarios del biofouling de áreas portuarias.

Esta diversidad del biofouling también tiene su expresión en las distintas acciones deletéreas que los organismos pueden ejercer sobre los materiales que se ponen en contacto con el agua de mar. Algunas especies ejercen acciones mínimas sobre los materiales que pueden ser clasificadas como neutras, mientras que otras resultan altamente agresivas (Rascio y Bastida, 1973). También resulta muy variable el grado de sensibilidad de las diversas especies del biofouling hacia los tóxicos que se emplean en los sistemas de control, cubriendo un amplio espectro que va desde especies muy sensibles hasta altamente resistentes (Bastida, 1971; Bastida et al, 1973; Benítez et al, 1989; Caprari et al, 1986; Rascio et al, 1969; 1972; 1975; 1976; 1978; 1979; 1988; Vetere et al, 1993).

Es por todo lo expuesto que interesa, desde un punto de vista práctico y aplicado, poder identificar en la compleja comunidad incrustante a aquellas especies vegetales y animales de alta agresividad y gran resistencia tóxica.

El presente trabajo constituye un nuevo aporte a la serie de publicaciones iniciadas hace más de dos décadas, sobre los organismos incrustantes del puerto de Mar del Plata (Bastida, 1971; Spivak et al. 1975; Piriz 1972). En esta oportunidad los estudios han estado orientados hacia el conocimiento de *Polydora ligni*, especie de poliqueto que resulta muy frecuente en las comunidades bentónicas portuarias de Mar del Plata y que resulta también especie dominante durante algunas de las etapas sucesionales del biofouling .

La familia *Spionidae*, a la cual pertenece *Polydora ligni*, incluye especies comunes en ambientes marinos y estuariales. En general se caracterizan por su pequeña talla y por permanecer ocultos en distintos tipos de refugio (tubos, brechas, accidentes de sustratos duros, etc.). Se trata de una de las familias de poliquetos de mayor diversidad específica de las zona entre mareas y son particularmente abundantes en playas arenosas o arenofangosas.

La mayoría de las especies son de vida libre, algunas se han especializado como organismos perforantes de sustratos calcáreos, como muchas especies del género *Polydora*, muy bien conocidas por ser perjudiciales para la industria ostrícola al provocar daños irreparables en los caparzones de los organismos bivalvos. Otras especies construyen tubos

permanentes en sustratos diversos y algunos, además de formar tubos, tienen paralelamente actividad perforante.

Dentro de las comunidades bentónicas portuarias del área de Mar del Plata, el género *Polydora* es el mejor representado y forma parte del complejo comunmente llamado "polidórico", si bien los géneros que lo integran son en algunos casos discutidos (Blake, 1971).

La primera vez que el género *Polydora* es mencionado en trabajos sobre fouling de Mar del Plata es en el estudio de las fijaciones mensuales en el período 1966/69 (Bastida, 1971a). En esa oportunidad se la cita como *Polydora ciliata*, especie muy común en el fouling de muchos puertos, pero posteriormente se detecta su afinidad con *P. ligni* y se confirma definitivamente su identidad específica (Bastida et al., 1977). Esta especie ha sido citada también para la albufera de Mar Chiquita (Orensanz y Estivariz, 1977).

AREA DE ESTUDIO

Las características generales de la zona portuaria de Mar del Plata, sus principales parámetros ambientales como así también las especies que integran el fouling local han sido detalladas en varias contribuciones previas (Bastida, 1969; 1971; 1972).

MATERIALES Y METODOS

Parte de las experiencias realizadas se han basado en el empleo de una balsa experimental, fondeada en el sector sur de la Base Naval del puerto de Mar del Plata. La misma simula los diversos niveles de una embarcación tradicional (un nivel de línea de flotación y tres de carena) a través de numerosos bastidores que contienen paneles en cada uno de los niveles señalados. Los paneles empleados para los estudios biológicos han sido de acrílico inerte arenado y dispuestos en dos series: una correspondiente a los ciclos mensuales y otra a los ciclos acumulativos. La primera de ellas vinculada fundamentalmente con los procesos de reclutamiento y ciclos de fijación, mientras que la segunda relacionadas con los procesos de sucesión ecológica de estas comunidades. Las características generales de esta balsa y sus alternativas experimentales han sido detalladas en trabajos previos (Bastida 1969; 1971).

Para las experiencias de colonización en laboratorio se utilizaron sustratos de características diversas (placas de acrílico inerte, azulejos y piedras calcíticas), los cuales se introdujeron en los acuarios, tanto en forma suspendida como sobre el fondo.

Para estudiar los aspectos del comportamiento de *Polydora ligni*, se efectuaron ensayos en laboratorio en los que se establecieron los tiempos insumidos en diversas actividades tales como captura de partículas, alimentación y selección de sustrato. Estas observaciones sirvieron también para identificar los géneros de diatomeas de las cuales *Polydora* se alimenta.

Asimismo, se separaron granos de arena por tamaño con ayuda de tamices de distinta trama, los cuales fueron teñidos con distintos colorantes vitales que no afectan la fisiología de *Polydora* y permitieron definir la selectividad.

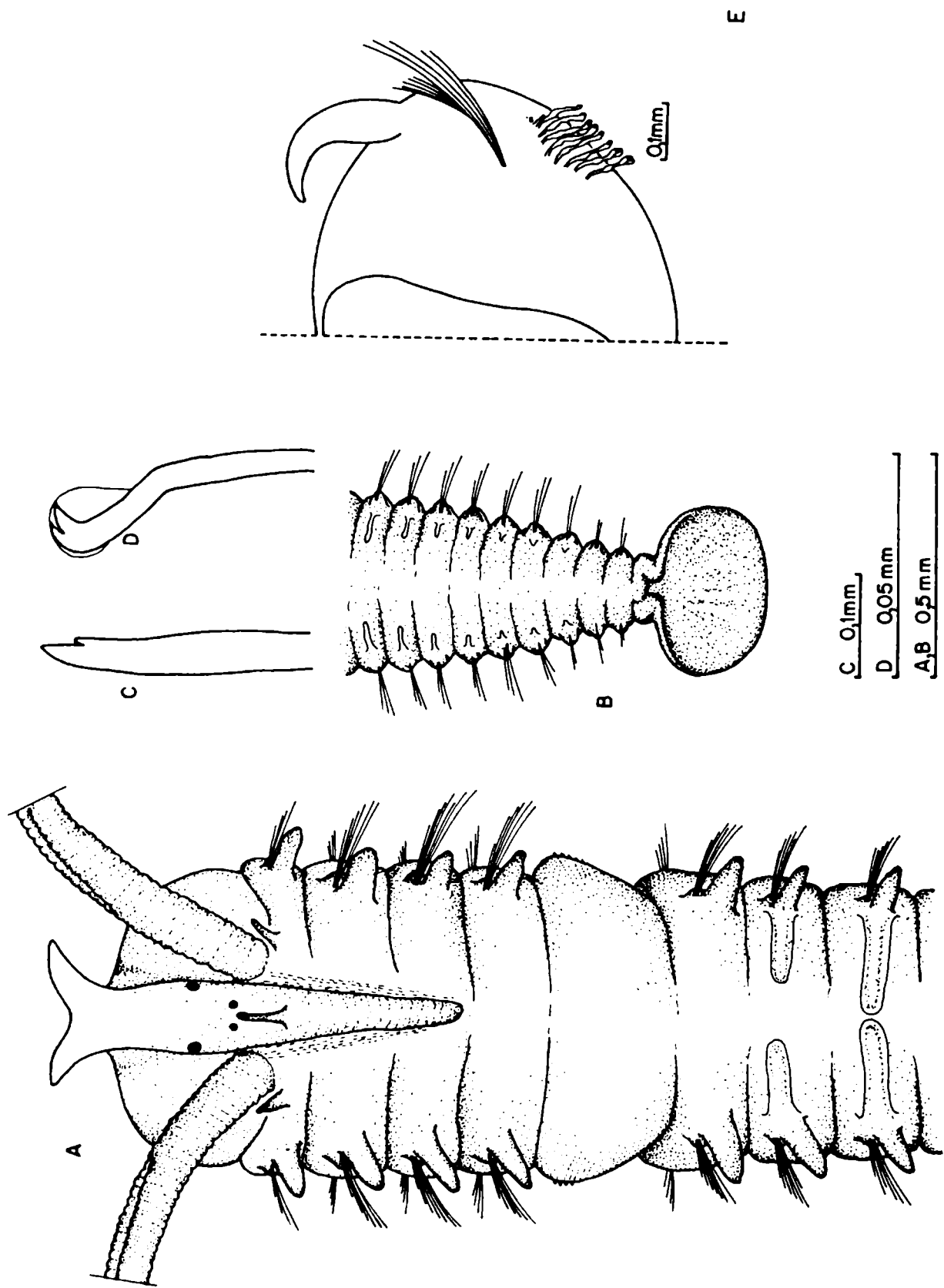


Fig. 1.- *Polydora ligni*. A. Extremo anterior en vista dorsal. B. Extremo posterior en vista dorsal. C. Espina modificada del setigero V. D. Ganchito encauchado en vista ventral. E. Corte transversal de un setigero mostrando la posición de los ganchitos encauchados, sedas notopodiales y branquia.

Finalmente, para el estudio del mecanismo de construcción de habitáculos, se colocaron distintos ejemplares de *Polydora* desprovistos de sus tubos en cajas de Petri con agua de mar filtrada. En cada una de ellas se agregaron partículas orgánicas e inorgánicas provenientes de muestras del biofilm inicial.

RESULTADOS Y DISCUSION

Descripción general de *Polydora ligni*

El tamaño de los ejemplares estudiados oscilaron entre unos pocos milímetros y 17 mm, con un máximo de 70 segmentos. *Polydora ligni* presenta un prostomio marcadamente bifurcado sobre el que se ubican cuatro ojos, dispuestos en forma trapezoidal, con la base mayor dirigida hacia el extremo anterior del animal. Sobre la carúncula, a la altura del segmento II, aparece un pequeño tentáculo nual. La posición del mismo no coincide con la descrita por Blake (1971), quien ubica al tentáculo nual en el segmento I. (Fig. 1).

Existen también dos tentáculos laterales a ambos lados del segmento I, los que no han sido mencionados en ningún trabajo, pero que, sin embargo, aparecen bosquejados en un esquema de *Polydora ligni* realizado por Blake, (1971).

En el peristomio se insertan un par de largos palpos con sus extremos enrollados. Dichos palpos están surcados por dos hileras longitudinales de cilias (Fig. 1).

Existen ciertas discrepancias con respecto a la diagnosis de los ejemplares de *Polydora ligni* hallados en la albufera de Mar Chiquita por Orensanz y Estivariz (1971): según estos autores, el setígero V llevaría entre 5 y 8 espinas en cada arco lateral. Además el proceso secundario al que se refieren estos autores es el denominado diente de las espinas, pero en los ejemplares observados para este estudio, dicho diente fue detectado en todas las espinas y no en algunas exclusivamente.

El problema seguramente radica en que en las espinas más grandes, el diente puede estar gastado por el uso y en las de menor tamaño puede no estar aún completamente desarrollado y aparece sólo un esbozo.

Estas características, aunque no tienen valor sistemático, son importantes desde el punto de vista de las modificaciones encontradas en el setígero V que son precisamente las que hacen que un conjunto de poliquetos sea agrupado dentro de un complejo denominado "polidórico".

Las branquias comienzan a partir del setígero VII; son largas, delgadas y aumentan de tamaño progresivamente desde el extremo anterior del cuerpo hasta el posterior, para disminuir nuevamente de tamaño al llegar a los últimos segmentos.

A partir del setígero VII y hasta el último, aparecen de 7 a 12 ganchos por neuropodio. Estos ganchos llevan un capuchón estriado. (Fig. 1)

También existen variaciones en cuanto al número de ganchos hallados por neuropodio. Blake (1971) ha encontrado hasta 15 mientras que Foster (1971) contabiliza sólo de 6 a 10 ganchos por hilera.

El pigidio de *Polydora ligni* tiene forma de disco y está dorsalmnete escotado (Fig 1). Pigidios de este tipo también se encuentran en especies afines como *P. hoplura*, *P. websteri* y *Boccardia (Paraboccardia) acus*.

Afinidades

Entre las especies afines a *Polydora ligni*, la que comparte características comunes a ella es *Polydora ciliata*.

Varios autores, Smidt (1951) y Rasmussen (1973) al estudiar distintas poblaciones de espionidos del Norte de Europa, dudaron sobre la existencia de que ambas fueran especies diferentes, señalando un claro solapamiento en las características morfológicas. Por su parte, Hannerz (1956) y Blake (1971) realizaron una descripción detallada de las larvas de *Polydora ligni*, demostrando claras diferencias con *Polydora ciliata*. Finalmente, la revisión taxonómica efectuada por Ramberg y Schram (1983) para el género pone de manifiesto una clara diferencia específica entre *P. ligni* y *P. ciliata*. Dichas diferencias residen en las forma del prostomio y pigidio, la presencia o ausencia de pigmentación oscura y los diferentes tipos de comportamiento.

Ciclos de fijación y procesos sucesionales

La primera cita del género *Polydora* en los trabajos de fouling del área marplatense se registró durante el período 1966/69 y hasta el año 1970 se destaca la similitud con *P. ciliata*, considerándola una especie de fijación anual con un pequeño intervalo coincidente con las bajas temperaturas, en el que no se fija (Bastida y Adabbo, 1975).

En años posteriores, incluyendo el período 1973-1977, la especie continúa su desarrollo ascendente, llegando a dominar en ciertos períodos del año. De allí su importancia en los controles de fouling del puerto de Mar del Plata, con el agravante de que es una de las especies de alta resistencia a los tóxicos de uso frecuente.

A partir del año 1979 y hasta fines de 1980, la frecuencia de esta especie ha disminuido en forma sensible. Probablemente los cambios ambientales que han tenido lugar en la zona de estudio, como por ejemplo la contaminación, puede ser uno de los factores responsables. Registros similares en la caída de los valores de abundancias fueron hallados en el estuario de Grevelingen, SO de Holanda, durante tres años consecutivos (Lambeck & Valentijn, 1987).

Sin embargo, las observaciones inéditas de años posteriores nos indican que esta especie continúa en franco desarrollo, constituyéndose en un organismo dominante de la comunidad durante ciertos períodos del año.

Polydora ligni, al igual que muchas otras especies del biofouling, aplica estrategias oportunistas en la colonización de sustratos artificiales, cuando sus formas larvales se encuentran en el plancton en altas densidades.

Esta estrategia hace posible registrarla en paneles mensuales que permanecen sumergidos por períodos no mayores de treinta días y en base a ellos permiten definir los ciclos de fijación mencionados previamente.

Sin embargo *Polydora ligni*, en su ambiente natural, requiere para la colonización de sustratos que la comunidad se encuentre con un mínimo de desarrollo o que ciertas etapas sucesionales ya hayan tenido lugar.

Los paneles mensuales al sumergirse por vez primera no pueden ser colonizados de inmediato por esta especie dado que el sustrato se encuentra desnudo o en sus primeras etapas de formación del biofilm, que implica las primeras modificaciones que tienen lugar en el sustrato artificial.

Al cumplirse los 30 días de inmersión de estos paneles, se han concretado en ellos diversas etapas sucesionales muy importantes, especialmente durante los meses cálidos en donde estos procesos evolutivos de la comunidad se aceleran notablemente (Bastida, 1971b).

Sin embargo, para tener una cabal idea de la evolución de la comunidad debe recurrirse al empleo de una serie de paneles de tipo acumulativo. Estos son sumergidos en su conjunto en un momento determinado y luego, mes a mes, se extrae uno de ellos hasta cubrir el panorama del período anual.

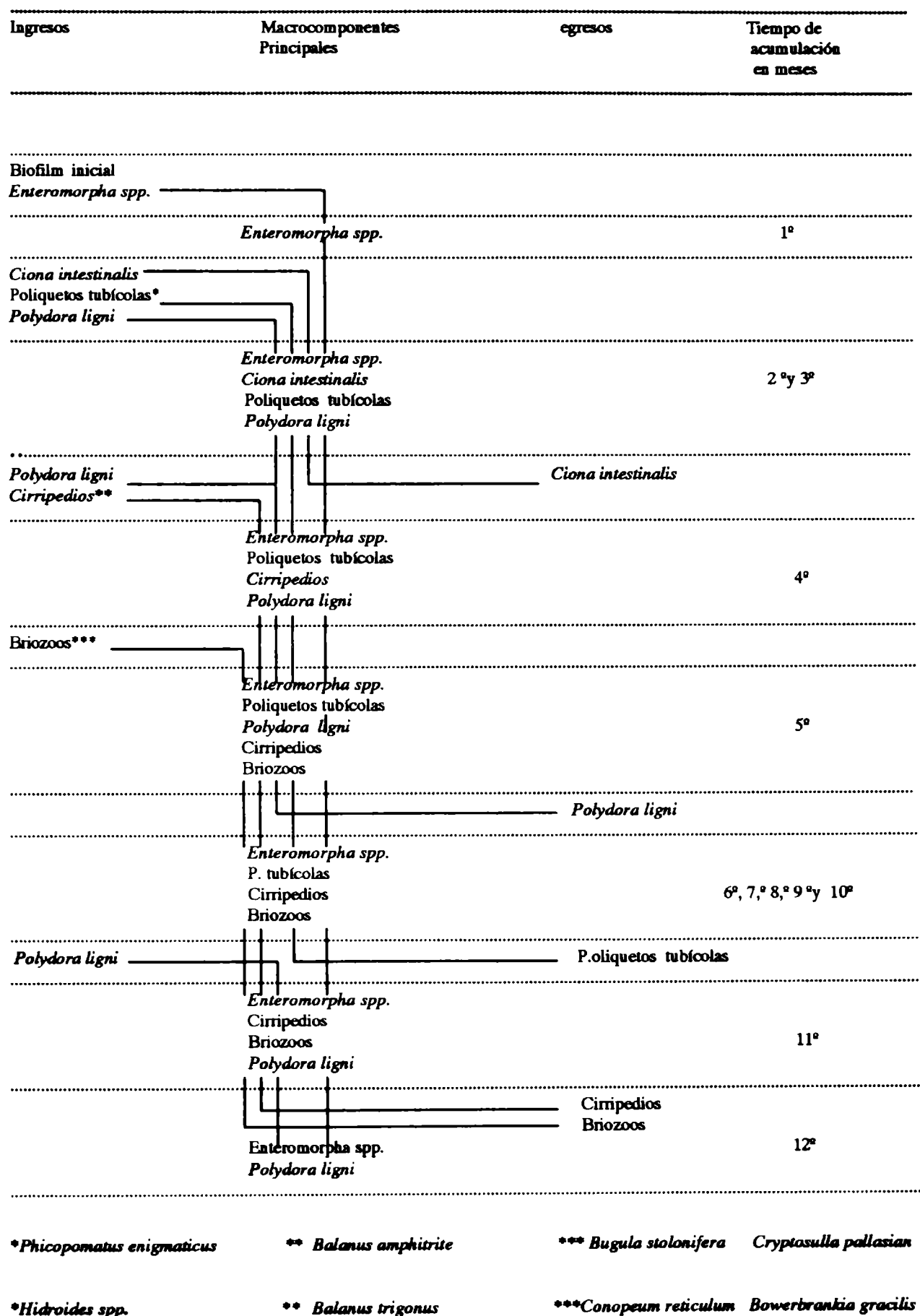
Los requerimientos de *Polydora ligni* para colonizar un sustrato artificial es que haya transcurrido el tiempo necesario para que se haya establecido sobre el sustrato el biofilm inicial. Este biofilm, constituido en sus primeras etapas por bacterias diversas, protozoos y microalgas, debe presentar para *Polydora ligni* otros elementos vinculados con la construcción de sus habitáculos. Básicamente el film inicial debe estar bien desarrollado y compuesto por diversas especies de micro y meiofouling y a su vez debe contener una buena carga de partículas orgánicas e inorgánicas que son requeridas en las diversas etapas de desarrollo de este poliqueto.

En la **Tabla I**, se presenta un esquema de la evolución de la comunidad en donde el primer ingreso de *Polydora ligni* a la comunidad tuvo lugar a fines del primer mes de inmersión del sustrato experimental, justamente con el ingreso de otras especies de poliquetos tubícolas. En esta experiencia *Polydora ligni* permaneció formando parte de la comunidad hasta el quinto mes de inmersión en donde desaparece de la misma después del proceso de desprendimiento de *Ciona intestinalis*, una etapa muy característica en la evolución del biofouling del puerto de Mar del Plata. En este ciclo evolutivo que se describe se observa un nuevo ingreso de *Polydora ligni* al final del décimo mes de inmersión y permanece formando parte de la comunidad hasta cumplirse el año (**Tabla I**).

El esquema evolutivo presentado es uno de los tantos observados a lo largo de numerosos ensayos experimentales y puede modificarse en virtud no sólo de los ciclos de fijación de las diversas especies, sino también del momento en que se sumerge el conjunto de los paneles acumulativos.

TABLA I

**Esquema simplificado de los procesos sucesionales del biofouling
del Puerto de Mar del Plata**



De todas maneras, el ejemplo sirve para corroborar que *Polydora ligni* tiene la posibilidad de integrarse a la comunidad en sus etapas iniciales y también en etapas más avanzadas, cuando ya se han cumplido los ciclos vitales de otras especies y se han producido desprendimiento. En este último caso la especie hace uso de su estrategia oportunista al colonizar los espacios de sustratos liberados.

Selección del tipo de sustrato.

Ensayos preliminares realizados en ambiente natural con ejemplares de *Polydora ligni*, indicaron que es capaz de seleccionar del sustrato algas cianofíceas de hasta 164 μm de largo y bacilariofíceas con un diámetro máximo de 12 μm . Estos materiales puede emplearlos tanto para la construcción de tubos como para su alimentación.

Con respecto al material inorgánico, los granos de arena comprendidos entre 350 μm y 500 μm constituyeron la fracción más importante para la construcción del tubo. En base a la técnica de coloración se pudo determinar además que *Polydora ligni* selecciona especialmente partículas que poseen un diámetro inferior a las 500 μm . Las partículas de tamaño mayor presentan al animal no tanto el obstáculo de las grandes dimensiones, sino el del peso elevado.

Finalmente de todas las superficies experimentales ensayadas es en el fondo del acuario donde se registró el mayor número de fijaciones, siendo menos importantes las observaciones en el acuario de vidrio que en el de plástico, por presentar éste último irregularidades propias del material. En general se infiere que las superficies medianamente uniformes con ciertas irregularidades son las óptimas para el asentamiento.

Mecanismo de transporte de partículas.

Las partículas que emplea *Polydora ligni*, tanto para su ingestión como para la construcción del tubo, son tomadas con uno o los dos palpos. El animal, por medio de una secreción mucosa, adhiere su palpo a la superficie donde se encuentra el alimento o detrito, en raras ocasiones son capaces de captar partículas en suspensión.

Una vez que el palpo se separa del sustrato vuelve a su posición inicial con un movimiento de látigo (**Fig. 2**). Recién ahí, las partículas son incorporadas al surco ciliar donde es llevada a cabo la selección de las mismas.

En relación con la captura del material, se ha podido observar una conducta estereotipada por la cual *Polydora* trabaja durante algún tiempo fuera del tubo, luego se introduce en él y permanece allí unos minutos en actividad para volver a reiniciar la captación de partículas en el exterior. El tiempo empleado por *Polydora* en el transporte y acumulación de material es de aproximadamente cuatro minutos, hasta que el ciclo se vuelve a iniciar.

En cuanto a los hábitos tróficos observados en el acuario, se infiere que los ejemplares de *Polydora ligni* de esta zona aceptan diatomeas de los géneros *Achnantes*, *Navicula*, *Coscinodiscus*, *Nitzchia*, *Skeletonema*, *Melosira*, *Amphora* y fragmentos de *Biddulphia*. También se los ha observado ingiriendo algas cianofíceas relativamente largas y copépodos calanoideos, de los que luego despiden el exoesqueleto. Este último comportamiento se asemeja

al de *Polydora ciliata*, especie comedora de copépodos harpacticoideos y de cadenas de *Melosira* (Daro & Pollk, 1973).

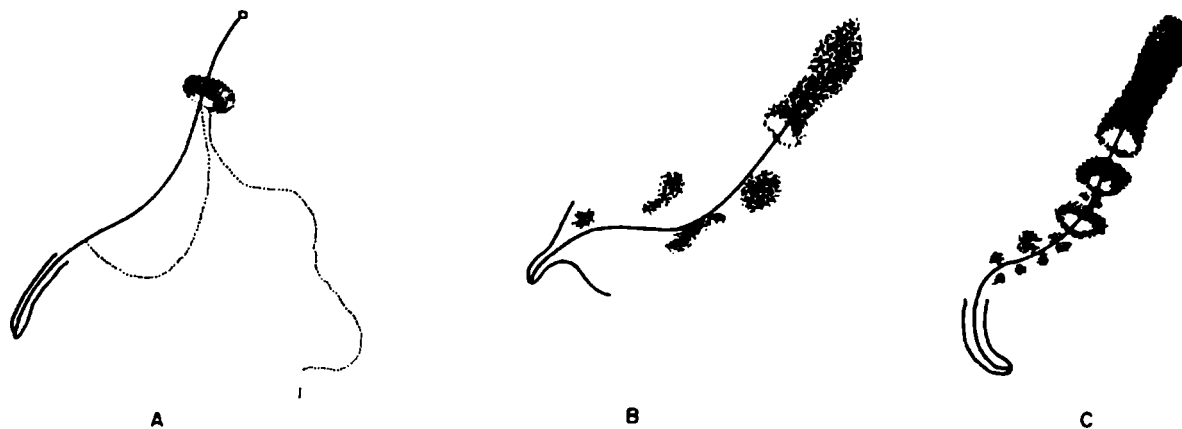


Fig. 2.- *Polydora ligni* construyendo su habitáculo: A, secreción de hilos mucosos; B, formación de esferas; C, unión de anillos por medio de partículas.

Características del tubo. Mecanismo de construcción

El habitáculo de *Polydora ligni* es imprescindible para la vida del animal. Se ha podido observar, mediante los cultivos en caja de Petri, que con falta de material para la construcción, el organismo muere, hecho éste que podría estar relacionado con el mecanismo respiratorio, dado que en una superficie cerrada el flujo de agua se canaliza mejor.

El mecanismo se lleva a cabo mediante la secreción de dos hilos mucosos en las regiones anterior y posterior del cuerpo respectivamente. Estas estructuras mucosas de carácter aglutinante, tienen la finalidad de adherir partículas detríticas transportadas en parte por las sedas y también por las cilias de las branquias.

En primera instancia el organismo se enrosca y reúne pegoteando parte del hilo anterior conteniendo partículas adheridas con parte del hilo posterior. De esta manera, ambos hilos con su respectivo material adherido, originan así un hilo inicial que rodea al cuerpo del animal en el tercio posterior del mismo. Luego, el animal construye a intervalos irregulares otros anillos que se ubican en puntos variables, cercanos al primero, contiguos, pero desunidos. (Fig. 2).

A continuación, a partir del tercio anterior del animal, surge un nuevo hilo al que se adhiere gran cantidad de partículas por el proceso anteriormente descrito. Se forma entonces una esfera de gran tamaño que es transportada por la corriente respiratoria hacia donde se habían agrupado las primeras esferitas. Este mecanismo se repite constantemente con el tendido de varios hilos mucosos y la subsiguiente formación de esferas, mecanismo que resulta en la formación del habitáculo de *P. ligni*. La construcción de un tubo de tamaño igual a la mitad del largo de un ejemplar no lleva más de una hora, cuando existe disponibilidad de partículas.

En el desarrollo de los tubos, el primitivo comienza por ser recto, luego presenta desviaciones a partir del eje principal y más adelante se complica al edificarse hacia arriba nuevos tubos, denominados "chimeneas". La complejidad del habitáculo se incrementa con la formación de tubos adyacentes al tubo principal, los que reciben el nombre de galerías.

El largo del tubo, después de cinco meses de desarrollo en acuario, puede alcanzar una talla de 6 cm sin incluir las ramificaciones, que alcanzan un tamaño semejante al tubo inicial.

Nuestras experiencias en laboratorio confirman que el tubo puede ser ocupado por uno o más individuos, pero una vez que el animal lo abandona no vuelve a ocuparlo e inicia la construcción de uno nuevo. En los paneles de la balsa experimental se ha visto con alta frecuencia tubos de *Polydora* ocupados por el poliqueto *Typosyllis* sp.

Epibiosis

La complejidad de los tubos que derivan en ramificaciones (chimeneas), permiten al animal acceder a distintos niveles del biofilm. Asimismo, el tubo constituye un elemento de sostén en la estructuración de la comunidad, estableciendo distintos patrones de epibiosis que deben tenerse en cuenta en la evaluación de pinturas antiincrustantes.

En cuanto a la epibiosis registrada sobre *Polydora*, la frecuencia observada fue del 6 %. Con respecto al resto de los componentes de la comunidad, los epibiontes más comunes son los *Campanulariidae*, le siguen las diatomeas en segundo lugar y, en menor grado, *Ciona intestinalis*. *Polydora* también puede ser epibionte sobre tubos de otros individuos de su misma especie.

Por otra parte, los organismos que con mayor frecuencia actúan como sustrato de *Polydora ligni* son: *Balanus amphitrite* y *Balanus trigonus*. Los segundos en importancia como sustrato para la especie en cuestión lo ocupan el hidrozoo, *Tubularia crocea* y el urocordado *Ciona intestinalis* y un último lugar lo constituyen los *Campanulariidae*. El porcentaje de *P. ligni* como epibionte de la comunidad incrustante alcanzó a un 9,5%.

Cabe aclarar que existe una fuerte correlación entre los meses cálidos y los procesos de epibiosis. En muchos casos los procesos de epibiosis se relacionan con las distintas etapas sucesionales de la comunidad, en cuyo caso las especies desarrollan estrategias particulares en relación al sustrato, que luego pueden aplicar con éxito en el caso de pinturas antiincrustantes (Trivi de Mandri et al., 1986)

CONCLUSIONES

En términos generales, podemos concluir que *Polydora ligni* es una especie de fijación anual y en altas densidades, constituyéndose en una de las especies dominantes de la comunidades incrustantes del puerto de Mar del Plata.

En el presente trabajo se pudo determinar experimentalmente el tipo de sustrato utilizado por *Polydora ligni* en la construcción de los habitáculos. La elección de las partículas está relacionada fundamentalmente con el peso de las mismas, más que por su tamaño y la

superficie de asentamiento depende no sólo de la textura del sustrato sino también del número de larvas presentes, del área disponible y estado evolutivo.

Asimismo, se halló un único mecanismo de transporte de partículas, válido éste para los fenómenos de ingestión y de construcción de habitáculos. Vinculado con el mecanismo de transporte, se detectó una conducta estereotipada de actividad dentro y fuera del tubo. De los ensayos de laboratorio puede desprenderse que el habitáculo de *P. ligni* es vital para el organismo y que no puede prescindir de él por largo tiempo.

El grado de epibiosis que se puede lograr sobre esta especie está altamente relacionado con el estado de desarrollo de sus tubos y ramificaciones. Este hecho resulta indudablemente perjudicial desde el punto de vista práctico, pues indica que en casos de funcionamiento parcial de una pintura tóxica, el organismo que logre fijarse puede constituir la base de origen de comunidades epibiontes de menor sensibilidad tóxica.

El estudio de esta especie en particular encierra gran interés por las implicancias que tiene en el desarrollo de la comunidad. En determinadas épocas del año, la gran cantidad de larvas en el medio natural posibilita desarrollar diversos estudios experimentales en laboratorio, más aún, las simples cápsulas de Petri permiten encarar ensayos de alimentación con distintos tipos de biofilm.

Por otro lado, su proyección hacia otras actividades aplicadas como lo es la acuicultura, facilita que diversos estadíos larvales puedan incorporarse en las dietas de "hatcheries" y "ponds" de engorde para organismos de importancia comercial.

BIBLIOGRAFÍA

Bastida, R. O., 1969. Las incrustaciones biológicas en el puerto de Mar del Plata, período 1966/67, 2a. parte. **LEMIT**, 4-1969 (Serie II, nº 144) : 1-60.

Bastida, R. O. 1971a. Las incrustaciones biológicas en el puerto de Mar del Plata, período 1966/67. **Rev. Mus. Arg. Cs. Nat. B. Rivadavia, Hidrobiol.**, 3 (2): 203-285.

Bastida, R. O. 1971b. Las incrustaciones biológicas en las costas Argentinas. La fijación mensual en el puerto de Mar del Plata durante tres años consecutivos. **Corrosión y Protección**, 2 (1): 21-37

Bastida, R. 1972. Studies of the fouling communities along Argentine Coasts. **Proc. 3rd Int. Congr. Mar. Fouling Corrosion** (Gaythersburg, Maryland): 1-17.

Bastida, R. O. y H. E. Adabbo, 1975. Fijación del fouling en el puerto de Mar del Plata (período 1969/70). **LEMIT Anales**, 3- 1975 (Ser II, nº 293) : 1-39.

Bastida, R.O., Adabbo, H.E. y Rascio V. 1976. Toxic action of antifouling paints with different toxicant concentrations. **Corrosion Marine-Fouling**, 1 (1), 3.

Bastida, R. O., M. E. T. de Mandri, V.L. de Bastida y M.E. Stupak. 1977. Aspectos ecológicos de las comunidades incrustantes ("fouling") del Puerto de Mar del Plata, período 1973/74 . **CIDEPINT Anales**, (Serie II, nº 357): 121-201.

Bastida, R. O. y G. Brankevich, 1985. Panorama del desarrollo de las investigaciones sobre incrustaciones biológicas (biofouling) en el Atlántico Sudoccidental. **5a. Jornadas de Ciencias del Mar**. RESUMENES: 56.

Benítez, J.C., Giúdice, C.A. y Rascio V. 1990. Binders for selfpolishing antifoulings. **European Coatings Journal** 11, 618.

Blake, J. A., 1971. Revision of the genus Polydora from the East coast of North America (Polychaeta Spionidae). **Smiths. contr. to Zool.**, 75: 1-32.

Caprari, J.J., Slutzky, O., Pessi, P.L. y Rascio, V. 1986. A study of leaching of cuprous oxide from vinyl antifouling paints. **Progress in Organic Coatings**, 13 (6), 431.

Daro, M. y P. P. Polk, 1973. The autoecology of Polydora ciliata along the Belgian coast. **Neth. J. of Sea Res.** 6 (1-2): 130-140.

Foster, N.M., 1971. Spionidae (Polychaeta) of the Gulf of Mexico and the Caribbean Sea. **Studies on the Fauna of Curacao and Other Caribbean Islands**, 36. (129): 1-183.

Hannerz, L. 1956. Larval development of the polychaete families Spionidae Sars, Disomidae Mesnil and Poecilochaetidae n. fam. in the Gullmar Fjord (Sweden). **Zool. Bidr. Upps.** 31: 1-204.

Lambeck, R. H. D. y P. Valentijn. 1987. Distribution, dynamics and reproductivity of a colonizing (Polydora quadrilobata) and an established (P. ligni) Polydorid polychaete in Lake grevelingen: an enclosed estuary in the Sw Netherlands. **Neth. J. of. Sea Res.** 21 (2) : 143-158.

Orensanz, J.M. y M.C. Estivariz. 1971. Los anélidos poliquetos de aguas salobres de la Provincia de Buenos Aires **Rev. Mus. La Plata**, zool., XI : 95-104.

Piris, M. 1972. Los organismos incrustantes de las costas argentinas. II. Estudio preliminar de la ficoflora y fauna asociada a *Ulva Lactuca* L. (Algae chlorophyta), en el puerto de Mar del Plata, **LEMIT-Anales** (4), 73.

Ramberg, J. P. y T. A. Schram. 1983. A systematic review of the Oslofjord species of Polydora bosc and Pseudopolydora czerniavsky, with some new biological and ecological data (Polychaeta: Spionidae) **Sarsia** 68: 233-247.

Rascio, V. y R. Bastida. 1973. Contribución al estudio del comportamiento de las pinturas antiincrustantes. V. Acción de los tóxicos sobre algas a nivel de línea de flotación, **Corrosión y Protección** (España), 4 (3): 19-27.

Rascio, V., Caprari, J.J., del Amo, B. e Ingeniero, R.D. 1976. Peintures antisalissures à base de composés organiques d'étain et de plomb. **Corrosion Marine-Fouling**, 1 (2), 21.

- Rascio, V., Caprari, J.J., Chiesa, M.J. e Ingeniero, R.D. 1977. The use of arsenates as reinforcing toxicants in soluble antifouling paints based on cuprous oxide. **J. Oil. Col. Chem. Assoc.**, **60** (5), 161.
- Rascio, V., Giúdice, C.A., Benítez, J.C. y Presta, M. 1978. Ships' trials of oleoresinous antifouling paints. I. Formulations with high and medium toxicant content. **J. Oil. Col. Chem. Assoc.**, **61** (10), 383.
- Rascio, V., Giúdice, C.A., Benítez, J.C. y Presta, M. 1979. Ships' trials of oleoresinous antifouling paints. II. Formulations with medium and low toxicant content. **J. Oil. Col. Chem. Assoc.**, **62** (8), 282.
- Rascio, V. et al. 1988. Research and development of soluble matrix antifouling paints to be used on ships, offshore platforms and power stations. **Corrosion Reviews**, Vol. VIII (1-2), 87-153.
- Rasmussen, E. 1973. Systematics and ecology of the Isefjord marine fauna (Denmark). **Ophelia** **11**:1-495.
- Roux, A. y R. Bastida. 1989. Sobre la introducción de *Sphaeroma serratum* (Fabricius) en el Atlántico sudoccidental a través de las comunidades incrustantes (Isopoda, Sphaeromatidae). **CIDEPINT-ANALES**: 101-118.
- Roux, A. y R. Bastida. 1990. The occurrence of *Sphaeroma serratum* (Fabricius, 1787) in the Western South Atlantic (Crustacea: Isopoda). **Proc. Biol. Soc. Wash.** **103** (2): 350-350.
- Smidt, E. L. B. 1951. Animal production in the Danish Waddensea. **Meddr Kommm Danm. Fisk. og Havunders. Fiskeri** **11**:1-151.
- Spivak, E., R. Bastida, S. L`Hoste y H. Adabbo. 1975. Los organismos incrustantes del Puerto de Mar del Plata. II. Biología y ecología de *Balanus amphitrite* y *Balanus Trigonus* (Crustacea -cirripedia). **LEMIT ANALES 3- 1975**, (Ser. II, 294): 41-123.
- Trivi de Mandri, M., V. Lichtschein de Bastida y R. Bastida. 1986. Estudio sobre los procesos de epibiosis de las comunidades incrustantes del Puerto de Mar del Plata. **Rev. Iber. Corros. y Prot.** **XVII** (2): 107-113.
- Vetere, V.F., Pérez, M.C., Romagnoli, R. y Stupak, M. 1993. Chemical and biocide properties of the cuprous tiocyanate antifouling pigment. **CIDEPINT-Anales**, 161.

INFINITE DILUTION ACTIVITY COEFFICIENTS OF HYDROCARBONS IN TETRA-*n*-ALKYLTIN SOLVENTS BETWEEN 313.15 AND 333.15 K MEASURED BY GAS-LIQUID CHROMATOGRAPHY

COEFICIENTES DE ACTIVIDAD DE HIDROCARBUROS A DILUCION
INFINITA EN SOLVENTES TETRA-*n*-ALQUILESTANNICOS
ENTRE 313.15 Y 333.15 K MEDIDOS POR GLC

R.C. Castells¹ and C.B. Castells

SUMMARY

*Infinite dilution activity coefficients for twenty-three hydrocarbons in tetra-*n*-amyltin (TAT) and in tetra-*n*-lauryltin (TLT) at several temperatures between 40 and 60 °C were measured by gas liquid chromatography. The results, together with those obtained in an earlier paper in tetra-*n*-octyltin (TOT), are compared and discussed in terms of the equation of state theory of Flory and of the lattice fluid theory of Sanchez and Lacombe.*

Keywords: *Gas liquid chromatography, tetra-*n*-amyltin, tetra-*n*-octyltin, tetra-*n*-lauryltin, hydrocarbons solutions, infinite dilution activity coefficients, Flory theory, Sanchez-Lacombe theory.*

¹ Miembro de la Carrera del Investigador del CONICET

INTRODUCTION

In an earlier paper [1] infinite dilution activity coefficients for fifteen hydrocarbons in TOT as measured by gas liquid chromatography at five temperatures equally spaced between 40 and 60 °C were informed and discussed within the framework of the state equation theory of Flory [2] and of the lattice fluid theory of Sanchez and Lacombe [3]. It was found that binary parameters obtained by fitting the results in TOT to both theoretical models (X_{12} and ΔP^*) decrease linearly with the temperature. Such a behavior may be interpreted by assuming the existence of short-range orientational order in the pure TOT, that this order is disrupted on mixing with the hydrocarbons, and that the order decreases, in the pure state, on increasing the temperature. These assumptions follow the line of arguments of Patterson and collaborators [4] to explain calorimetric and spectroscopic results obtained with mixtures involving long chain normal alkanes.

Delmas and Thanh suggested the existence of order in TLT [5] and also in TOT [6]. Chains alignment probabilities are larger in TLT than in TOT; it would be on the other side quite difficult to admit the existence of orientational order in TAT. These presumed characteristics, together with the fact that our results in TOT were by no means conclusive, motivated us to perform a gas chromatographic study involving TAT and TLT as the stationary phases. These solvents, although not strictly hydrocarbons, contact neighbouring molecules through hydrocarbon-like surfaces. Seven branched alkanes and 1-octene were added to the list of solutes used in the work with TOT; in order to complete the comparative data base, activity coefficients at infinite dilution in TOT were also measured for the eight added solutes.

EXPERIMENTAL

TAT ($n_D^{20} = 1.4691$) and TLT ($n_D^{20} = 1.4716$) were purchased from Pfaltz and Bauer and from Riedel de Haën, respectively. Their densities (g.cm^{-3}) at twenty-two temperatures between 20 and 65 °C were measured with a 3 mL pycnometer, carefully calibrated through the same temperature interval, and least squares fitted to the following polynomials

$$\begin{aligned} \text{TAT: } d(t) &= 1.03341 - 8.665 \times 10^{-4} t + 2.593 \times 10^{-7} t^2 - 1.70 \times 10^{-9} t^3 \\ s &= 3.47 \times 10^{-5} \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \text{TLT: } d(t) &= 0.94337 - 7.599 \times 10^{-4} t + 1.301 \times 10^{-6} t^2 - 8.92 \times 10^{-9} t^3 \\ s &= 2.74 \times 10^{-5} \end{aligned} \quad (2)$$

where s is the standard deviation. From Eq. (2) a thermal expansion $\alpha = 7.68 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ coefficient is calculated for TLT at 25 °C, in excellent agreement with literature data ($\alpha = 7.67 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, as measured by Delmas *et al* [7]); there are no α data available for TAT in the literature.

Hydrocarbons of several origins, more than 99% pure, were used without further purification; solute purity is of secondary importance in chromatographic measurements when solutes are injected in the vapor form. Chromosorb W AW DMCS 60/80 was used as the solid

support; Purnell's method [8] was employed to prepare the packings using benzene as the volatile solvent. In order to minimize the errors in the measurement of retention times, coated supports were packed in stainless steel tubes of two sizes (cm): 0.22 i.d. x 150 in length, and 0.53 i.d. x 90 in length.

A Hewlett-Packard 5880A gas chromatograph equipped with a flame ionization detector was employed in the measurements. Nitrogen was used as the carrier gas at flow rates between 15 and 30 mL.min⁻¹, measured with a water jacketed soap film flowmeter. Inlet pressures (P_i) were measured with a mercury manometer, connected to the injector by means of a home made accessory; outlet pressure (P_o) was always atmospheric. Solute vapors and a small methane sample were simultaneously injected with 5- and 10- μ L Hamilton syringes. Sample sizes were always smaller than 100 ng; highly symmetrical peaks were obtained, warranting that Henry's law conditions had been attained.

Net retention times were measured to 0.001 min between the maxima of the solute (t_R) and the methane (t_o) peaks. Specific retention volumes, V_g , were calculated from the relation

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

where j is the James-Martin carrier gas compressibility correction factor, w is the mass of stationary phase within the column, F_f is the carrier gas flow rate measured at the temperature (T_f) and pressure (P_o) of the flowmeter, and p_w is the water vapor pressure at T_f .

In a typical experiment the retention times for a group of 4 - 6 solutes were measured at eight temperatures within the range 40 - 60 °C; measurements at each temperature were made at least in quadruplicate. Results obtained by this procedure on different days were considered as independent; not less than four independent results were obtained for each hydrocarbon. Differences between independent results were smaller than 0.3 % when obtained on the same column, and could reach 0.7 % when retention on different columns were compared.

RESULTS

Activity coefficients at infinite dilution in the stationary phase corrected to zero pressure, $\gamma_1^\infty(T,0)$, were calculated by means of the equation [9,10]

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

where M_2 is the stationary phase molecular weight, p_1° and V_1 are the solute vapor pressure and molar volume at the column temperature T , B_{11} and B_{13} are the second virial coefficients for the solute-solute and solute-nitrogen interactions in the vapor phase, respectively, and J_3^4 is a function of the inlet and outlet pressures [9]. Values of p_1° were calculated by means of Antoine equation, using the constants given in Dreisbach's compilation [11]; molar volumes were calculated using the density data of Orwoll and Flory [2d] or those given by Timmermans [12]. Second virial coefficients were computed by means of the corresponding states equation

of McGlashan and Potter [13], using the critical constants given by Kudchadker *et al* [14] and by Reid *et al* [15]. The results for twenty-three solutes at five temperatures in TAT and in TLT have been gathered in **Tables I and III**, respectively. Results at the same temperatures for eight solutes in TOT are listed in **Table II**; activity coefficients for the remaining fifteen solutes in TOT have been informed in the earlier publication [1]. Coefficients of variation for these results, $s(\gamma_1^\infty)/\bar{\gamma}_1^\infty$, are less than or equal to 0.003, as calculated from independent results.

TABLE I

**Infinite Dilution Activity Coefficients and Partial Molar Excess Enthalpies
of Hydrocarbons in TAT**

Solute	T / ° C					$H_1^{E,\infty}$
	40	45	50	55	60	
5	0.731	0.732	0.733	0.733	0.734	-167.
6	0.758	0.758	0.758	0.758	0.759	- 15.
2/5	0.774	0.774	0.775	0.775	0.775	- 48.
3/5	0.743	0.742	0.743	0.742	0.743	- 2.
22/4	0.767	0.767	0.767	0.767	0.769	- 66.
7	0.799	0.796	0.797	0.797	0.797	174.
2/6	0.806	0.803	0.804	0.804	0.804	182.
3/6	0.791	0.790	0.790	0.789	0.788	171.
23/5	0.756	0.756	0.754	0.754	0.754	151.
24/5	0.824	0.821	0.821	0.820	0.819	166.
8	0.842	0.840	0.836	0.834	0.832	548.
2/7	0.840	0.838	0.836	0.834	0.832	396.
4/7	0.832	0.829	0.826	0.825	0.824	424.
22/6	0.841	0.837	0.836	0.835	0.832	422.
25/6	0.851	0.849	0.846	0.844	0.842	498.
224/5	0.848	0.847	0.842	0.841	0.839	465.
234/5	0.794	0.792	0.790	0.788	0.787	411.
9	0.886	0.883	0.875	0.872	0.869	884.
1=8	0.837	0.836	0.831	0.828	0.826	591.
c6	0.616	0.612	0.610	0.608	0.606	889.
Bz	0.806	0.794	0.782	0.772	0.763	2362.
Tol	0.823	0.813	0.803	0.795	0.788	1873.
Ebz	0.900	0.891	0.880	0.872	0.863	1857.

a Units: J.mol⁻¹

Alkane isomers are identified by the position of the methyl substituents / number of carbon in the main chain, e.g. 224/5 is 2,2,4-trimethylpentane. 1=8 is 1-octene, c6 is cyclohexane; Bz, Tol and Ebz are benzene, toluene and ethylbenzene, respectively.

Partial molar excess enthalpies at infinite dilution, $H_1^{E,\infty}$, may in principle be computed by using the equation

$$H_1^{E,\infty} = R [\partial \ln \gamma_1^\infty(T,0)/\partial(1/T)] \quad (5)$$

TABLE II

**Infinite Dilution Activity Coefficients and Partial Molar Excess Enthalpies
of Hydrocarbons in TOT**

Solute	T / ° C					$H_1^{E,\infty}$ a
	40	45	50	55	60	
2/5	0.614	0.611	0.612	0.612	0.614	- 20.
3/5	0.584	0.583	0.582	0.584	0.584	- 46.
2/6	0.642	0.639	0.639	0.639	0.639	189.
24/5	0.659	0.656	0.655	0.655	0.656	220.
4/7	0.657	0.654	0.654	0.654	0.654	184.
22/6	0.684	0.682	0.680	0.681	0.680	247.
25/6	0.689	0.685	0.684	0.683	0.683	325.
1=8	0.645	0.644	0.642	0.641	0.640	363.

a Units: J.mol⁻¹

TABLE III

**Infinite Dilution Activity Coefficients and Partial Molar Excess Enthalpies
of Hydrocarbons in TLT**

Solute	T / ° C					$H_1^{E,\infty}$ a
	40	45	50	55	60	
5	0.467	0.464	0.463	0.461	0.461	557.
6	0.487	0.485	0.484	0.482	0.482	522.
2/5	0.504	0.502	0.499	0.499	0.497	648.
3/5	0.477	0.474	0.472	0.471	0.470	676.
22/4	0.505	0.502	0.501	0.500	0.499	604.
7	0.510	0.506	0.504	0.504	0.503	533.
2/6	0.528	0.524	0.523	0.521	0.520	583.
3/6	0.507	0.504	0.502	0.500	0.500	666.
23/5	0.484	0.481	0.480	0.479	0.478	607.
24/5	0.545	0.541	0.539	0.538	0.536	681.
8	0.535	0.531	0.529	0.527	0.526	651.
2/7	0.552	0.548	0.546	0.545	0.545	570.
4/7	0.540	0.536	0.534	0.533	0.531	687.
22/6	0.574	0.567	0.564	0.561	0.559	1049.
25/6	0.575	0.569	0.566	0.564	0.562	992.
224/5	0.561	0.556	0.553	0.551	0.550	893.
234/5	0.499	0.496	0.494	0.493	0.491	684.
9	0.567	0.563	0.560	0.558	0.557	746.
1=8	0.527	0.527	0.524	0.522	0.520	635.
c6	0.375	0.371	0.368	0.366	0.364	1225.
Bz	0.448	0.439	0.432	0.426	0.420	2790.
Tol	0.449	0.442	0.437	0.433	0.430	1852.
Ebz	0.501	0.493	0.487	0.482	0.477	2054.

a Units: J.mol⁻¹

and represent the enthalpy change for the transfer of one mole of solute from the infinitely diluted ideal solution to the infinitely diluted real solution. Regression of experimental activity coefficients against temperature shall be affected by two factors: the choice of a correct model and the experimental errors, i.e. lack of fit and pure error in the regression analysis terminology [16]. We have tried to fit our data to the model of Clarke and Glew [17], which assumes that the enthalpy can be expressed as a perturbation on the value $H_1 E, \infty(\theta)$ at a reference temperature θ by means of a Taylor's series expansion. Since the statistical significance of the partial molar excess heat capacities thus obtained was very poor, the $\ln \gamma_1^\infty$ vs $1/T$ linear model was then used; the enthalpies obtained by the linear model were very close to those given by the expansion series at the mid temperature, and their standard deviations were only lightly larger. In accordance with these results experimental errors are much more important than the model errors; in such a situation, basic regression concepts allow the deduction of the expression

$$s(H_1 E, \infty) = R \{m(n-1)/[(mn-2) \sum_{i=1}^m (1/T_i - 1/\bar{T})^2]\} [s(\gamma_1^\infty)/\bar{\gamma}_1^\infty] \quad (6)$$

where the standard deviation of the computed excess enthalpy $s(H_1 E, \infty)$ is given as a function of the number m of experimental temperatures T_i , the mean temperature $\bar{T}$, the number n of independent results obtained at each temperature and the coefficient of variation of the activity coefficients. This last value changes little and erratically with the temperature, and its mean can be used in computations. With $s(\gamma_1^\infty)/\bar{\gamma}_1^\infty = 0.003$ and assuming that the m values of T are equally spaced between 315.15 and 333.15 K, Eq. (6) results in $s(H_1 E, \infty) = 120 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ for $m = 9$ and $n = 5$, and $150 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ for $m = n = 5$. Regression through the $m \times n$ independent experimental points gives values of $s(H_1 E, \infty)$ between 60 and $170 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$; if the regression is performed through the m mean values at each temperature, the standard deviation drops to less than a half of aforementioned values. From our point of view the fit through all the experimental points offers a better estimate of the quality of the data. Therefore, $H_1 E, \infty$ values appearing in **Tables I - III** have only a semiquantitative meaning; the precision of our activity coefficients is very good in terms of chromatographic standards, but not good enough as to obtain meaningful excess enthalpies. Systems displaying $|H_1 E, \infty| < 200 \text{ J}\cdot\text{mol}$ should be considered as athermal from the experimental point of view. However, when a very large number of systems shows the same trend in excess enthalpies, it has to be considered as undeniable in spite of the uncertainties in individual values.

DISCUSSION

In **Figure 1** $\ln \gamma_1^\infty(T, 0)$ for normal and branched alkanes in TOT at 50°C have been plotted against their molar volumes; similar plots are obtained by plotting the data obtained in TAT and in TLT. The points are scattered, but those corresponding to normal alkanes fall on straight lines whose correlation coefficients are 0.9986, 0.9975 and 0.9982 for TAT, TOT and TLT, respectively. Furthermore, points belonging to solutes with the same number of carbon atoms, N , are arranged on lines whose slopes are larger than those defined by the n -alkanes and, in a given stationary phase, the lines corresponding to $N = 6, 7$ and 8 are almost parallel. This type of behavior, that as will be seen later may be explained in terms of well-known models, is also displayed by the results of Pease and Thorburn [22] for an unusually large

number of normal and branched alkanes in n-octacosane, in n-dotriacontane, in n-hexatriacontane and in squalane.

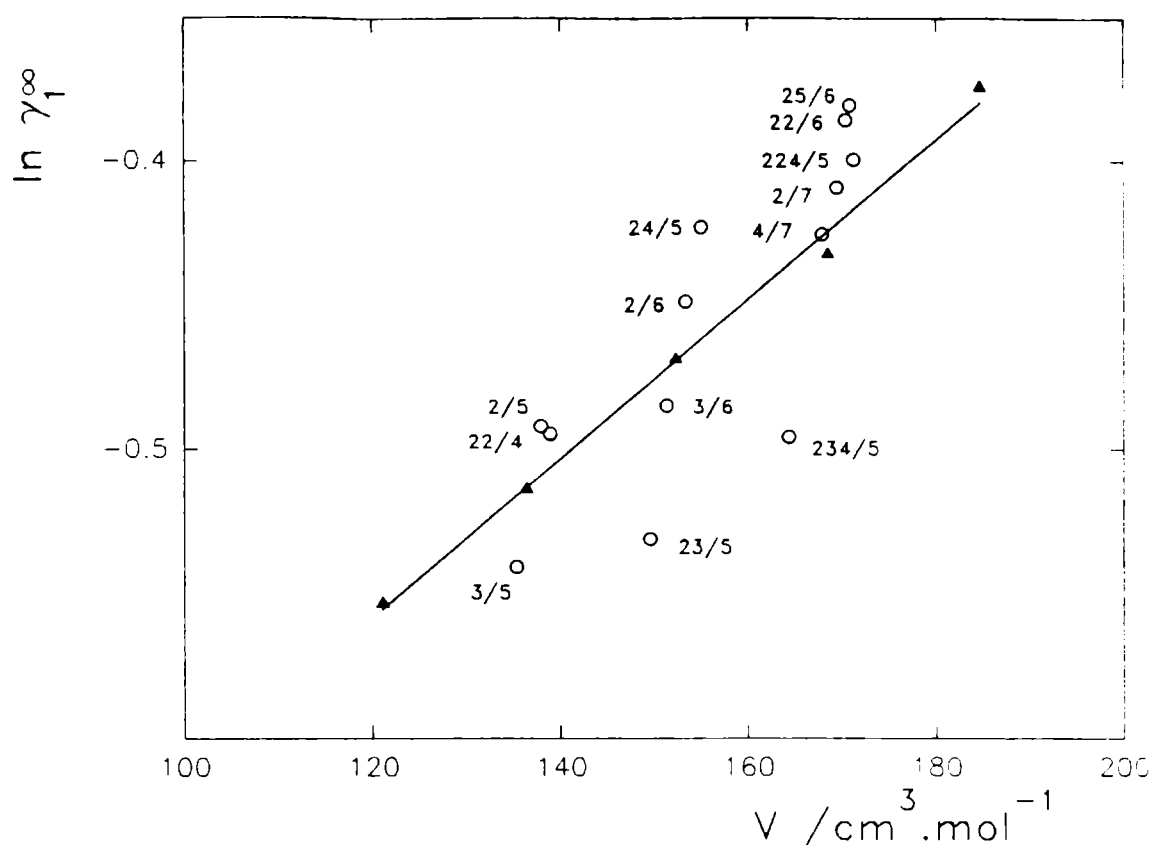


Fig. 1.- Plot of $\ln \gamma_1^\infty$ for alkanes in TOT at 50 °C against their molar volumes. Δ : n-alkanes; o: br-alkanes.

The three solvents are compared in **Figure 2**, where activity coefficients at 50 °C for all the solutes in TAT or in TLT have been plotted against their respective values in TOT; the dotted line corresponds to equal activity coefficients in both phases. The results for all the solutes, excepting aromatic hydrocarbons, define a straight line for each solvent pair; the three points for aromatics seem to fall on separate lines. For all the systems, $\gamma_1^\infty(\text{TAT}) > \gamma_1^\infty(\text{TOT}) > \gamma_1^\infty(\text{TLT})$; differences are larger for aromatics.

In **Figure 3** partial molar excess enthalpies in TAT (a) and in TLT (b) have been plotted against N; the plot for TOT, not shown, is similar to that for TAT. Notwithstanding the limitations of gas chromatographic measurements of excess enthalpies, both types of plot show marked differences: in the cases of TAT and TOT there is a regular increase of $H_1^{E,\infty}$ with N, and branched alkanes display excess enthalpies very near to or lower than those of the corresponding normal alkane; the plot for the n-alkanes in TLT seems to have a minimum for $N = 6$, and the results for the branched alkanes are systematically larger than those of the normal alkanes with the same carbon number.

Both the Flory [2] and the Sanchez-Lacombe [3] theories recognize three contributions to the excess thermodynamic quantities: combinatorial (comb), free volume (fv) and contact interactions (int). The importance of this last contribution in paraffinic mixtures was questioned by Patterson and collaborators [4], who suggested the existence of effects associated with the perturbation of short-range order during mixing (ord). Since as yet there are no definite proofs of the existence of order in $R_4\text{Sn}$ solvents, we shall designate residual (res) to the differences

between the experimental quantities and the sum of the theoretical predictions for the combinatorial and free volume contributions. Within this approach, the activity coefficients shall be given by

$$\ln \gamma_1^\infty (T,0) = \ln \gamma_1^\infty (\text{comb}) + \ln \gamma_1^\infty (\text{fv}) + \ln \gamma_1^\infty (\text{res}) \quad (7)$$

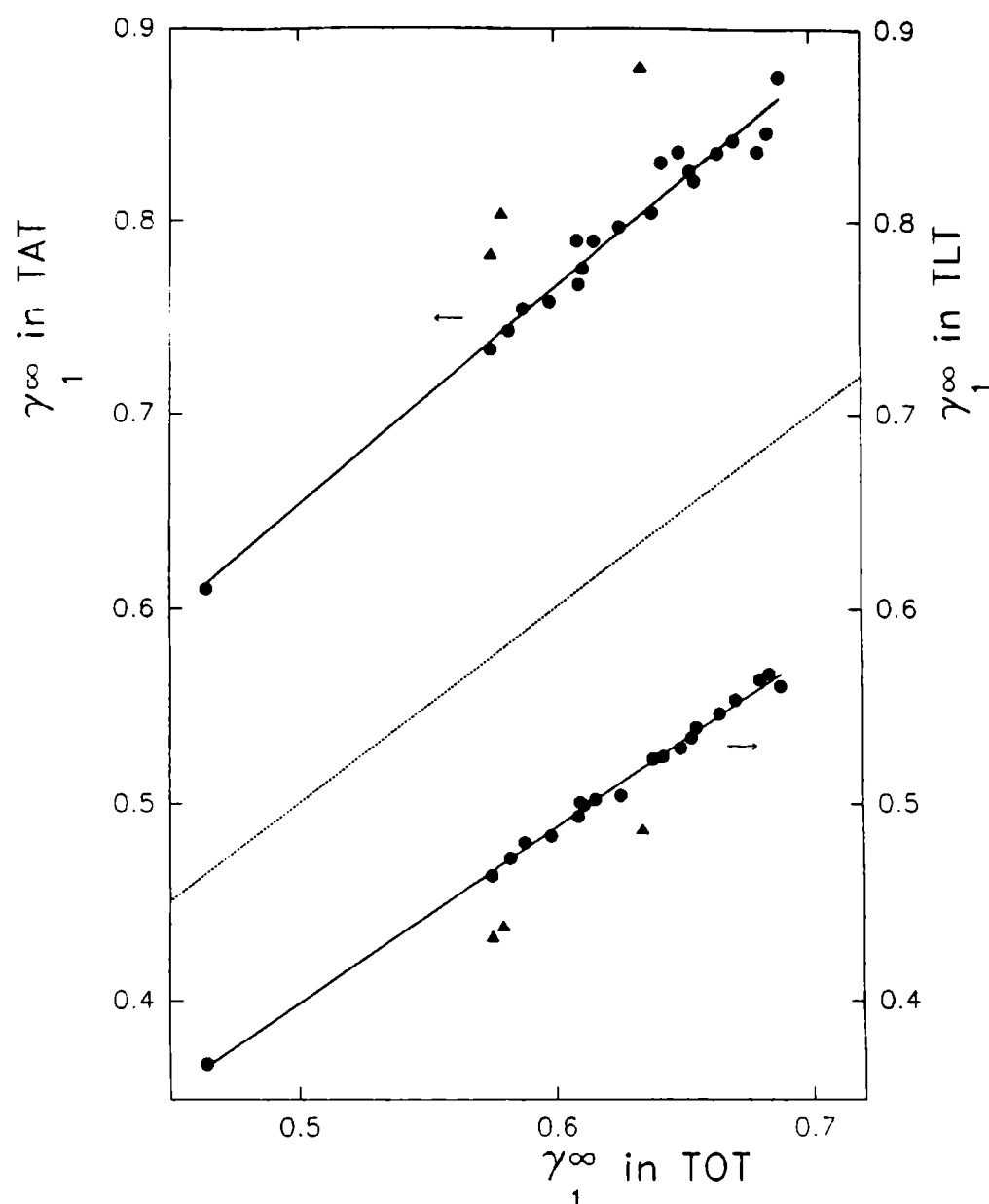


Fig. 2.- Plot of the infinite dilution activity coefficients in TAT and TLT at 50 °C against their respective values in TOT. o: alkanes; Δ: aromatic hydrocarbons.

The activity coefficient of component 1 at infinite dilution in component 2 is given in the theory of Flory by

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1^\infty (T,0) = & [\ln (V_1^*/V_2^*) + 1 - (V_1^*/V_2^*)] \\ & + (P_1^* V_1^*/RT) \{ 3T\bar{T}_1 \ln [(\bar{v}_1^{1/3} - 1)/(\bar{v}_2^{1/3} - 1)] + 1/\bar{v}_1 - 1/\bar{v}_2 \} \\ & + [V_1^*/(\bar{v}_2 RT)] X_{12} \end{aligned} \quad (8)$$

where the first and the second term are, respectively, the combinatorial and the free volume contributions, and the third term is the interactional part. P_i^* , V_i^* and T_i^* are the reduction

parameters of component i ; the reduced volume is given by $\tilde{v}_i = V_i/V_i^*$ and the reduced temperature by $\tilde{T}_i = T/T_i^*$. X_{12} is the only binary parameter. Reduction parameters for fifteen solutes, calculated from the thermal expansion coefficients, isothermal compressibilities and densities at 20 °C have been listed in the previous paper; the results for the remaining solutes are given in Table IV. Only V_2^* and T_2^* are required for the stationary phase; values calculated from α_2 at 20 °C are also given in Table IV for the solvents. From Eq. (8),

$$H_1^{E,\infty} = P_1^* V_1^* \{ \alpha_2 T (\tilde{T}_1 - \tilde{T}_2) / \tilde{v}_2 \tilde{T}_2 + 1 / \tilde{v}_2 \} + V_1^* X_{12} (1 + \alpha_2 T) / \tilde{v}_2 \quad (9)$$

where the first and the second term represent the free volume and the contact interaction contributions, respectively.

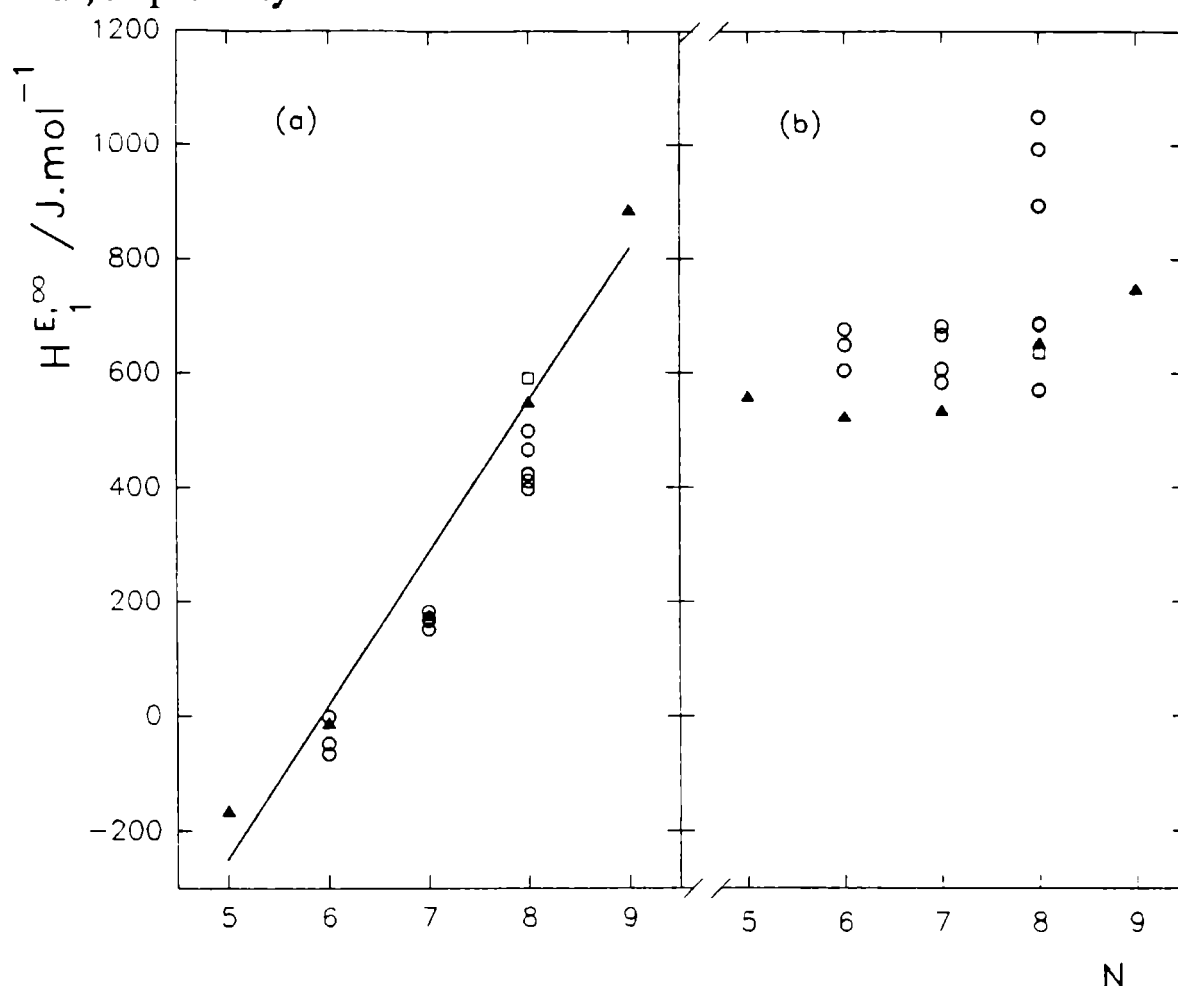


Fig. 3.- Plot of infinite dilution partial molar excess enthalpy in TAT (a) and in TLTL (b) against N . Δ : n-alkanes; $\circ$: br-alkanes; $\square$: 1-octene.

If the residual contributions to the excess quantities could be attributed exclusively to contact interactions between methyl ends and interior segments, then the X_{12} parameter could be expressed by

$$X_{12} = (S_1 / 2v^*) (\theta_{e1} - \theta_{e2})^2 (\eta_{ee} + \eta_{mm} - 2\eta_{em}) \quad (10)$$

where s_1 is the mean number of contacts per segment of solute, v^* is the hard core volume of one segment, θ_{e1} and θ_{e2} are the solute and the solvent fraction of molecular surface of methyl type, respectively, and η_{ij} are energetic parameters characterizing interaction between segments of types i and j . Within this context the X_{12} values should increase drastically with solute branching and be temperature independent. The results obtained for X_{12} at 50 °C in the three solvents listed in Table V indicate that, in agreement with the findings of Patterson *et al* [19], no definite relationship between X_{12} and solute branching can be detected. The most

salient features in the results of Table V are that very close results are obtained for a given solute in TAT and in TOT, and that X_{12} is definitively larger in TLT. On the other side, a linear decrease of X_{12} with temperature is observed for all the studied systems, and the excess enthalpies calculated by introducing these binary parameters into Eq. (9) are always smaller than the experimental ones, the differences exceeding largely the errors mentioned in the experimental section.

TABLE IV
Flory and Sanchez-Lacombe Molecular Parameters

Solute	Flory				S - L	
	$V^* \text{ }^a$	$p^* \text{ }^b$	T^* / K	$\rho^* \text{ }^c$	$P^* \text{ }^b$	T^* / K
2/5	99.8	4074	4357	0.775	2907	456
3/5	98.6	4193	4407	0.784	2965	463
2/6	114.6	3950	4663	0.793	2969	469
24/5	114.6	4000	4547	0.790	2798	465
4/7	127.2	4325	4813	0.813	3034	480
22/6	128.0	4076	4716	0.806	2830	476
25/6	128.1	4098	4694	0.804	2867	475
1=8	123.4	4280	4844	0.826	3229	478
TAT	329.7		5892	1.112		539
TOT	495.5		5998	1.044		560
TLT	716.4		6041	1.005		567

^a Units: $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. ^b Units: atm. ^c Units: $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Data for the remaining solutes have been listed in Ref. 1.

These are certainly not novel findings. Flory [2d,2e] and Barbe and Patterson [4d] found that X_{12} parameters obtained by fitting to experimental heats of mixing were always larger than those obtained by fitting to experimental excess free energies. Temperature dependent interactional parameters are a consequence of assuming the coexistence of random mixing with molecular interactions (i.e., the Bragg-Williams approximation); this is the case of Flory theory, of Sanchez-Lacombe theory and also of Guggenheim's quasi-chemical approximation [20], where order-disorder phenomena are rudimentarily taken into account. The origins of this behavior are obvious: in Flory's symbols, if $\eta_{em} \neq (1/2)(\eta_{ee} + \eta_{mm})$ some type of ordering shall result from interaction between segments and as a consequence the excess entropy shall be smaller than that corresponding to a random mixture; the real mixture shall approach randomness as the temperature increases. Flory [2d] assigned a free energy character to X_{12} , making in Eq. (8) the substitution

$$X_{12} = X_{12}^{\#} - Q_{12} T \bar{v}_2 \quad (11)$$

where $X_{12}^{\#}$ and Q_{12} are temperature independent parameters. Our experimental results can be satisfactorily fitted to Eq. (11) (correlation coefficients higher than 0.98, with the exception of a few solutes with short retention times). However no definite relationship is detected between either $X_{12}^{\#}$ or Q_{12} with solute branching, and there are no *a priori* reasons to expect it,

both because this regression is affected by the same sources of uncertainty as the calculation of excess enthalpies from the dependence of activity coefficients on temperature, and because the physical meaning of these parameters is by no means clear (as a matter of fact, Eq. (11) has been considered as an empirical fit [4d]. The most salient feature of our results is that very close $X_{12}^{\#}$ and Q_{12} values are obtained for a given alkane in TAT and in TOT, while those in TLT are considerably larger.

TABLE V

Results of Mixture Parameters X_{12} and ΔP^* in the three solvents at 50° C

Solute	X_{12}			ΔP^*		
	TAT	TOT	TLT	TAT	TOT	TLT
5	2.43	4.36	7.72	4.00	5.19	8.07
6	1.06	2.46	5.16	2.49	3.32	5.68
2/5	1.36	2.73	5.76	2.74	3.66	6.26
3/5	0.69	1.95	4.82	2.30	3.06	5.52
22/4	1.06	2.72	5.95	2.54	3.62	6.36
7	1.10	1.97	3.88	1.90	2.21	3.99
2/6	1.73	2.80	5.31	1.92	2.46	4.63
3/6	1.52	2.12	4.45	1.80	1.99	4.09
23/5	1.01	1.68	4.18	1.14	1.46	3.62
24/5	1.34	2.47	5.08	2.15	2.79	5.10
8	1.10	1.11	3.00	1.59	1.30	2.98
2/7	1.27	1.92	4.04	1.39	1.61	3.46
4/7	0.92	1.44	3.42	1.33	1.50	3.23
22/6	0.63	1.80	4.12	1.30	2.03	4.02
25/6	0.74	1.72	4.02	1.49	2.06	4.03
224/5	0.92	1.57	3.75	1.60	1.95	3.81
234/5	0.52	0.50	2.36	0.86	0.69	2.37
9	1.21	1.20	2.70	1.36	1.09	2.41
1=8	1.91	1.98	4.08	1.86	1.59	3.36
c6	0.56	1.63	4.54	1.98	2.72	5.21
Bz	19.70	20.00	21.36	17.9	18.0	19.2
Tol	13.36	12.45	13.47	11.6	10.7	11.7
Ebz	11.43	10.23	11.41	9.74	8.64	9.68

a Units: J.cm⁻³

Residual contributions to the alkanes activity coefficients are small for all the systems with the exception of those involving TLT; furthermore, the values for all the alkanes in a given stationary phase are very close. Mean values and coefficients of variation (CV%) for eighteen alkanes in the three phases at 50 °C are:

$$\text{TAT } \bar{\gamma}_1^{\infty}(\text{res}) = 1.04 \quad \text{CV(\%)} = 1.26$$

TOT	$\bar{\gamma}_1^\infty (\text{res}) = 1.07$	CV(%) = 2.09
TLT	$\bar{\gamma}_1^\infty (\text{res}) = 1.16$	CV(%) = 2.73

Nonidealities in systems alkane + TAT and alkane + TOT may be almost completely explained in terms of combinatorial and free volume contributions. As a matter of fact a plot of $\ln \gamma_1^\infty (\text{comb}) + \ln \gamma_1^\infty (\text{fv})$ reproduces the trends observed in Figure 1 for TOT, and the same behavior is observed in the plot corresponding to TAT. The figures quoted above indicate that neglecting residual contributions results in activity coefficients with 4% and 7% average deviation from experimental values in TAT and in TOT, respectively.

Unfortunately no categorical conclusions can be drawn from these results. One could think that the low residual contributions are of interactional origin and reflect very small differences between the force fields surrounding the methyl and methylene groups. Or one could recall results of Barbe and Patterson [4d] for paraffin mixtures where a compensation between the order contributions in H^E and in TSE was detected, as a consequence of which order destruction resulted in only minor positive effects in G^E . Nevertheless orientational order is unlikely in TAT, and the very close results obtained in this solvent and in TOT compels one to admit either a fortuitous coincidence or to assign interactional origin to the residual contributions in both solvents. In the light of the results obtained (larger X_{12} parameters and, more important, larger Q_{12} values) order-destruction phenomena is a likely explanation for the residual contributions in alkane + TLT systems.

Results of cyclohexane and 1-octene fit to those of the alkanes, with $\gamma_1^\infty (\text{res}) \approx 1$ in TAT and in TOT, and about 1.16 in TLT. The X_{12} results for the aromatic hydrocarbons, one order of magnitude larger than those of the alkanes, reflect the importance of contact interactions. For a given aromatic coincident X_{12} results are obtained in the three solvents; combinatorial effects, also larger than for alkanes, are the main responsables for the differences between the activity coefficients that each solute within this group shows in the three stationary phases.

The expression in Sanchez-Lacombe theory for the activity coefficient of solute 1 at infinite dilution in solvent 2 is

$$\ln \gamma_1^\infty (T,0) = [\ln (V_1^*/V_2^*) + 1 - (V_1^*/V_2^*)] + r_1 [(\bar{\rho}_1 - \bar{\rho}_2)/\bar{T}_1 + (\bar{v}_2 - 1)\ln(1 - \bar{\rho}_2) - (\bar{v}_1 - 1)\ln(1 - \bar{\rho}_1) + (1/r_1)\ln(\bar{\rho}_2/\bar{\rho}_1)] + (V_1^*/v_2 T) \Delta P^* \quad (12)$$

where the three consecutive terms represent combinatorial, free volume and interactional contributions. Each component is characterized by three equation of state parameters: density ρ_i^* , temperature T_i^* and pressure P_i^* ; reduced density, temperature and pressure are defined as the quotients between the corresponding experimental and characteristic parameters. V_i^* is the close-packed molar volume, $V_i^* = M_i/\rho_i^*$, and r_i is a dimensionless size parameter given by $r_i = P_i^* V_i^*/RT_i^*$. The binary parameter is ΔP^* defined by

$$\Delta P^* = P_1^* + P_2^* - 2\xi(P_1^* P_2^*)^{1/2} \quad (13)$$

where ξ is a dimensionless factor which measures deviations from the geometric mean. Characteristic parameters for solutes were computed from heats of evaporation, liquid densities and vapor densities at 25 °C [11] in the form suggested by Sanchez and Lacombe [3c]; results for fifteen hydrocarbons were already given in the earlier paper [1] and those for the remaining solutes can be read on Table IV. In order to obtain the characteristic parameters of the solvents their liquid densities were fitted to Sanchez-Lacombe state equation with $\bar{P}_2 = 0$ by means of the Marquardt-Levenberg algorithm as implemented within Sigma Plot 4.1 software (Jandel Scientific). It was thus found that negligible changes in ρ_2^* and T_2^* resulted when the value of r was changed by several orders of magnitude; therefore the state equation with $r \rightarrow \infty$ was used in the fit, a criterion that is not commensurate with the molecular sizes of our solvents but that results in ρ_2^* and T_2^* values that make possible a correct estimation of molar volumes and thermal expansion coefficients. On the other side, ρ_2^* is the only solvent characteristic parameter necessary to evaluate ΔP^* by means of Eq. (12).

ΔP^* values obtained by subtracting the combinatorial and the free volume contributions from experimental $\ln \gamma_1^\infty$ in Eq. (12) repeat the trends observed for X_{12} in the theory of Flory. The results at 50 °C have been listed in Table V. The residual contributions, however, are larger than those found by means of Flory theory, as is made evident by the means of the residual activity coefficients at 50 °C and their coefficients of variation for eighteen alkanes in the three solvents:

TAT	$\bar{\gamma}_1^\infty$ (res) = 1.08	CV(%) = 2.0
TOT	$\bar{\gamma}_1^\infty$ (res) = 1.10	CV(%) = 3.3
TLT	$\bar{\gamma}_1^\infty$ (res) = 1.20	CV(%) = 3.9

In Table VI the results of fitting the values of ΔP^* for all the solutes (aromatics included) to Eq. (13) have been gathered. Although these results enable to predict the activity coefficients with 3 % average deviation from the experimental values, it is obvious that they represent only an empirical fit; furthermore, a different value for the dimensionless parameter ξ has to be used for each stationary phase. However it should be noticed that the values of the size parameter computed from $r_2 = P_2^* V_2^* / RT$ is equal to $N + 5$ for the three solvents.

TABLE VI

Results of fitting the ΔP^* values to Eq. (13)

	TAT	TOT	TLT
P_2^* (atm)	3019	3067	3132
CV %	2.5	3.6	4.7
ξ	0.99744	0.99686	0.99373
CV %	0.032	0.052	0.091
r_2	25	37	53

ACKNOWLEDGEMENT

This work was sponsored by CONICET (Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas) and by CIC (Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires).

REFERENCES

- [1] R. C. Castells and C. B. Castells, **J. Solution Chem.**, **21**, 129 (1992)
- [2] (a) P. J. Flory, R. A. Orwoll, and A. Vrij, **J. Am Chem. Soc.**, **86**, 3507, 3515 (1964); (b) P. J. Flory, *ibid* **87**, 1833 (1965); (c) A. Abe and P. J. Flory, *ibid* **87**, 1838 (1965); (d) R. A. Orwoll and P. J. Flory, *ibid* **89**, 6814, 6822 (1967); (e) B. E. Eichinger and P. J. Flory, **Trans. Faraday Soc.**, **64**, 2035 (1968).
- [3] (a) I. Sanchez and R. H. Lacombe, **J. Phys. Chem.**, **80**, 2352 (1976) (b) R. H. Lacombe and I. Sanchez, *ibid* **80**, 2568 (1976); (c) I. Sanchez and R. H. Lacombe, **Macromolecules** **11**, 1145 (1978).
- [4] (a) V. T. Lam, P. Picker, D. Patterson, and P. Tancr,de, **J. Chem. Soc. Faraday Trans. II** **70**, 1465 (1974); (b) P. Tancr,de, P. Bothorel, P. de Saint-Romain, and D. Patterson, *ibid* **73**, 15 (1977); (c) P. Tancr, de, D. Patterson, and P. Bothorel, *ibid* **73**, 29 (1977); (d) M. Barbe and D. Patterson, **J. Phys. Chem.** **82**, 40 (1978); (e) M. Barbe and D. Patterson, **J. Solution Chem.** **9**, 753 (1980).
- [5] G. Delmas and N. T. Thanh, **J.Chem.Soc.Faraday Trans. I** **71**, 1172 (1975).
- [6] G. Delmas and N. T. Thanh, **J. Phys. Chem.** **81**, 1730 (1977).
- [7] R. Philippe, G. Delmas, and M. Couchon, **Can. J. Chem.** **56**, 370 (1978).
- [8] H. Purnell, **Gas Chromatography**. (Wiley, New York, 1962). p 240.
- [9] J. R. Conder and C. L. Young, **Physicochemical Measurements by Gas Chromatography**. (Wiley, New York, 1979).
- [10] R. J. Laub and R. L. Pecsok, **Physicochemical Applications of Gas Chromatography**. (Wiley, New York, 1978).
- [11] R. R. Dreisbach, **Adv. Chem. Ser.** **15** (1955); **22** (1959); **29** (1961).
- [12] J. Timmermans, **Physicochemical Constants of Pure Organic Compounds**, Vol. I and II (Elsevier, New York, 1950 and 1965).
- [13] M. L. McGlashan and J. B. Potter, **Proc. Roy. Soc. A** **267**, 478 (1967).
- [14] A. P. Kudchadker, G. H. Alani, and J. B. Zwolinski, **Chem. Rev.** **68**, 659 (1968).

- [15] R. C. Reid, J. M. Prausnitz, and B. E. Poling, **The Properties of Gases and Liquids**. (McGraw-Hill, Singapore, 1988).
- [16] N. R. Draper and H. Smith, **Applied Regression Analysis**. (Wiley, New York, 1981).
- [17] E. C. W. Clarke and D. N. Glew, **Trans. Faraday Soc.** **62**, 539 (1966).
- [18] E. C. Pease and S. Thorburn, **J. Chromatogr.** **30**, 344 (1967).
- [19] D. Patterson, Y. B. Tewari and H. P. Schreiber, **J. Chem. Soc. Faraday Trans. II** **68**, 885 (1972).
- [20] E. A. Guggenheim, **Mixtures**. (Oxford University Press, London, 1952).

**ESTE EJEMPLAR SE TERMINO
DE IMPRIMIR EL DIA 30 DE
NOVIEMBRE DE 1995 EN LA
EMPRESA COPIAS 55**

SERVICIOS CALIFICADOS QUE PRESTA EL CENTRO

Estudios y asesoramiento sobre problemas de corrosión de materiales en contacto con medios agresivos.

Estudios y asesoramiento sobre protección de los mencionados materiales por medio de cubiertas orgánicas (pinturas), inorgánicas (silicatos) o metálicas (galvanizado, cromado, niquelado).

Estudios sobre protección de metales, maderas, hormigones, plásticos, etc., empleados en estructuras de edificios, puentes, diques, instalaciones industriales, instalaciones navales, etc.

Estudio de medios agresivos.

Asesoramiento sobre diseño de estructuras y selección de los materiales a utilizar.

Diseño de esquemas de protección de acuerdo a las diferentes condiciones de servicio.

Formulación de recubrimientos para protección de superficies y estructuras.

Suministro de información sobre tecnología de preparación de superficies metálicas y no metálicas.

Estudio de operaciones y procesos involucrados en la preparación de pinturas y revestimientos protectores.

Preparación, a requerimiento de usuarios, de pinturas en escala de laboratorio o de planta piloto.

Normalización, en casos especiales no cubiertos por IRAM.

Formación y perfeccionamiento de personal científico calificado.

Transferencia de conocimientos a la industria, organismos estatales, universidades, etc., a través del dictado de conferencias, cursos, etc.

SERVICIOS NO CALIFICADOS

Control de calidad para la industria de pinturas (pigmentos, aceites, resinas, aditivos, etc.).

Control de calidad de pinturas, barnices y materiales para revestimiento, a requerimiento de fabricantes o usuarios.

Ensayos de resistencia a agentes corrosivos o de envejecimiento acelerado.

Control de calidad de materiales para señalización vial.

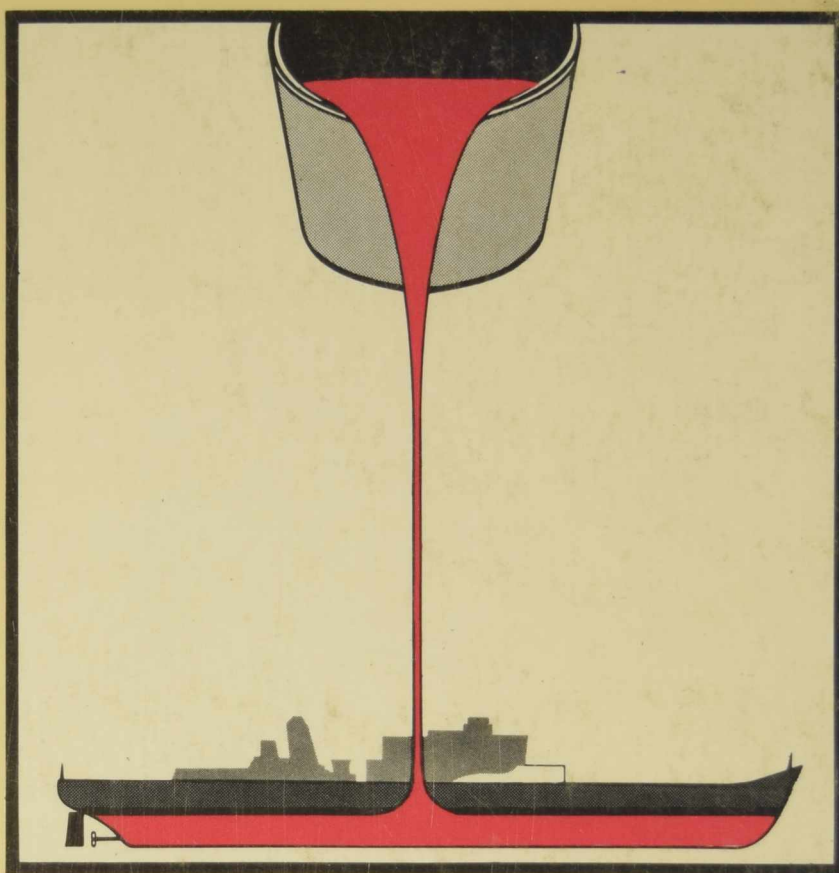
Suministro de documentación a través del servicio de reprografía del Centro.

Análisis de metales, cementos, cales y materiales para edificios, materiales refractarios y arcillas, minerales, etc.

ci de pint

**Centro de Investigación y
Desarrollo en Tecnología
de Pinturas (CIC-CONICET)**

52 entre 121 y 122
1900 La Plata (Argentina)
Teléfonos (021) 3-1141/44
(021) 21-6214
Télex: CESLA 31216 AR
FAX: 54-21-250471



Investigación y Desarrollo de pinturas anticorrosivas, antiincrustantes y productos especiales para protección industrial, en escala de laboratorio y planta piloto; estudios electroquímicos aplicados a problemas de corrosión de materiales y estructuras.

Control de calidad para la industria de pinturas y materiales afines, asesoramientos, peritajes, etc.